

УДК 662.61.747

Майстренко А.Ю. – академик НАН Украины, директор Института угольных энерготехнологий НАН Украины (ИУЭ НАНУ)

Топал А.И. – к.т.н., ст.н.с., (ИУЭ НАНУ)

Крицкий А.В. – м.н.с., ИУЭ НАНУ

Пацков В.П. – к.т.н., ст.н.с., ИУЭ НАНУ

Бесценный И.В. – м.н.с., ИУЭ НАНУ

ВЛИЯНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЗОЛЫ НА ПАРАМЕТРЫ ЖИДКОГО ШЛАКОУДАЛЕНИЯ ДЛЯ УГЛЯ ДОНЕЦКОГО БАССЕЙНА

Проанализировано влияние физико-химических характеристик золы на параметры жидкого шлакоудаления. Рассчитаны по эмпирическим методам (Gauger; Estep, Seltz и сопр.; Ковицкого и сопр.; Majumdar, Banerjee и сопр.) характерные температуры плавкости золы (t_A , t_B , t_C) угля Донецкого бассейна. Рассмотрены методы оценки температуры критической вязкости t_{cv} расплава шлака (Sage-Mellroy,) и истинно жидкого состояния шлака t_0 (Маршак, Рыжиков;), нормального шлакоудаления, а также методы расчета вязкости шлака (Reid, Cohen; Hoy, Roberts, Wilkins; Watt, Fereday) от компонентного состава золы и температуры. Рассмотрено современное состояние исследований по математическому моделированию, химизму и макрокинетике процессов шлакования углей (в т. ч. модели Алехновича).

Ключевые слова: вязкость шлака, температура жидкого шлакоудаления, температура критической вязкости Ключевые слова: вязкость шлака, температура жидкого шлакоудаления, температура критической вязкости.

Введение

Режим жидкого шлакоудаления (ЖШУ) – это режим функционирования топок при факельном сжигании пылевидного угля, когда в ее нижней части поддерживаются температуры, превышающие температуру жидкого состояния золы, и создаются условия для свободного удаления жидкого шлака из котла. В Украине и СНГ ЖШУ применяется на большинстве пылеугольных котлоагрегатов, введенных в эксплуатацию в начале 60-х годов, при сжигании низкорреакционного угля (антрацитов, полуантрацитов, тощих) с низким выходом летучих $V^{daf} < 5 - 18 \%$, а также каменного и бурого угля (канско-ачинского, кузнецкого, донецкого ГСШ) с повышенным содержанием легкоплав-

кой золы ($t_3 = 1150 - 1350$ °С) [1]. Режим ЖШУ позволил снизить интенсивность шлакования зоны активного горения и топки, повысить тепловую нагрузку топочного объема до $3,3 - 6,67$ МВт/м³ и температуру в топке, интенсифицировать процесс горения топлива, а также улучшить эффективность его выгорания. Наличие в топке высокотемпературной ванны расплавленного шлака стабилизировало процесс воспламенения и горения топлива, что важно при сжигании низкорекреационных марок угля [2].

К недостаткам ЖШУ следует отнести: значительный уровень образования токсичных газов (NO_x , SO_x и др.) в зоне высоких температур; необходимость использовать высокостойкие футеровочные покрытия [2]. При сжигании непроектного высокозольного угля, сверхнормативных присосах воздуха через летку топки, плохом состоянии зажигательного пояса топки часто возникает необходимость расхода импортируемого природного газа на поддержание стабильного шлакоудаления. В связи с этим актуальным становится вопрос его снижения, а также исследование основных физико-химических процессов, влияющих на ЖШУ.

Важные факторы, определяющие протекание процессов жидкого шлакоудаления, – физико-химические характеристики золы: **1) условия ее перехода в жидкое состояние с целью дальнейшего удаления из котлоагрегата; 2) свойства жидкого расплавленного шлака: температура плавкости, компонентный состав, вязкость, текучесть золы и т.д.**

Параметры, характеризующие вязкость (текучесть) шлака

Температура жидкоплавкого состояния. На раннем этапе развития топков с жидким шлакоудалением для оценки текучести шлаков предлагалось использовать температуру жидкоплавкого состояния t_c . Однако опыт показал, что она не может служить характеристикой свойств текучести шлаков.

Вязкость шлака. Наиболее полно текучесть шлака характеризуется его вязкостью, являющейся функцией температуры и химического состава золы [4]. Большинство авторов считает, что зависимость вязкости от температуры имеет экспоненциальный характер [2, 4]:

$$\eta = A \exp (E/(RT)), \quad (1)$$

где η – динамическая вязкость, Па·с; E – энергия активации вязкого течения, Дж/моль; T – температура, К; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К). Зависимость (1) наиболее применима при изучении свойств простых одноатомных жидкостей и металлов; для силикатных расплавов, подобных шлакам, она справедлива в узком ин-

тервале малых вязкостей при высоких температурах, когда расплавы являются слабоассоциированными жидкостями.

Влияние химического состояния шлаков на вязкость. В настоящее время наиболее широко применяется теория ионного строения шлаков [5], рассматривающая их как сильные электролиты, состоящие из простых ионов типа Si^{4+} , Al^{3+} , Ca^{2+} и др. Под влиянием электростатических сил притяжения образуются сложные комплексные ионы типа SiO_4^{4-} и $\text{Al}_2\text{O}_3^{3-}$. Роль отдельных катионов в образовании структуры жидких шлаков определяется характером их связи с ионом кислорода. Кремнийкислородные ионы $(\text{SiO}_4)^{4-}$ способны образовывать в расплаве крупные агрегаты типа $(\text{Si}_x\text{O}_y)^{2-}$, размер которых зависит от соотношения концентраций кремния и кислорода. Размер агрегатов и взаимодействие между ними определяет вязкость шлакового расплава. Добавление к расплаву ионов металла (например, оксидов CaO , FeO и т.п.) приводит к разрыву связей $\text{Si} - \text{O} - \text{Me}$; одновременно возрастает соотношение $\text{O}:\text{Si}$. В результате происходит раздробление крупных агрегатов на более мелкие, снижение вязкости и энергии активации вязкого течения E_η (рис. 1). Подобный взгляд на структуру шлаковых расплавов раскрывает механизм вязкого течения и связь вязкости с химическим составом шлаков [6].

