

转炉煤气全干法显热回收工艺中余热锅炉积灰特性研究

倪文翔^{1,2}, 赵京², 李博², 魏小林², 吴东垠¹, 刘迪¹, 王强³

(¹西安交通大学能源与动力工程学院, 陕西 西安 710049; ²中国科学院力学研究所高温气体动力学国家重点实验室, 北京 100190; ³内蒙古包钢钢联股份有限公司, 内蒙古 包头 014010)

摘要: 转炉煤气全干法工艺能够将转炉煤气经气化冷却烟道后显热资源进一步深度回收, 然而, 转炉煤气的多尘性引起余热锅炉积灰的问题正严重影响系统的长期稳定运行。基于一台 100 t 转炉实际运行过程锅炉的积灰情况, 首先采用分子筛和颗粒物采集器 (DLPI) 分析了灰颗粒的粒径分布, 然后通过 XRD、XRF 和 SEM-EDS 等表征手段详细分析了不同粒径灰颗粒的主要成分及占比情况, 最后通过实验开展了灰颗粒的黏结特性研究。结果表明: 全干法工艺中锅炉积灰颗粒粒径主要分布在 0.3~3 μm 和 70~100 μm, 主要成分为不同价态的铁氧化物。黏结实验表明: 灰颗粒的粒径越小经烧结后的黏附强度越大, 黏附强度会随着烧结时间延长显著升高, 而且热冲击会减小灰颗粒的黏附强度。

关键词: 转炉煤气; 全干法工艺; 余热锅炉; 积灰; 黏附强度

中图分类号: TQ 9; TK 9 **文献标志码:** A

文章编号: 0438-1157 (2023) 08-3485-09

Study on waste heat boiler ash deposition characteristics in sensible heat recovery process of converter gas

NI Wenxiang^{1,2}, ZHAO Jing², LI Bo², WEI Xiaolin², WU Dongyin¹, LIU Di¹, WANG Qiang³

(¹School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, Shaanxi, China; ²State Key Laboratory of High-Temperature Gas Dynamics, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; ³Bao Gang United Steel, Baotou 014010, Inner Mongolia, China)

Abstract: The fully dry sensible heat recovery process of converter gas is an alternative to the existing OG and LT processes, and can further recover sensible heat resources of converter gas. However, the dust accumulation of waste heat boiler caused by the heavy dust of converter gas is seriously affecting the long-term stable operation of the system. In this paper, based on the ash accumulation of a 100 t converter boiler during actual operation, the particle size distribution of ash particles was analyzed by using molecular sieve and DLPI, and then the main components and proportion of ash particles with different particle sizes were analyzed in detail by XRD, XRF and SEM-EDS characterization methods. Finally, the bonding characteristics of ash particles were studied through experiments. The results show that the particle size of boiler ash deposition in the dry process is mainly distributed between 0.3—3 μm and 70—100 μm, and the main components are iron oxides of different valence states. The bonding

收稿日期: 2023-07-13 修回日期: 2023-08-06

通信作者: 赵京(1992—),男,博士,助理研究员, zhaojing@imech.ac.cn

第一作者: 倪文翔(1999—),男,硕士研究生, ni190725@163.com

基金项目: 中国科学院战略性先导 A 类专项 (XDA29020503); 国家自然科学基金项目 (52306174)

引用本文: 倪文翔, 赵京, 李博, 魏小林, 吴东垠, 刘迪, 王强. 转炉煤气全干法显热回收工艺中余热锅炉积灰特性研究[J]. 化工学报, 2023, 74(8): 3485–3493

Citation: NI Wenxiang, ZHAO Jing, LI Bo, WEI Xiaolin, WU Dongyin, LIU Di, WANG Qiang. Study on waste heat boiler ash deposition characteristics in sensible heat recovery process of converter gas[J]. CIESC Journal, 2023, 74(8): 3485–3493

experiment shows that the smaller the particle size of ash particles, the greater the adhesion strength after sintering, the adhesion strength will increase significantly with the extension of sintering time, and the thermal shock will reduce the adhesion strength of ash particles.

Key words: converter gas; full dry process; waste heat boiler; ash deposition; adhesion strength

引 言

钢铁材料是世界上使用最广泛的金属材料,2022年我国的钢铁产量稳居全球第一,但是能耗水平和国外先进水平仍有较大差距^[1]。目前,国内外转炉煤气降温主要采用湿法(OG法^[2])和干法(LT法^[3])工艺系统,其共同特点是采用喷水/水雾的方式对煤气进行降温除尘,造成转炉煤气近50%的显热资源浪费。最新提出的全干法显热回收工艺通过集成先进可靠防爆技术、紧凑高效间歇性热源余热换热技术、大容量高精度蒸汽蓄热稳流技术等,可以使得炼钢转炉煤气显热资源深度回收,有效降低企业能耗和水耗,提高转炉工序“负能炼钢”水平^[4],实现节能降碳。转炉炼钢产生的煤气含尘量较大^[5],导致运行时全干法余热锅炉出现积灰现象^[6],严重影响了系统长期稳定运行。然而,很少有人对全干法工艺中转炉灰的特性进行研究。于恒等^[7]对炼钢过程产生的灰进行详细分析,认为转炉灰主要是Fe和Ca的氧化物。Nedar^[8]认为转炉煤气灰主要组成元素是Fe,直径小于1 μm的灰颗粒主要是蒸发产生的,直径大于1 μm的灰颗粒主要是液滴破碎及其引发的喷射液滴产生的。Lv等^[9]通过实验发现转炉灰中Fe熔体灰形成方式为金属元素在熔池热点中的蒸发。Babat等^[10]对锅炉过热器沉积物的初始层和外层进行了实验研究,发现灰颗粒物组成对灰的沉积有显著影响。因此,开展转炉煤气全干法显热回收工艺系统中积灰特性研究对于该技术的发展具有重要意义。