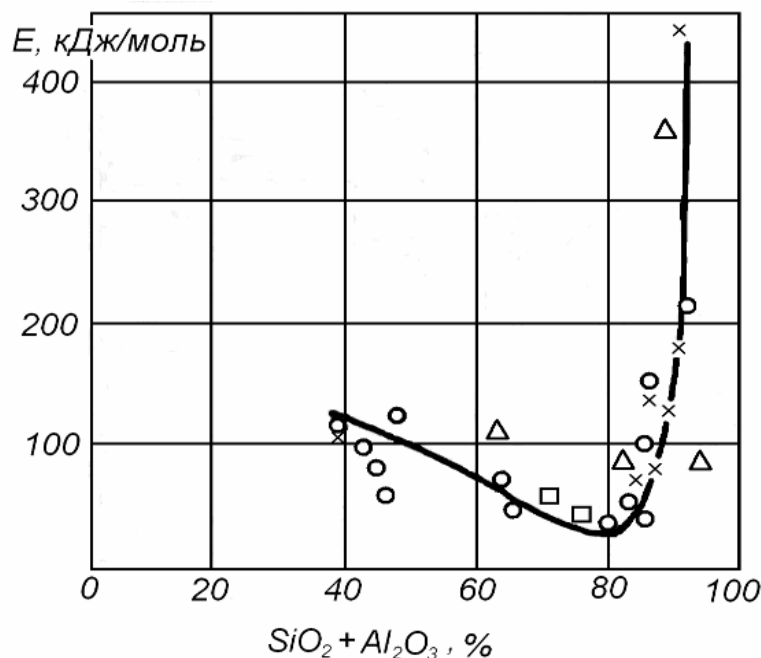


Рис. 1. Изменение энергии активации вязкого течения в зависимости от содержания $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ [2]

Из рис. 1 видно, что при содержаниях $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 \geq 80 - 85\%$ вязкость шлаков резко возрастает, что в практических условиях может привести к зашлаковке летки котла.

Параметрические показатели вязкости зольно-угольных шлаков.
По мере постепенного охлаждения шлака из полностью жидкого состояния логарифм вязкости будет практически линейно возрастать с понижением температуры. Но при некоторой температуре вязкость отстает от этой аппроксимирующей линии и имеет тенденцию к более быстрому возрастанию с уменьшением температуры (рис. 2). При этом график зависимости $\ln(\eta)=f(t)$ будет иметь точку перегиба. Температура, соответствующая этой точке, – температура критической вязкости t_{cv} , при которой твердая фаза начинает выкристаллизовываться, образуя гетерофазную систему.

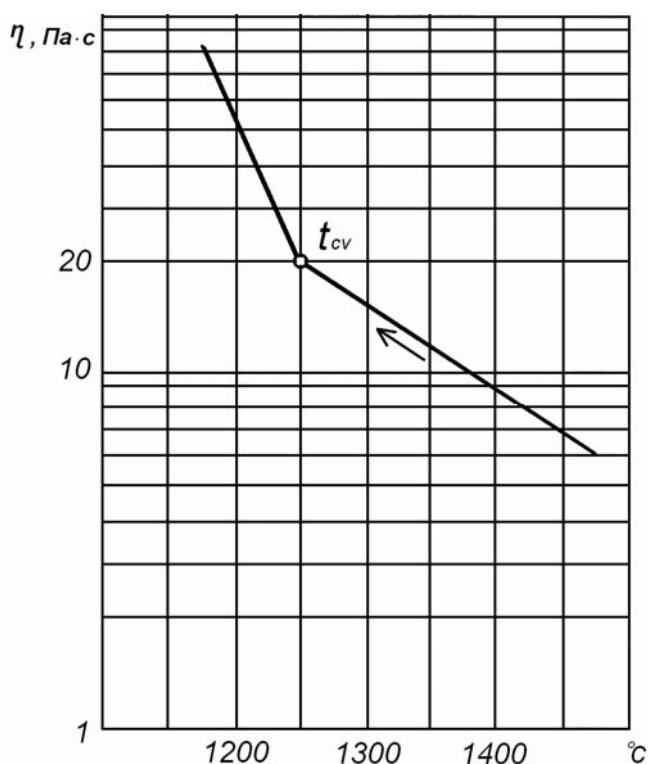


Рис. 2. Точки значений критической вязкости t_{cv} [2]

При содержании железа в угле около 20 % показатель t_{cv} зольно-угольных шлаков может быть оценен по методу Сейджа-Маклроя (Sage-McIlroy) (табл. 1):

$$t_{cv} (^{\circ}C) = \left[(t_{HT} + 200) - 32 \right] \cdot \frac{5}{9}, \quad (2)$$

где t_{HT} – температура полусферического состояния образца золы, $^{\circ}F$ (t_B – в ГОСТ 2057-94) [3, 4].

Таблица 1

Результаты оценивания типовых характеристик жидкого шлакоудаления

Характеристика	Шахта					
	Дзержинского		Фрунзе		Володарского	
1	2		3		4	
Марка, класс	АРШ		АРШ		АРШ	
A^d , %	24,8		28,1		18,6	
S_t^d , %	3,6		2,7		1,4	
Химический состав золы на безсульфатную массу, %						
SiO_2	43,3		55,1		68,7	
Al_2O_2	14,3		16,8		13,3	
Fe_2O_3	32,6		21		11,8	
CaO	4,3		2,4		1,6	
MgO	1,7		0,3		1,6	
K_2O	2,1		2,9		2,4	
Na_2O	1,1		0,9		0,6	
TiO_2	0,6		0,6		Следы	
Характерные температуры плавкости золы, °С						
t_A (температура деформации)	справочное	метод Гаугера		справочное	метод Гаугера	
	1070	1085		1090	1140	
t_B (температура полусферы)	справочное	метод Маюндара	метод Ковицкого	справочное	метод Маюндара	метод Ковицкого
	1080	1130	1158*	1130	1280	1221
t_C (температура жидкоплавкого состояния или растекания)	справочное	метод Ковицкого		справочное	метод Ковицкого	
	1095	1212		1190	1286	
					1300	1405

Продолжение табл. 1

1	2				3				4			
Параметры истинно жидкого состояния t_0 и $\eta_A(t_0)$ – справочные значения												
$t_0, ^\circ\text{C}$	1175				1190				1300			
$\eta_A(t_0), \text{Па}\cdot\text{с}$	35				-				-			
Расчетные температуры t_0 и критической вязкости, $t_{cv}, ^\circ\text{C}$	метод Сейджа		метод Маршака		метод Сейджа		метод Маршака		метод Сейджа		метод Маршака	
	1191	1290	1241	1327	1356	1413						
Параметры начала нормального шлакоудаления												
$t_{н.жшу}, ^\circ\text{C}$	справочное		метод Ко-вицкого		справочное		метод Ко-вицкого		справочное		метод Ко-вицкого	
	1250		1342		1430		1512		1500		1844*	
$\eta_A(t_{н.жшу}), \text{Па}\cdot\text{с}$	справочное	метод Рида	метод Хоя	метод Вагга	справочное	метод Рида	метод Хоя	метод Вагга	справочное	метод Рида	метод Хоя	метод Вагга
	20	6,5	13*	8,1*	20	18	15*	12*	20	40	51*	34*
Температура шлакоудаления $t_{25}, ^\circ\text{C}$ (метод Сейджа)	1210				1332				1482			
Температура начала шлакования, $^\circ\text{C}$ (метод Алехновича)	819				943				1026			

Примечание: * – приведенные значения не могут считаться адекватными, так как получены расчетом, не удовлетворяющим условию попадания в область применения формулы в той или иной методике.