另一方面,为了系统长期稳定运行,转炉灰沉积之后需要及时清理,需对灰的黏结特性进行研究。Laxminarayan等^[11]通过不同工况的烧结实验,发现烧结温度、烧结时间、镀层成分和灰成分对积灰黏附强度均有不同程度的影响。Salmenoja等^[12]对生物质锅炉中的沉积灰样进行深入研究,认为清除积灰的重点主要是沉积灰的热传导系数、机械强度、化学组成、外观及孔隙率和渣的熔融特性。谷国富^[13]和姚纪恒等^[14]对常见的清灰方式进行了研究总结,分析了各种除灰方式的利弊。因此,开展转

炉灰尘黏结特性研究对于指导科学清灰具有重要帮助。

本文首先通过分子筛和颗粒物采集器(DLPI)得出转炉全干法余热锅炉积灰中不同粒径的灰颗粒占比,利用X射线荧光光谱分析(XRF)、X射线衍射分析(XRD)、扫描电镜能谱分析(SEM-EDS)等表征手段分析研究其特性,并探讨不同粒径的颗粒对积灰的贡献。然后通过实验研究烧结温度、烧结时间和热冲击对不同粒径灰颗粒黏附强度的影响。研究结果可为转炉全干法余热回收技术的推广与应用提供数据支撑。

1 实验材料和方法

1.1 沉积灰样来源

钢铁冶炼主要在转炉中进行,在冶炼过程中,首先向转炉中添加铁水和废钢,之后通过氧枪向熔池喷吹氧气并投入焦炭、石灰石等炼铁原料,会产生大量含有转炉飞灰颗粒的浓烟。在转炉冶炼的过程中,熔池中温度普遍在2000~2600℃,在风机的作用下,吹炼产生的煤气和飞溅出来的铁氧化物微粒、小粒径渣粒以及原材料中的小颗粒会随着炉气流一起排出^[15]。全干法中煤气流程如图1,从炉口出来具有较高温度的转炉煤气(可达1400~1600℃)进入汽化冷却烟道,在汽化冷却烟道内完成换热,使得炉气温度降低至850℃左右,接着进入全干法显热回收系统,在该系统中煤气持续流经旋风除尘器、余热锅炉和电除尘器,全程不需喷水降温,可以充分回收煤气显热资源。余热锅炉沉积灰的取样位置为受热面管道。

1.2 沉积灰样粒径筛分实验设备及方法

将所取灰样在筛分前放到真空干燥箱中充分干燥至少48 h,之后使用不同孔径的分子筛分别筛分出10~30、30~50、50~70、70~100和100 μm以上颗粒,接着使用DLPI设备将10 μm以下的灰样筛分为13种粒径。分子筛主要由振动筛分机、不同孔径分子筛网和控制面板组成,通过振动筛分出不同颗粒的灰样。DLPI主要包括气动微量给粉机、旋风分离

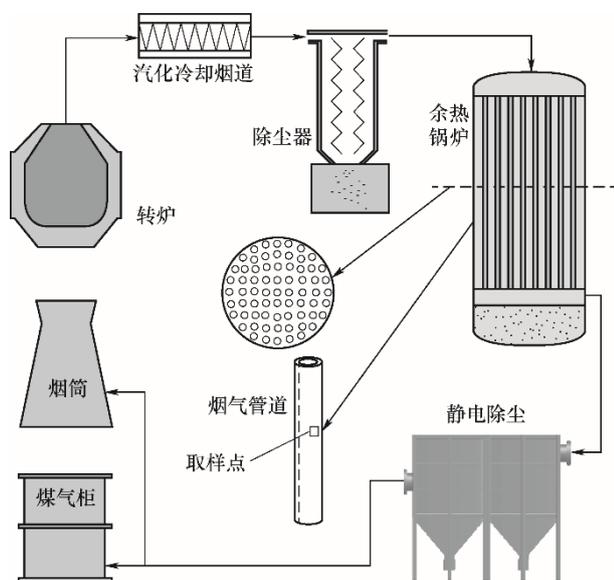


图1 全干法显热回收系统流程及取样点示意图

Fig.1 Schematic diagram of sensible heat recovery technology flow and sampling point of converter gas

器、低压冲击器(LPI)和真空泵。一次风通过气动微量给粉机携带灰样以连续稳定速率(25 mg/min)给料,经氮气(3 L/min)稀释,以减少颗粒物之间的相互作用后送至旋风分离器中,旋风分离器主要用于除去空气动力学直径大于10 μm的颗粒物,10 μm以下的颗粒物将通过LPI分为13个等级^[6]。涂有阿皮松脂的铝膜用于LPI各级颗粒物的采集^[7],并获得颗粒物的质量粒径分布以及含量。每次实验时间设定为3 min,以避免由于时间过长使颗粒从基板

反弹,以上筛分实验均在同样工况下重复三次以保证结果的准确性。所获得的10 μm以上颗粒物可通过XRD分析其主要元素化合物,通过SEM观察其主要形貌,10 μm以下的颗粒物可通过EDS分析其元素组成及含量。

1.3 沉积灰样分析

对含量占比较高的30 μm以上的沉积灰样进行成分分析,各种元素及氧化物占比如表1所示。从表中可以看出样品的主要元素是Fe和Ca,在各个粒径下占比均超过90%,其相应的氧化物占比也超过90%,还有少量的K、Zn、Mn和Mg等碱金属,含碱金属的成分可能是引起初始沉淀层产生的主要因素^[18]。