Для оценочных расчетов температур критической вязкости и других параметров шлакоудаления выбран уголь марки АРШ, добываемый на шахтах им. Ф.Э. Дзержинского и М.В. Фрунзе объединения Ровенькиантрацит и им. А.Я. Володарского объединения Свердловск-уголь (Луганская обл., Украина). Результаты оценки температур t_{cv} данного угля приведены в табл. 1.

Расчетные методы определения характерных температур плавкости золы и вязкости шлака

В отечественной практике в качестве характеристики текучести шлаков используют температуру t_0 перехода расплава из истинно жидкого в структурированное состояние. Способ определения t_0 несколько отличается от определения t_{cv} .

В методе *Маршака и Рыжакова* температура истинно жидкого состояния t_0 (сходная с t_{cv}) находится из выражения:

$$t_0 (^\circ C) = 0,75t_2 + 480, \quad (4)$$

где t_2 – температура размягчения золы (по стандарту СЭВ 750-88) или полусферы t_B по ГОСТ 2057-94, $^\circ C$. Результаты оценивания по формуле (4) приведены в табл. 1.

Согласно *методу Риды и Коена (Reid, Cohen)* вязкость шлаков угля в полностью жидком состоянии может быть оценена по номограмме, приведенной на рис. 3.

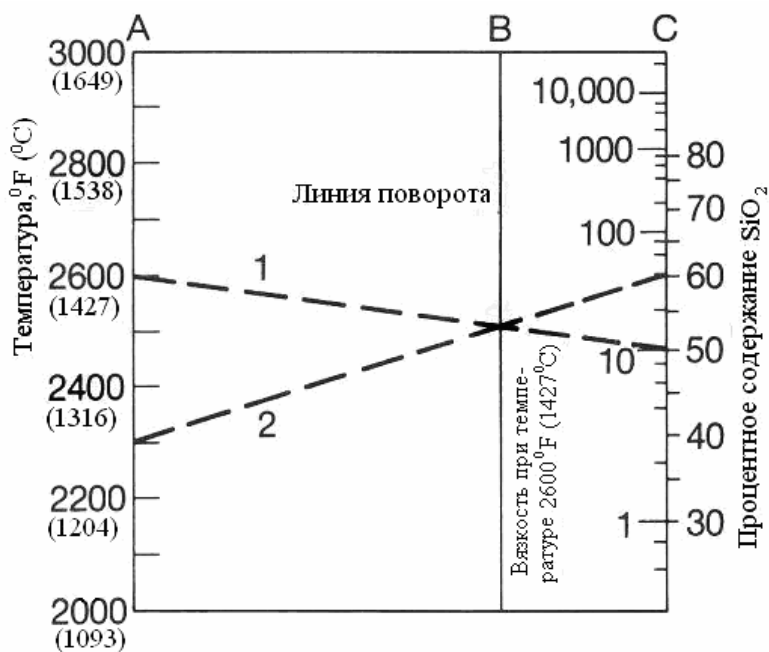


Рис. 3. Номограмма вязкости зольно-угольного шлака [2]

Шкала C на номограмме показывает прямую зависимость между вязкостью при температуре 1427 $^\circ C$ (2600 $^\circ F$) и параметром:

$$SP = \frac{100SiO_2}{SiO_2 + Equiv.Fe_2O_3 + CaO + MgO}, \quad (4)$$

где SiO_2 , CaO , MgO – текущее содержание компонентов в золе; $\text{Equiv. Fe}_2\text{O}_3$ – равновесное содержание Fe_2O_3 . Вязкость находят, соединяя точку по шкале А при 1427°C (2600°F) с рассчитанным по (4) значением SP по шкале С, ставят точку поворота на пересечении со шкалой В, чертят линию через эту точку и желательное значение температуры по шкале А, и на пересечении этой линии со шкалой С находят нужное значение вязкости. Результаты оценивания вязкости золоугольных шлаков АРШ приведены в табл. 2.

Данный метод довольно громоздкий, номограмма чувствительна даже к малым изменениям температуры и поэтому проведение на его основе оценочных расчетов является, на наш взгляд, нецелесообразным.

Таблица 2

Вязкость золы угля АРШ при температурах нормального шлакоудаления

Шахта	Вязкость, Па·с		
	Метод Риды-Коена	Метод Хоя, Робертса, Уилкинса	Метод Ватта-Фарадея
им. Дзержинского	6,5	12,9*	8,1*
им. Фрунзе	18,0	14,0*	11,7*
им. Володарского	40	51,3*	33,9*

Примечание: * – приведенные значения не могут считаться адекватными, так как получены расчетом, не удовлетворяющим условию попадания в область применения формулы в той или иной методике.

В методе Хоя, Робертса и Уилкинса (Hoy, Roberts, Wilkins) вязкость шлака в полностью жидком состоянии оценивается на основе выражения:

$$\log_{10} \eta = 4,468 \cdot (SP/100)^2 + 1,265 \cdot (10^4 / T) - 7,44 \quad (5)$$

где η – вязкость шлака, пуаз; SP – параметр, определяемый по формуле (4), T – температура, К. Формула (5) применяется для таких значений компонентов золы: $\text{SiO}_2 = 31 - 59\%$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 19 - 37\%$; $\text{Equiv. Fe}_2\text{O}_3 = 0 - 38\%$; $\text{CaO} = 1 - 37\%$; $\text{MgO} = 1 - 12\%$; $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} = 1 - 6\%$; $SP = 45 - 75\%$; $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,2 - 2,3$. Результаты оценочных расчетов для условий, упомянутых выше, приведены в табл. 2.

В методе Ватта и Фарадея (Watt, Fereday) вязкость шлака в полностью жидком состоянии оценивается по формуле:

$$\log_{10} \eta = (10^7 \cdot M / (t - 150)^2) + C, \quad (6)$$

$$M = 0,00835 \text{SiO}_2 + 0,00601 \text{Al}_2\text{O}_3 - 0,109,$$

$$C = 0,0415 \text{SiO}_2 + 0,0192 \text{Al}_2\text{O}_3 + 0,0276 \text{Equiv. Fe}_2\text{O}_3 + 0,016 \text{CaO} - 3,92;$$

где M и C – эмпирические параметры; η – вязкость, пуаз; t – температура, °C. Метод рекомендуется для следующих диапазонов параметров: $\text{SiO}_2 = 29 - 56 \%$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 15 - 31 \%$; $\text{Eqiv. Fe}_2\text{O}_3 = 2 - 28 \%$; $\text{CaO} = 2 - 27 \%$; $\text{MgO} = 1 - 8 \%$; $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} = 1,5 - 5 \%$; $SP = 40 - 81 \%$; $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,4 - 2,4$. Результаты оценочных расчетов для условий, упомянутых выше, приведены в табл. 2.

В двух предыдущих методах результаты не являются легитимными и приведены лишь для наглядности, так как химический состав их золы выходит за пределы применения формулы.

Анализируя все приведенные методы расчета вязкости шлаков в жидкой фазе, можно сделать вывод, что все полученные результаты существенно различаются со справочным значением 20 Па·с и между собой. Поэтому пока тяжело судить о правомерности вышеприведенных методов. К тому же они не пригодны для оценки вязкости шлаков углей всех трех шахт, взятых для примера, из-за низкого содержания в их золе Al_2O_3 , выходящего за пределы существования формул.

Температура деформации золы. Метод Гаугера (Gauger). Этот метод используется для оценки температуры деформации золы в восстановительной атмосфере при соблюдении экспериментальных условий стандарта ASTM D1857-87. Метод основан на применении графических зависимостей температуры деформации без учета оксида железа в зависимости от параметров (рис. 4):

$$\%S = S \cdot 100 / (S + A + T);$$

$$\%A = A \cdot 100 / (S + A + T);$$

$$\%T = T \cdot 100 / (S + A + T),$$

где $S = \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5$; $A = \text{Al}_2\text{O}_3$;

$T = \text{CaO} + 0,7 \text{MgO} + 2,25 \text{Na}_2\text{O} + 1,5 \text{K}_2\text{O}$,

и последующего уточнения влияния $I = \text{Fe}_2\text{O}_3$ по зависимостям (рис. 5), где $\%I = I \cdot 100 / (I + S + A + T)$.

По методу Гаугера была проведена оценка температуры деформации золы для условий, упомянутых выше. Результаты приведены в табл. 1.

Метод Эстена, Зельца, Бункера, Стриклера и Осборна (Estep, Seltz, Bunker, Strickler, Osborn) предусматривает экспериментальные условия Стандарта ASTM D1857-87 и используется для оценивания температуры полусферы золы углей и искусственных зольных смесей в восстановительной среде. Если угольная зола состоит из таких компонентов, как SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 и CaO , то эту температуру определяют из диаграмм зависимостей по сумме $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ при различном содержании кальция (рис. 6).

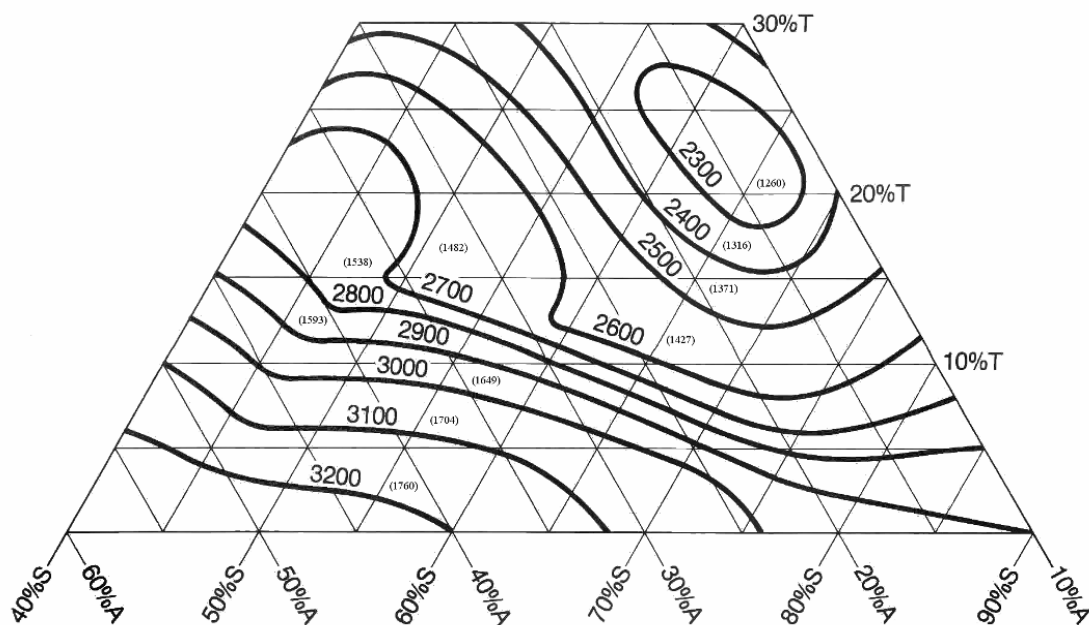


Рис. 4. Температура деформации зольного шлака, свободного от оксида железа, °F (°C)

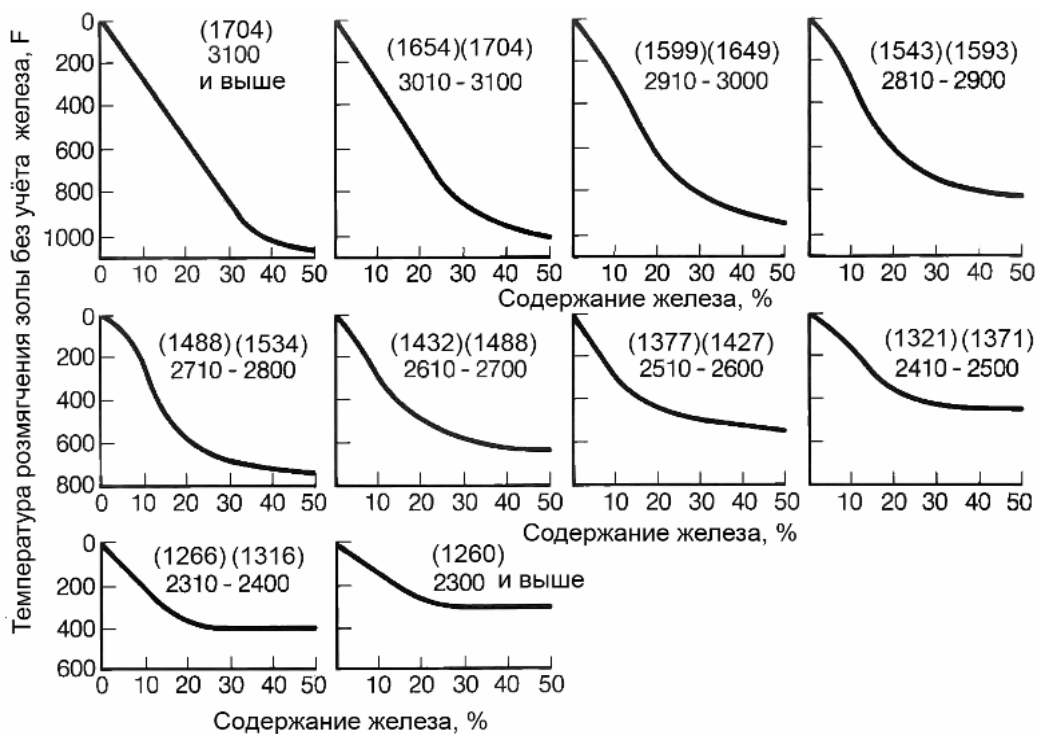


Рис. 5. Снижение температуры деформации вследствие влияния оксида железа (температура в F, (°C)) [4]