1.4 黏结实验

1.4.1 实验样品制备 (1)沉积灰样品干燥:取适量原灰样平铺到托盘上,放入真空干燥箱中,干燥至恒重。(2)灰样品筛分:取100 g充分干燥后的样品,使用70 μm的分子筛将灰样筛分成大于和小于70 μm的颗粒,该步骤需重复三次。(3)烧结块的制备:筛分好的灰粉放入标准模具中,使用液压压力机施加2 t压力,将灰粉压制成直径10 mm、高10 mm的圆柱形灰块。(4)把压制成型的灰块放到置物台上,待实验设备预热完成后通过手动摇杆把放有灰样的置物台放入管式炉中烧结。

1.4.2 黏附强度测试设备及方法 实验台的主要装置为测力计(可连接计算机显示)、管式炉、置物

表1 样品的元素及氧化物分析

Table 1 Elemental and oxide analysis of samples

氧化物	占比/%			元素	占比/%		
	30~70 μm	70~100 μm	100 μm 以上		30~70 μm	70~100 μm	100 μm 以上
Fe ₂ O ₃	84.513	84.295	84.929	Fe	85.776	85.719	86.058
CaO	7.309	6.982	6.46	Ca	6.926	6.622	6.121
MgO	0.729	1.354	0.754	K	1.796	1.761	1.77
SiO ₂	0.812	0.788	0.885	Zn	1.298	1.272	1.314
MnO ₂	1.235	1.221	1.235	Mn	1.094	1.083	1.092
K ₂ O	1.649	1.615	1.625	Cl	0.654	0.641	0.656
ClO	0.967	0.948	0.971	Co	0.551	0.534	0.587
ZnO	1.086	1.062	1.102	Mg	0.549	1.021	0.568
P ₂ O ₅	0.439	0.454	0.439	Si	0.479	0.465	0.521
CoO	0.472	0.456	0.504	P	0.243	0.252	0.243
Al ₂ O ₃	0.137	0.251	0.083	Al	0.091	0.166	0.055
SO ₃	0.25	0.239	0.246	S	0.128	0.122	0.126
其他	0.402	0.335	0.767	其他	0.415	0.342	0.889
总计	100	100	100	总计	100	100	100

台和供气系统,见图2。测力计测力范围为0~200 N,分度值为0.01 N。测力计固定在电动滑块上可以通过计算机操作实现定速水平移动,数据可以保存在测力计或者计算机中;管式炉最大加热温度1200℃,最大升温速率10℃/min;放置样品的置物台是和余热锅炉管壁材料相同的不锈钢块,可通过手动摇杆控制其在管式炉中的位置;供气系统可以按需以稳定速率提供实验所需的各种气氛,如氮气、二氧化碳和氧气等。将置物台和测力计调整到合适的位置,模拟现场气氛做分粒径烧结实验,之后可以通过控制测力计测得灰块和置物台之间的剪切应力,剪切黏附强度是通过测得的应力值除以灰样与置物台之间的接触面积计算得到。把筛分好的粒径为70 μm以下和70 μm以上的两份灰样品分别命名为70-1和70-2,每次实验前管式炉通气预加热30 min,结束后用5 min测量黏附强度。分别做烧结温度、烧结时间和热冲击对不同粒径沉积灰剪切黏附强度的影响:(1)设置温度区间为200~1000℃,以200℃的温度梯度把灰样分别烧结2 h,测量其剪切黏附强度;(2)把灰样加热到1000℃持续0.5、1、2、4和8 h后测量黏附强度;(3)把灰样加热到1000℃保持2 h后以10℃/min的速率降温,分别在800、600、400、200℃和室温下测量黏附强度,每组实验重复多次以增加可信度。

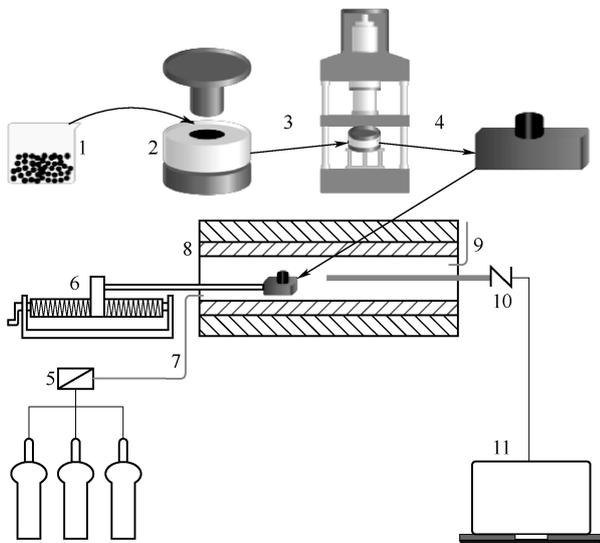


图2 黏附强度实验

1—沉积灰样;2—模具;3—压力机;4—置物台;5—供气系统;6—手动摇杆;7—进气口;8—管式炉;9—出气口;10—测力计;11—计算机

Fig.2 Adhesion strength test

1—deposited ash sample; 2—mould; 3—press machine; 4—floating shelf; 5—gas supply system; 6—rocker; 7—gas in; 8—tube furnace; 9—gas out; 10—forcemeter; 11—laptop

2 实验结果与讨论

2.1 沉积灰样的粒径分析

2.1.1 沉积灰样的粒径分布 使用分子筛和DLPI实验得出的积灰样品粒径分布如图3所示,整体呈双峰分布,10 μm以下的颗粒主要集中在0.3~3 μm,较大粒径的灰颗粒中70~100 μm区间占大多数,比100 μm以上的占比更多。根据燃烧学界和工业界普遍认同的飞灰颗粒三模态分布特征^[19-20],锅炉中的飞灰主要为中间模态(0.3~3 μm),生成机理为细小矿物的直接转化,其沉积机理主要是热泳沉积和涡流沉积^[21],其中热泳沉积多为小颗粒飞灰发生在温度梯度较大且较为干净的换热表面^[22],说明转炉灰中细颗粒在受热表面初始沉积层的形成起主要作用。

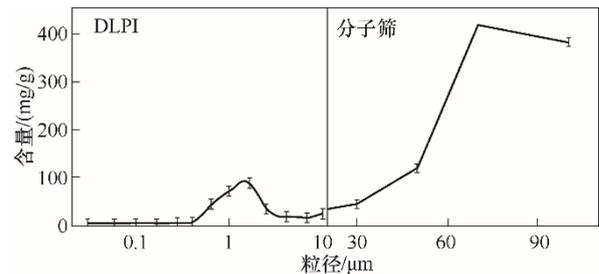


图3 余热锅炉沉积灰粒径分布

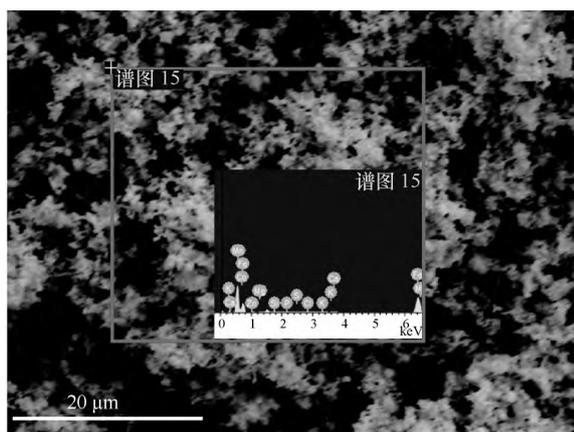
Fig.3 Particle size distribution of waste heat boiler ash deposition

2.1.2 小粒径灰颗粒分析 1.64 μm的灰颗粒是小粒径灰样中具有代表性的,其灰颗粒中含量较多的仍然是Fe元素(表2),说明在初始沉积层铁元素化合物仍占主导地位,且除了铁之外其余物质含量非常少。通过SEM-EDS(图4)可以明显看出在同一表面上Fe和O的富集区域完全重合,可以判断出该物质为铁的氧化物。除此之外可以看到Fe和Ca、K所在的区域为互补关系,说明二者形成两种不会互相融合的物质,且钙化物含量远比铁的氧化物少。

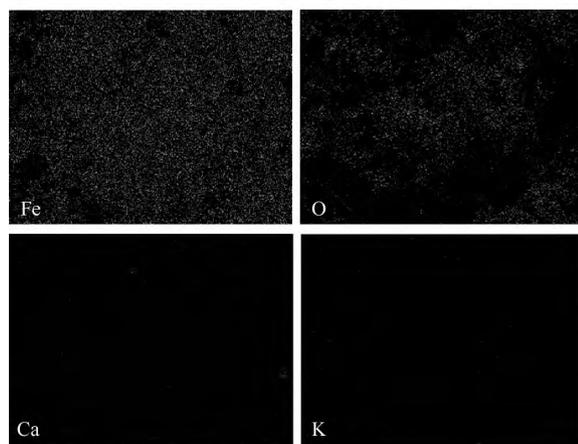
随着设备运行时间增长,亚微米灰颗粒不断堆叠,在锅炉管壁黏附使初始积灰层厚度增加。积灰的热导率远低于受热面管壁,导致初始积灰层外层温度持续上升,会减弱飞灰颗粒的热泳现象,当温度升高到某一极限值时,会造成初始积灰层熔化从而变成熔融或半熔融状态,其表面黏性大幅度增加^[23],为后续的铁灰颗粒沉积提供有利条件。惯性碰撞是大颗粒飞灰($d > 10 \mu\text{m}$)到达换热面的主要运

表2 PM₁灰样主要元素占比SEM-EDS结果
Table 2 SEM-EDS results of the proportion of main elements in PM₁ ash deposition

元素	质量/%	原子/%
Mg	1.46	3.19
Si	1.49	2.82
P	0.15	0.25
S	0.21	0.34
Cl	0.47	0.71
K	2.41	3.28
Ca	2.28	3.03
Mn	2.76	2.67
Fe	81.6	77.7
Co	1.75	1.58
Zn	5.42	4.41
总计	100	100



(a) 元素浓度含量能谱图



(b) 样品浓度含量图

图4 PM₁灰样SEM-EDS图

Fig.4 SEM-EDS micrographs of PM₁ ash deposition

输方式^[24],一部分转炉灰尘颗粒在撞击发生后会在换热面表面,另一部分则在碰撞后回到转炉煤气中与其一起运动。上述结论与Mueller等^[25]通过

模拟得出的结果相符。该团队以CFD的颗粒沉积模型为基础,结合飞灰颗粒的运动过程以及热力学性质进行了详尽的数值模拟研究,发现在沉积灰稳定之前,熔点较低小飞灰颗粒普遍沉积在受热面上;熔点较高且惯性较大的大飞灰颗粒,在与管壁碰撞后容易发生反弹。因此在初始沉积层形成之后,较大颗粒(10~100 μm)的飞灰与受热面惯性碰撞的黏附力增大,反弹力减小,最终导致灰颗粒的持续沉积;当灰颗粒的粒径持续增大时,颗粒与管壁碰撞后容易偏转或反弹,不但很难附着在管壁上,而且会破坏积灰层原本的结构^[26],这也和沉积灰样品中100 μm以上粒径的灰颗粒较少相对应。