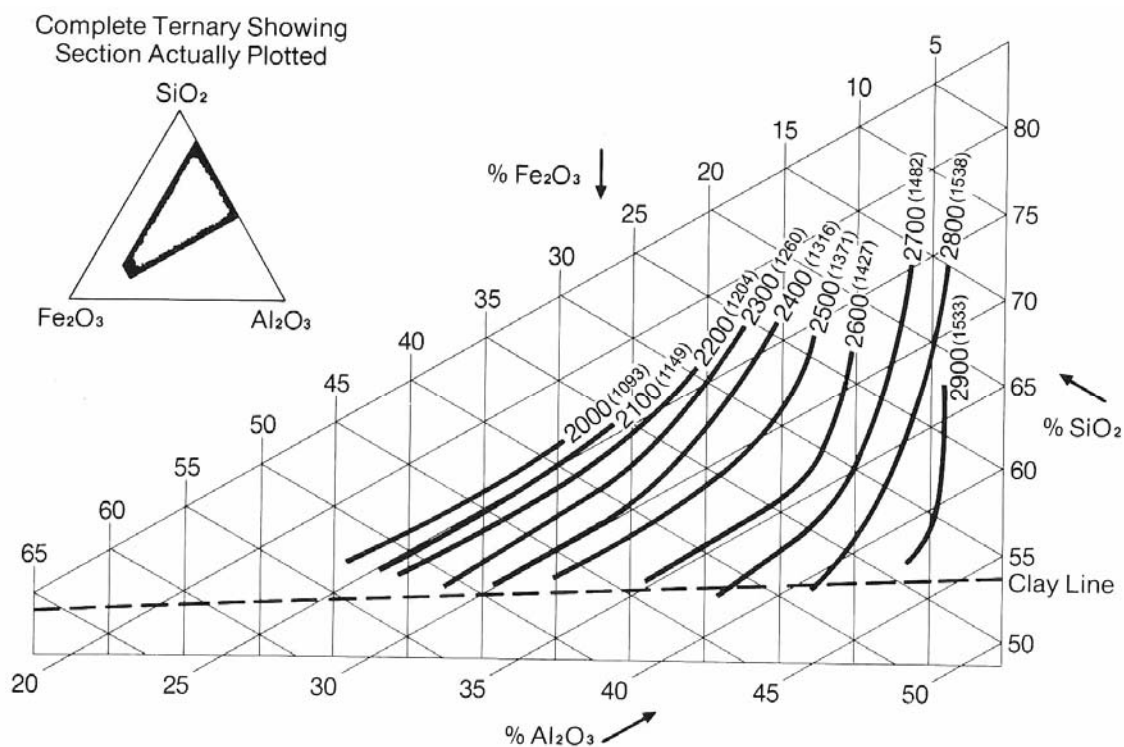


Рис. 6 (а). Температура полусферы образца золы для содержания $\text{CaO} = 0 - 2,5\%$ (температура в F, $^{\circ}\text{C}$)

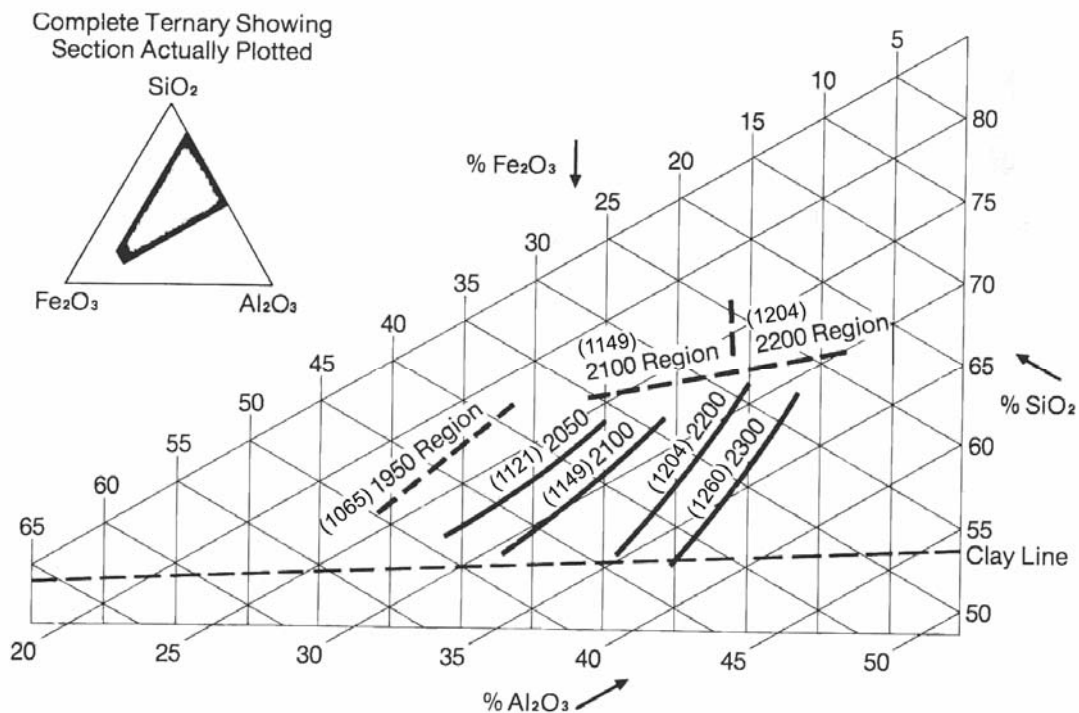


Рис. 6 (б). Температура полусферы образца золы для содержания $\text{CaO} = 7,6 - 8,5\%$ (температура в F, $^{\circ}\text{C}$)

Для золы с содержанием CaO более 8,5 % диаграмма представляет собой вертикальные плоскости, на противоположных осях которых приведены значения концентраций CaO и Fe₂O₃ при постоянном соотношении SiO₂/Al₂O₃.

Для золы со значительным содержанием MgO или Na₂O применяются следующие поправки:

1. Эффект от наличия MgO такой же, как и для 10 % большего количества CaO, а, следовательно, влияние CaO+MgO может рассматриваться совокупно.

2. Наличие Na₂O может быть уточнено уменьшением оценки температуры полусферы на 10 °C (50 °F) на каждый процент Na₂O исходя из

$$\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{Na}_2\text{O} = 100 \text{ \%}.$$

Метод затруднителен для оценок температуры полусферы золы углей Донецкого бассейна вследствие выхода за область диаграммы некоторых компонентов золы (преимущественно Al₂O₃ и SiO₂).