2.1.3 大粒径灰颗粒分析 较大粒径沉积灰样的X射线衍射分析结果(图5)显示其主要化合物为四氧化三铁和碳酸钙,以及一些钙长石和氯化钾,沉积灰中的Ca元素主要来自转炉冶炼过程中投入的造渣原料生石灰,在熔池等高温区域存在的CaCO₃分解为CaO,而在低温区域由于存在CO和CO₂,会发生CaO向CaCO₃的转变。而沉积灰中的Fe元素构成较为复杂,其来源为倒入转炉的铁水以及添加的废钢。

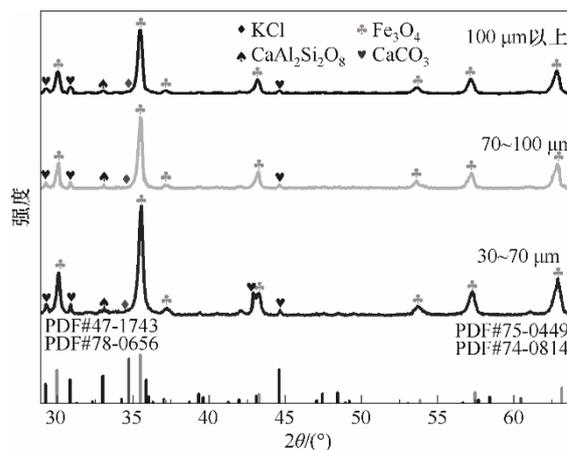
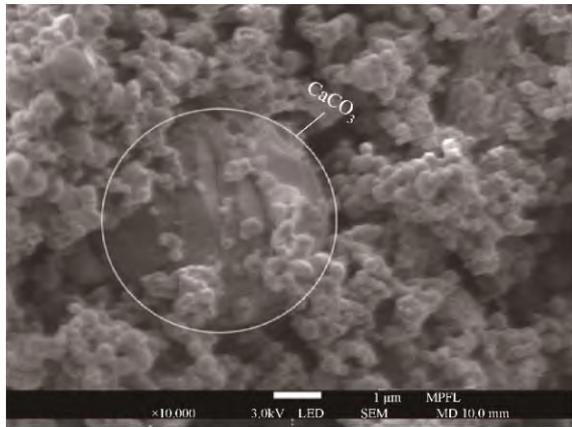


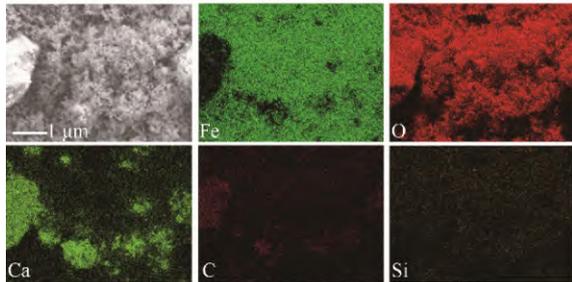
图5 余热锅炉灰样XRD谱图

Fig.5 XRD patterns of waste heat boiler ash deposition

从图5中可以看出粒径为30~70 μm的灰样结晶度最好,可以作为受热面沉积灰的特征样品。图6(a)为用扫描电镜观察到的该粒径下灰样的形貌,图中球形的小颗粒为铁的氧化物,颗粒表面粗糙且互相黏附在一起组成较大的块,虽然大小不一,但是形状比较规则;图中表面光滑的大块为碳酸钙晶体,和铁的氧化物有明显的区别,且都是独立的结构,有大量的铁的氧化物附着在其表面,判断为形成大块结垢的主要原因。



(a) 沉积灰样形貌



(b) 沉积灰样元素分布

图 6 PM₇₀沉积灰样扫描电镜能谱图

Fig.6 SEM-EDS micrographs of PM₇₀ ash deposition

图 6(b)显示了 SEM-EDS 对五种元素的能谱扫描结果。对于灰样表面同一位置处, O 元素分布比较均匀, 在整个表面均可以看到, 说明几乎所有的化合物中均含有 O; Fe 元素几乎充满整个表面, 但是并不均匀, 有少量区域是空白, 结合上文中 XRD 分析可以判断 Fe 元素组成的化合物主要是 Fe₃O₄ 晶体; Ca 元素的含量明显比 PM₁ 颗粒灰中含量高, 而且其所在区域和 C 元素基本重合, 结合 O 元素所在的位置和现场的实际情况可以明显判断出这些元素组成的化合物是 CaCO₃。碳酸钙晶体比较大, 作为沉积灰的骨架, 铁氧化物因为本身颗粒比较小, 多附着在碳酸钙表面, 而且四氧化三铁本身带有磁性, 会使积灰层的黏度增加从而更容易彼此团聚发生沉积^[27]。

不同粒径飞灰颗粒沉积机理有所不同, 而且对积灰层的贡献也不尽相同, Naruse 等^[28]在高温炉膛中插入水冷套管实验研究了积灰层中的粒径分布, 结果显示初始积灰层主要由 3 μm 以下的飞灰颗粒形成, 而较大的飞灰颗粒主要出现在外层沉积灰中, 这也和本文通过电镜得到的结果相同。由 Fe 的氧化物组成初始积灰层, 使受热面温度升高, 然后 Ca、Si 和 Mg 等元素组成的大粒径的化合物附着在初

始积灰层之上, 后续的 Fe 氧化物以大颗粒化合物为骨架继续沉积, 最后形成难以除去的积灰层。

2.2 烧结温度对不同粒径灰黏附强度的影响

灰颗粒的烧结是指颗粒层在经历高温时本身受热收缩、变形、相互黏结而形成致密、坚硬物质的现象, 可以分为固相烧结和液相烧结两个过程, 是一个不可逆的自发过程^[29]。在转炉停止吹炼时, 锅炉内沉积灰中氧化亚铁在遇到氧气后会进一步氧化形成氧化铁, 该过程为放热反应, 会显著增加沉积灰的温度, 进而导致熔融烧结现象的发生, 最后形成致密坚固的烧结块^[30-31]。如果在运行初期不及时清理, 这种烧结块一旦形成便很难从受热面清除, 造成换热器的堵塞, 严重影响余热锅炉的正常运行。

通过图 7 可以发现, 随着温度升高, 不同粒径的沉积灰样的黏附强度也随之升高, 在温度达到 800℃ 之后黏附强度会有明显的增大。这是由于温度的升高一方面可以促进化学反应的进行, 另一方面随着温度升高, 沉积灰会逐渐达到变形温度、软化温度、半球温度和流动温度, 当沉积灰达到软化温度时其黏附强度会有比较明显的升高^[12], 小粒径的灰颗粒其软化温度要低于大粒径的灰颗粒, 因此烧结温度会放大沉积灰中成分与粒径带来的黏附强度差异。

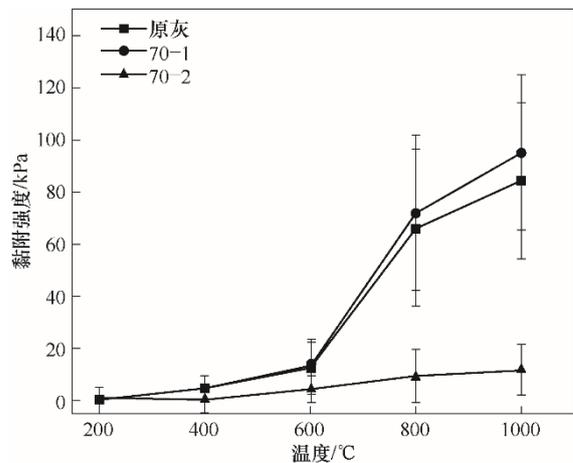


图 7 烧结温度对黏附强度的影响

Fig.7 Effect of sintering temperature on adhesion strength

2.3 烧结时间对不同粒径灰黏附强度的影响

飞灰颗粒在受热面管壁上停留会形成烧结, 不同的烧结时间会对灰沉积过程产生不同的影响, 如前文所述小的飞灰颗粒会更容易停留在受热面较长时间, 从而发生相变, 影响积灰层的黏性; 大的飞

灰颗粒由于其惯性较大,系统初始运行时在受热面停留的时间比较短,随着系统的运行仍然会在受热面形成烧结影响积灰层的黏附强度。

图8描述了以70 μm为界的两种粒径的沉积灰样在不同烧结时间下的黏附强度,可以明显看出粒径为70 μm以上的灰样黏附强度要小于70 μm以下的灰样,而且在烧结时间大于1 h之后黏附强度仅有小粒径灰样的1/3。两组灰样的黏附强度都会随着烧结时间的延长而增加,其中在1 h左右会阶梯性增长,在烧结时间达到2 h以上时黏附强度的变化幅度减缓,此时增加烧结时长对其黏附强度的影响较小。

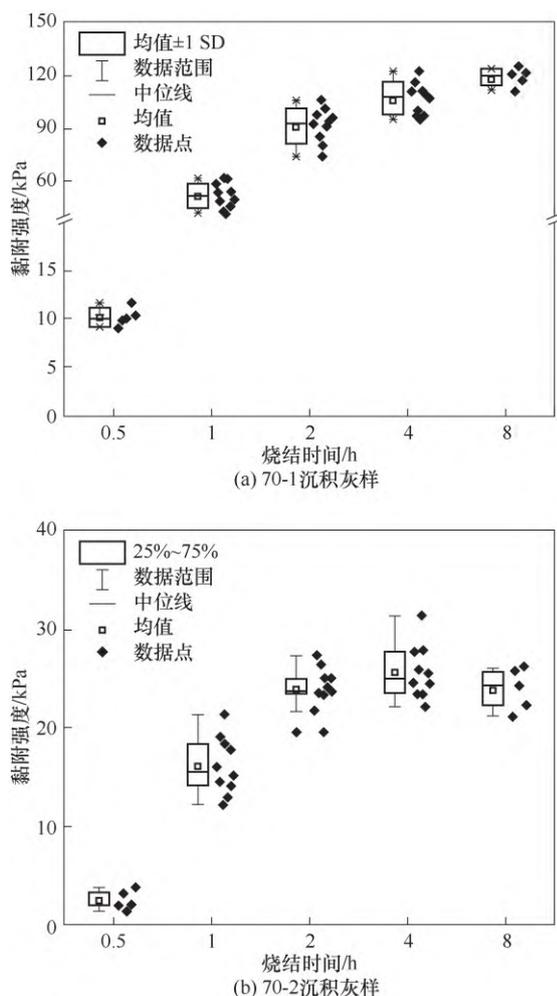


图8 不同粒径灰样烧结时间对黏附强度的影响

Fig.8 Effect of sintering time of different particle size ash deposition on adhesion strength

小粒径和大粒径的灰颗粒熔点不同是造成沉积灰样黏附强度差异的主要原因之一。有研究^[32]认为小粒径的飞灰颗粒主要是由易挥发性物质自身凝结或互相凝聚形成的,其熔点相对较低,在高温