Метод Ковицкого, Карагодина и Мартынова. Метод предусматривает экспериментальные условия стандарта ГОСТ 2057-94 и используется для оценки температуры полусферы золы (t_B) и температуры растекания (t_C) в восстановительной среде (в °C):

$$t_B = 1094 + 42,5 K_{fu}; \quad (7)$$

$$t_C = 1139 + 48,6 K_{fu}, \quad (8)$$

где

$$K_{fu} = (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) / (\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO}).$$

Соотношение (7) справедливо при K_{fu} : $1,8 \leq K_{fu} \leq 9,9$, (8) – $1,8 \leq K_{fu} \leq 7,5$.

Результаты оценки температур t_B и t_C для углей Донецкого бассейна, упомянутых выше, приведены в табл. 1.

Метод Маюмдара, Банери и Лахери (Majumdar, Banerjee, Lahiri) предусматривает экспериментальные условия Британского Стандарта и используется для оценки температуры полусферы в восстановительной среде для образца золы индийского угля. Он основывается на анализе графической зависимости температуры от параметра:

$$R_m = (3,3 \text{ SiO}_2 + 1,96 \text{ Al}_2\text{O}_3) / (2,5 \text{ Fe}_2\text{O}_3 + 3,57 \text{ CaO} + 5,0 \text{ MgO} + 3,22 \text{ Na}_2\text{O} + 3,22 \text{ K}_2\text{O}) \quad (\text{рис. 7}).$$

Метод был протестирован независимо [4] на 75 видах золы американских углей. Расхождение между расчетными и соответствующими измеренными значениями находилось в пределах ± 29 °C (± 84 °F).

Результаты оценки температуры полусферы образца золы угля АШ для шахт, упомянутых выше, можно найти в табл. 1.

Данный метод разработан для молекулярного содержания компонентов золы, а не для массового. Однако независимые тесты показывают, что несоответствие расчетных и измеренных значений намного меньше при использовании массовых содержаний.

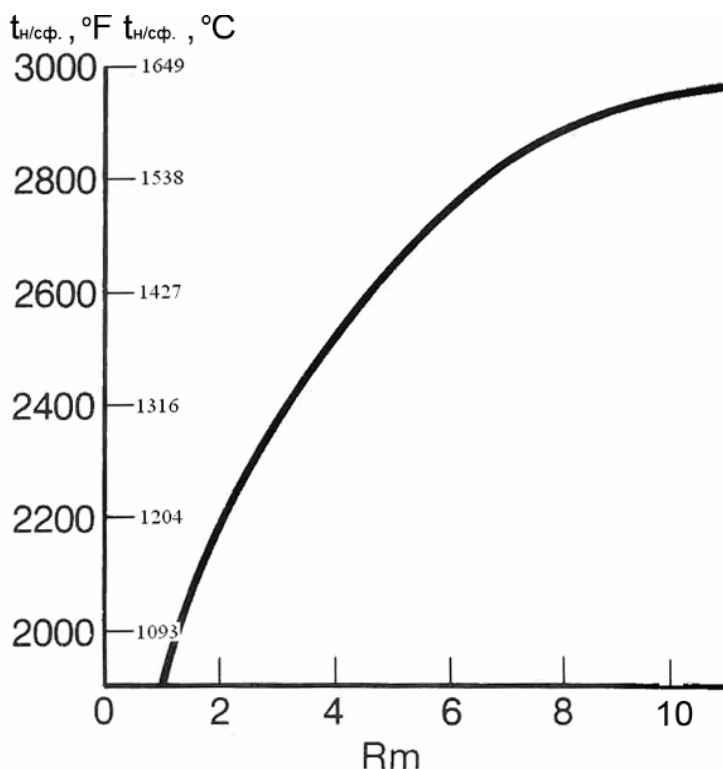


Рис. 7. Температура полусферы образца золы в зависимости от R_m

Температура течения шлака – это температура, при которой шлак имеет достаточную текучесть, обеспечивающую ему свободное течение. Нормальные температуры течения соответствуют вязкости ~ 8 Па·с, то есть имеют соответствующее значение t_8 . Оно используется для прогнозирования условий удаления шлака в топках с жидким шлакоудалением, а также для оценки максимальной стационарной толщины отложений на поверхностях топочной камеры.

Для оценки вязкости шлака в полностью жидкой фазе, можно воспользоваться температурой критической вязкости.

Причем при $t_8 > t_{cv}$, $t_{теч} = t_8$, при $t_8 < t_{cv}$, $t_{теч} = t_{cv}$, где $t_{теч}$ – температура течения.

Эмпирические зависимости между температурами течения шлака и температурой жидкоплавкого состояния золы FT (°F), определяемой по ASTM, для зольно-угольных шлаков с содержанием железа $\sim 10\%$ имеют вид [4]:

$$t_{теч} (^{\circ}\text{C}) = [1,2 \cdot (FT - 470) - 32] \cdot (5/9). \quad (10)$$

Температура нормального жидкого шлакоудаления (ЖШУ)

$t_{н.жшү}$ – это рекомендованная температура, поддержание которой обеспечивает наилучшие условия жидкого шлакоудаления через летки топочных камер котлов с ЖШУ. Ее верхняя граница обычно соответствует вязкости шлака на уровне 25 Па·с. Для зольно-угольных шлаков температура нормального ЖШУ $t_{н.жшү}$ может быть рассчитана по ранее описанным методикам для $\eta = 25$ Па·с, исходя из известного химического состава золы. Эта температура также может быть оценена по графическому методу, описанному ниже.

Обычно для топок с жидким шлакоудалением t_{25} не превышает 1427 °С (2600 °F). Для топок с твердым шлакоудалением рекомендуется принимать более высокие значение t_{25} из условий наиболее простого удаления отложений с топочных экранов (обдувкой).

Для оценки вязкости шлака в полностью жидкой фазе, используется истинная температура критической вязкости t_{cv} . Если $t_{25} > t_{cv}$, то температура нормального шлакоудаления $t_{н.жшү} = t_{25}$, а при $t_{25} < t_{cv}$ принимается $t_{н.жшү} = t_{cv}$.

Метод Сейджа и Маклроя основан на зависимости t_{25} от параметра $P = (Fe_2O_3 + CaO + MgO + Na_2O + K_2O) / (SiO_2 + Al_2O_3 + TiO_2)$ и может быть применен для золы каменного угля и лигнитов при кислотном содержании более 60 %. Результаты оценки по данному методу для условий, упомянутых выше, приведены в табл. 1.

Следуя установившейся практике в странах СНГ, температура нормального жидкого шлакоудаления $t_{н.жшү}$ определяется как рекомендованная температура для наиболее легкого удаления шлака при его вязкости 20 Па·с. Значение t_{20} для $\eta = 20$ Па·с могут быть определены по вышеприведенным методам, а также следующим образом.

Если оценивается вязкость шлака в полностью жидкой фазе, должна быть известна истинная температура кристаллизации. При этом, если $t_{20} > t_{cv}$, то $t_{н.жшү} = t_{20}$ и при $t_{20} < t_{cv}$, то $t_{н.жшү} = t_{cv}$.

По методу, разработанному Ковицким, Карагодиным, Мартыновым [4] значение t_{20} для шлаков российского угля может быть оценено по выражению:

$$t_{20}(^{\circ}C) = 1085 + 314K_v,$$

где $K_v = (SiO_2 + P_2O_5) / (Al_2O_3 + Fe_2O_3 + CaO + MgO)$.

Этот метод применим для таких условий: $K_v = 0,42 \dots 2,03$; $SiO_2 = 20,9 \dots 63,1$ %; $Al_2O_3 = 14,1 \dots 29,0$ %; $Fe_2O_3 = 3,2 \dots 36,3$ %; $CaO = 1,2 \dots 27,3$ %; $MgO = 0,8 \dots 7,6$ %; $P_2O_5 = 0,1 \dots 2,9$ %.

Результаты оценки t_{20} по указанному методу для условий, упомянутых выше, приведены в табл. 1.

Сравнивая полученные значения со справочными, можно сделать вывод, что метод дает завышенные значения с запасом до 10 %, но в целом метод может быть применен для расчетов.

Методы моделирования процессов шлакования

Механизмы золо-угольных отложений. Летучая зола при пылеугольном сжигании представляет собой совокупность частиц, отличающихся по размерам, составу, агрегатному состоянию и другим признакам. При этом маловероятно, чтобы заметное количество этих частиц имело состав, соответствующий среднему (валовому). Процесс формирования отложений – это взаимодействие разнообразных частиц с ранее образовавшейся неоднородной поверхностью отложений. Роль каждой из частиц изменяется по ходу факела и в разных температурных зонах образуются отложения, различающиеся по темпу формирования, составу и свойствам.

Для топочных экранов в зоне шлакования основные процессы сводятся к транспорту частиц под воздействием инерционных сил и турбулентной диффузии, их закреплению путем налипания, которое зависит от деформации частиц и их липких свойств. Частица закрепляется, если остаточная энергия упругой деформации меньше энергии адгезии между поверхностью и деформируемой частицей или более гарантированно при условии полного преобразования кинетической энергии в вязкую деформацию [6, 7].

Следующие два типа отложений наблюдаются в большинстве случаев [4]. Первичные отложения являются результатом затвердевания мелких фракций (меньше 30 мкм) летучей золы. Этот тип первичных отложений имеет крошащуюся структуру и не обеспечивает сильной адгезионной связи.

Первичные отложения являются результатом избирательного покрытия реагирующими компонентами золы (железо, кальций, щелочи) [8, 9]. Эти компоненты могут быть представлены в отложениях высокими концентрациями оксидов и/или сернистых соединений [9], являющимися тугоплавкими эвтектическими смесями. Этот тип первичных отложений более плотный по структуре и имеет более прочные адгезионные связи свойств первичного слоя, которая обеспечивает связь между жесткими вторичными отложениями и трение, существенно влияет на упрощение удаления отложений при помощи обдувки.

Во время процесса осаждения имеется еще переходное состояние, когда классические вторичные отложения начинают прилипать к первичному слою. Эти вторичные отложения с течением времени и с ростом температуры упрочняются.

Анализ по балансу энергии требует применения показателей и признанных методов расчета, которых в зависимости от состава

частиц и температуры, пока нет и в математическом моделировании процессов шлакования они, по-видимому, не используются. Математическое моделирование шлакования пока не получило развития, а созданные единичные модели ограничиваются анализом движения и температурного состояния частиц [6, 10 – 12]. При этом принимается одинаковый состав всех частиц и их закрепление в отложениях при достижении критических условий по температуре и вязкости [6, 10].

В комплексе субмоделей и программ, составляющих математическую модель шлакования, одной из основных является субмодель закрепления частиц и роста шлаковых отложений. Ключевые вопросы в ней – выбор схемы процесса (определяющих параметров и граничных условий) и расчет необходимых параметров по сведениям о составе и температуре частиц.

Среди доступных наиболее приемлемым показателем для характеристики процессов шлакования признается вязкость [6]. Методы расчета этого важного параметра проанализированы в [13], условия налипания частиц на стенки – в [6]. Значение вязкости, при которой частица закрепляется на поверхности, измерены в диапазоне $\eta = 10^4 - 10^5$ Па·с для стекловидных частиц до $\eta = 10^9$ Па·с при относительно больших временах контакта [6]. В качестве критической вязкости предлагается значение $\eta_{\text{ref}} = 10^5$ Па·с для условий налипания при ударе силикатных стекловидных частиц с присутствием железа в трехвалентной форме [6]. Условия закрепления частиц определяются выражениями [6]:

$$\eta_i \leq \eta_{\text{ref}}, \quad (11)$$

$$\eta_i \leq \eta_{\text{ref}}, w_i \leq w_{\text{кр}}, \quad (12)$$

где η_i – вязкость i -й частицы; w_i – ее скорость на фиксированном расстоянии на поверхности; $w_{\text{кр}}$ – критическая скорость, ниже которой частица не преодолевает пограничный слой и не прилипает.

В [6] выбор значения $\eta_{\text{ref}} = 10^5$ Па·с обоснованного американскими исследователями как граничного по условиям налипания, в качестве матричного $\eta_{\text{мат}}$ (вязкости, при которой происходит закрепление нелипкой частицы на поверхности и липкой частицы), считается ошибочной. Предлагается новая схема закрепления частичек золы в отложениях, согласно которой закрепление частиц происходит при условии, что обобщающая вязкость частицы $\eta_{\text{част}}$ и поверхности отложений $\eta_{\text{п}}$ не превышает определенного значения η_z , и это значение равно вязкости налипания в адиабатических условиях (равная температура частицы и поверхности). Анализируя различные формы расчетной зависимости, обобщающие данные по вязкости частицы и слоя отложе-

ний, наилучшее согласование было получено при использовании зависимости [6]:

$$\ln(\eta_{\Sigma}) = [\ln(\eta_{\text{чacm}}) \ln(\eta_{\Pi})]^{0,5} \quad (13)$$

Приемлемые результаты получены также при форме уравнения [6]:

$$\ln(\eta_{\Sigma}) = 2 \left[\frac{1}{\ln(\eta_{\text{чacm}})} + \frac{1}{\ln(\eta_{\Pi})} \right]^{-1} = \frac{2 \ln(\eta_{\text{чacm}}) \ln(\eta_{\Pi})}{\ln(\eta_{\text{чacm}}) + \ln(\eta_{\Pi})}. \quad (14)$$

Температура начала шлакования. Переход от первичных отложений ко вторичным учитывается температурой газа на поверхности отложений. Температура, при которой на поверхности начинают образовываться вторичные отложения, рассматривается как температура начала шлакования t_{is} . Методы ее оценивания рассматриваются ниже.