环境下接触到受热面更加容易变成熔融物质从而牢固附着在受热面管壁上;除此之外,小粒径的飞灰成分也不完全相同,在样品中检测到一定含量的碱金属如K、Zn和Mg等(表2),其熔点都较低,会在熔融盐的黏附力作用下沉积在受热面上;一部分熔点较高的小粒径飞灰主要是由于热泳机理先停留在受热面表面,随着设备运行温度持续升高才会烧结^[22-23]。对于大粒径的飞灰颗粒主要是在初始积灰层形成之后才能更好地停留在受热面上发生烧结,由于其本身粒径较大,即使颗粒间的缝隙变小也比较难和受热面形成较为致密的烧结层,因此大粒径的灰颗粒与受热面之间的黏附强度较小。

结合实验结果可以得出,在工程上条件允许的情况下每次转炉吹氧产生大量飞灰之后的0.5 h以内清除积灰最佳,此时积灰层的黏附强度还较小,没有形成比较牢固的积灰层,一般常规的清灰手段便可清除管壁的积灰;如果持续1 h以上还未清理积灰层,之后会很容易形成难以去除的沉积灰,直至沉积灰堵塞余热锅炉火管而被迫停止运行,然后采用比较复杂的清灰手段清理积灰。

2.4 热冲击对不同粒径灰黏附强度的影响

应用热冲击的方法诱导沉积物脱落是一种从过热器管中去除重度烧结沉积物的常用技术^[33],对于现场除灰同样非常适用。因此,本研究进一步探讨烧结后冷却的热冲击对沉积灰样黏附强度的影响。由上文的研究可知,高温下烧结2 h之后黏附强度会趋于稳定,因此进行热冲击实验前需先持续烧结至少2 h。

图9示出了不同粒径的灰样在不同热冲击下黏附强度的差别,与之前的实验结果类似,同一条件下大粒径灰样的黏附强度明显小于小粒径的灰样;热冲击对两种灰样有相似的影响,随着热冲击增大,灰样的黏附强度有比较明显的降低。对于小粒径的灰样,在降温到600和200℃时黏附强度有比较明显的下降,分别下降到上一个温度梯度的50%左右,对于降温到200℃和室温下的情况小粒径灰样的黏附强度变化不明显。其中,降温到室温时其黏附强度差异较大,分析为灰样中各种成分不完全均匀,导致一些熔点较小的物质完全和接触面烧结到了一起,较大的热冲击仍然不能使彼此分离。对于大粒径的灰样,黏附强度随热冲击的变化比较均匀,因为70 μm以上的灰粒径分布比较均匀,大部分

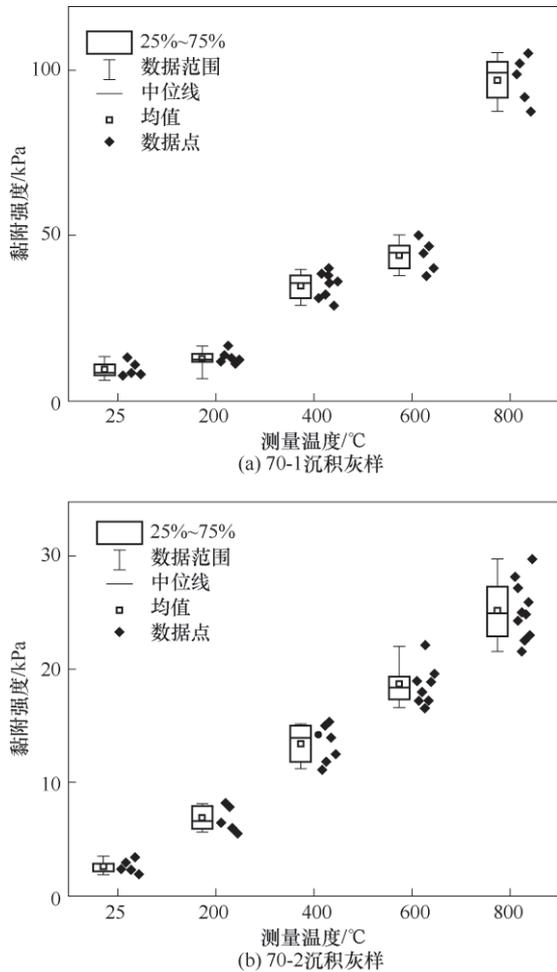


图9 不同粒径灰样热冲击对黏附强度的影响

Fig.9 Effect of thermal shocks of different particle size ash deposition on adhesion strength

集中在70~100 μm 之间,所以测得的黏附强度值没有较大的波动,还可以看出降温到200 $^{\circ}\text{C}$ 时黏附强度下降的幅度会增加,而且降温到室温时灰块与置物台之间黏附强度已经很小了,只需要施加非常小的力便可以使之分离。该结果很好地说明了热冲击可以使沉积灰和受热壁面之间的黏附强度降低,这与一些学者的研究结果是类似的^[11,34]。

基于以上结果,工程中可以在飞灰颗粒到达受热面时使温度降到200 $^{\circ}\text{C}$ 左右,这样可有效降低灰颗粒的黏附强度从而减少积灰沉积的可能性。

3 结 论

本文针对转炉炼钢全干法余热回收系统中的锅炉积灰现象进行了深入的理论剖析以及实验研究,主要结论如下。

(1)沉积灰的总体粒径呈现双峰分布,主要集

中在0.3~3 μm 和30~70 μm 区域内。其主要成分是Fe的氧化物以及K、Ca和Zn等碱金属构成的化合物。其中铁氧化物形成较小的球形晶体,这些晶体在各粒径中广泛分布,且占比显著(超过80%);钙氧化物形成较大的不规则晶体,主要在大粒径的灰样中发现。