Согласно *методу Алехновича, Богомолова, Ковицкого и Иванова* t_{is} может быть определена по химическому составу золы (в весовых долях):

$$t_{\text{is}} (\text{°C}) = 1025 + 3,57 (18 - K), \quad (15)$$

где

$$K = (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})^2 + 0,048 (\text{CaO} + \text{Fe}_2\text{O}_3)^2.$$

Значения температур начала шлакования угля АРШ, оцененных по формуле (15), приведены в табл. 1

В *методе Дика и Сикоры* в результате экспериментальных исследований угольно-зольных отложений канско-ачинских углей установлено, что температура начала шлакования соответствует примерно 950 °С и не зависит строго от локальной скорости газа.

Вязкость золо-угольных шлаков в твердой фазе. Температура, при которой движение шлака заканчивается, рассматривается как температура замерзания t_{fr} – точка затвердевания шлака. Известен лишь один метод оценки данной температуры – метод Рида и Коена [4] – графическая экспериментальная зависимость логарифма вязкости от температуры, точки перегиба на которой соответствуют характерным режимам шлакования – полностью жидкой фазе, частично жидкой фазе и твердой фазе.

Выводы

На основании анализа методов определения характеристик угольных шлаков и золы можно сделать следующие выводы:

1. Пригодность данного топлива для его сжигания в топках с жидким шлакоудалением определяется физико-химическими свойствами золы и шлаков при высоких температурах. Механизмы образо-

вания шлаковых отложений и течения шлаков на стенках энергетических установок пока мало изучены.

2. Исходными параметрами, которые могут быть использованы для предварительной оценки шлакоудаления по стандартным методам, являются температуры деформации золы t_A , полусферического состояния образца золы t_B , жидкоплавкого состояния t_C .

3. Для расчета температуры t_A наиболее приемлем метод Гаугера. Определение температуры t_B по методу Маюмдара, Банери и Лахири дает значительные расхождения со справочными значениями данной характеристики.

4. Рассмотренные методы оценки температуры критической вязкости (кристаллизации) не позволяют выбрать ни один из них в качестве достоверного.

5. Рассмотренные методы расчета вязкости в жидкой фазе являются лишь оценками. Их применение при анализе характеристик шлакования углей Донецкого бассейна ограничено из-за низкого содержания в их золе Al_2O_3 , что выходит за пределы применимости формул.

6. Эмпирический метод Ковицкого, Карагодина и Мартынова дает завышенные оценки температур нормального шлакоудаления с запасом до 10 %, но в целом может быть применен для расчетов.

7. Между компонентами шлаков угольной золы возможен целый ряд достаточно сложных топохимических реакций, что может существенным образом сказываться на составе шлака. Однако механизмы и макрокинетика данных реакций пока практически остаются неизученными.

8. Необходимы дальнейшие системные исследования по созданию физически обоснованных математических моделей, алгоритмов и программ для анализа механизмов шлаковых отложений, процессов переноса массы, импульса и энергии при течении шлаков на стенках парогазовых энергетических установок, оценки условий нормального шлакоудаления. Решение данных проблем пока находится на начальной стадии.

9. Для экспериментального определения вязкости золоугольных шлаков в Институте угольных энерготехнологий создан высокотемпературный вискозиметр, обеспечивающий измерение вязкости до температур 1600 °С (авторы Примак А.В., Макаруч В.Н.). Проведена апробация методики. Установка находится на этапе отладки.

Список литературы

1. Резников М. И. Котельные установки электростанций / М. И. Резников, Ю. М. Липов – М. : Энергоатомиздат, 1987. – 288 с.
2. Залкинд И.А. Зола и шлаки в котельных топках / И. А. Залкинд, В. С. Вдовкин, Э. Л. Дик. – М. : Энергоатомиздат, 1991. – 184 с.
3. Энергетическое топливо СССР (ископаемые угли, горючие сланцы, торф, мазут и горючий природный газ): справочник / В. С. Вдовченко, М. И. Мартынова, Н. В. Новицкий, Г. Д. Юшина. – М. : Энергоатомиздат, 1991. – 184 с.
4. Combustion fossil power. A Reference Book on Fuel Burning and Steam Generation / Editor Joseph G. Singe. – Fourth Edition, Combustion Engineering, inc. 1000 Prospect Hill Road Windsor, Connecticut 06095. – 1991.
5. Мюллер Р. В. Природа энергии активации и экспериментальные данные текучести стеклообразующих веществ / Р. В. Мюллер // Журнал прикладной химии. – 1945. – Т. III. – С. 72–78.
6. Алехнович А. Н. Уточнение расчетной схемы закрепления частиц и роста шлаковых отложений / А. Н. Алехнович // Теплоэнергетика. – 2008. – № 9. – С. 24–28.
7. Zlogar A. Shedding of ash deposits / Zlogar A., Freunden F., Jensen A.A., Clabroge P. // Progress in Energy and Combustion Science. – 2009. – Vol. 35, № 1. – P. 31–58.
8. Рябов Г. А. Особенности процессов сжигания биотоплив в котлах с кипящим слоем / Г. А. Рябов, Э. П. Дик, А. И. Соболева, Т. Е. Соловьева // Теплоэнергетика. – 2005. – № 9. – С. 54–60.
9. Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений: уч. пособие для вузов по специальности: Химическая технология неметаллических и силикатных соединений / В. С. Горшков, В. Г. Соболев, Н. Ф. Федоров. – М. : Высшая школа, 1988. – 400 с.
10. Чернецкий М. Ю. Шлакование поверхностей нагрева в котле / М. Ю. Чернецкий, А. А. Дектерев // Достижения и перспективы развития энергетики Сибири : IV научно-практическая конференция, 2005 г., Красноярск : сб. докл. – Красноярск, 2005. – С. 387–395.
11. Пацков В. П. Приближенная математическая модель процесса шлакования на стенках парогазовых энергетических установок / В. П. Пацков, И. В. Кульчицкий // Использование методов математического моделирования в котельной технике : международная научно-практическая конференция, 23–25.09.1996 г., Красноярск : тез. докл. – Красноярск : СибВТИ. – С. 52–55.
12. Пацков В. П. Уточненная математическая модель процесса шлакования на стенках парогазовых энергетических установок / В. П. Пацков, А. В. Крицкий // Энергоэффективность – 2008 : между-

народная научно-практическая конференция, Киев, 6–8.10.2008 г. – К., 2008. – С. 90–92.

13. Алехнович А. Н. Анализ погрешности зарубежных методов расчета вязкости расплава по сведениям о его химическом составе применительно к отечественному банку данных по углям с кислым составом золы // Минеральная часть топлив, шлакование, загрязнение и очистка котлов: IV научно-практическая конференция, 4–7.06 2007 г., Челябинск. Т. II. – Челябинск: ЧТЛ ИПФЭ и ПК. – С. 76–83.

Рукопись поступила 14.10.2009 г.