(2)相对于大粒径的灰颗粒,小粒径的沉积灰表现出更大的黏附强度。飞灰的沉积过程主要是小粒径的飞灰颗粒优先沉积在锅炉受热面管壁上,这导致受热面温度持续升高,积灰层烧结并导致黏性增大。随后,大粒径的飞灰颗粒逐渐沉积,如不及时清理,将持续烧结并形成难以去除的硬质积灰。

(3)烧结温度的升高和烧结时间的延长能够显著提升不同粒径沉积灰的黏附强度,此外,热冲击可以降低积灰层的黏附强度。因此,在转炉炼钢吹氧过程中,迅速采取有效的除灰方法清理积灰,同时通过提升锅炉换热效率和适时降低温度等措施,可有效降低灰颗粒沉积的潜在风险。

参考文献

- [1] 王海风,平晓东,周继程,等.中国钢铁工业绿色发展回顾及展望[J].钢铁,2023,58(2):8-18.
Wang H F, Ping X D, Zhou J C, et al. Review and prospect of green development of iron and steel industry in China[J]. Iron & Steel, 2023, 58(2): 8-18.
- [2] Zhou J N, Jiang X K, Xie J B, et al. Thermodynamic analysis of improvement of converter gas by injecting pulverized coal into vaporization cooling flue[J]. Journal of Iron and Steel Research International, 2018, 25(1): 65-71.
- [3] 张福明,张德国,张凌义,等.大型转炉煤气干法除尘技术研究与应[J].钢铁,2013,48(2):1-9,43.
Zhang F M, Zhang D G, Zhang L Y, et al. Research and application on large BOF gas dry dedusting technology[J]. Iron & Steel, 2013, 48(2): 1-9, 43.
- [4] 魏小林,余立新,陈恩鉴,等.炼钢转炉煤气干法回收及其显热发电系统:101245400B[P].2010-07-21.
Wei X L, Yu L X, Chen E J, et al. Dry recovery of gas from steel converter and its sensible heat power generation system: 101245400B[P]. 2010-07-21.
- [5] 黄成永,汤先岗,魏传岱,等.转炉炼钢一次除尘蒸发冷却器严重积灰问题及解决方案[J].环境工程,2019,37(5):146-149.
Huang C Y, Tang X G, Wei C D, et al. Serious dust accumulation problem and its solution of primary dust removal evaporation cooler for converter steelmaking[J]. Environmental Engineering, 2019, 37(5): 146-149.
- [6] 李森.冶金炉炉气和烟气的发生、流动和反应过程研究[D].北京:中国科学院力学所研究所,2010.
Li S. Study on the generation, flow and reaction process of furnace gas and flue gas in metallurgical furnace[D]. Beijing: Institute of

- Mechanics, Chinese Academy of Sciences, 2010.
- [7] 于恒, 黄细聪, 李科, 等. 钢铁企业除尘灰综合利用现状与展望[J]. 矿产保护与利用, 2021, **41**(4): 164–171.
Yu H, Huang X C, Li K, et al. Present situation and prospect of comprehensive utilization of precipitator dust in iron and steel enterprises[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2021, **41**(4): 164–171.
- [8] Nedar L. Dust formation in a BOF converter[J]. Steel Research, 1996, **67**(8): 320–327.
- [9] Lv M, Li H, Lin T C, et al. Behavior of gas–slag–metal emulsion with nozzle–twisted lance in converter steelmaking process[J]. Steel Research International, 2021, **92**(10): 2100103.
- [10] Babat S, Spörl R, Maier J, et al. Investigation of deposit formation and its characterization for a pulverized bituminous coal power plant[J]. Fuel Processing Technology, 2016, **141**: 225–234.
- [11] Laxminarayan Y, Jensen P A, Wu H, et al. Deposit shedding in biomass–fired boilers: shear adhesion strength measurements[J]. Energy & Fuels, 2017, **31**(8): 8733–8741.
- [12] Salmenoja K, Makela K. Prevention of superheater corrosion in the combustion of biofuels[C]// Proceedings of the NACE International, 2000.
- [13] 谷国富. 锅炉蒸汽吹灰、声波吹灰和燃气高能脉冲吹灰的技术经济比较[J]. 应用能源技术, 2004(1): 18–21.
Gu G F. Technical and economic comparison of boiler steam soot blowing, acoustic soot blowing and gas high–energy pulse soot blowing[J]. Applied Energy Technology, 2004(1): 18–21.
- [14] 姚纪恒, 冯景源, 罗红新. 锅炉蒸汽吹灰、声波吹灰和高能燃气脉冲吹灰的技术经济比较[J]. 锅炉技术, 2001, **32**(12): 26–30.
Yao J H, Feng J Y, Luo H X. Technical economy comparison for boiler steam soot–blowing, acoustic soot–blowing and high gas pulse soot–blowing[J]. Boiler Technology, 2001, **32**(12): 26–30.
- [15] Zhou Y, Zhu R, Wei G S. Recent advancements in source reduction and recycling technologies for converter dust[J]. Energy Reports, 2022, **8**: 7274–7285.
- [16] 赵京, 张玉锋, 魏小林, 等. 高碱煤燃烧过程中亚微米颗粒物PM₁的生成特性[J]. 化工学报, 2019, **70**(8): 3113–3120.
Zhao J, Zhang Y F, Wei X L, et al. PM₁ formation characteristics during high–alkali coal combustion[J]. CIESC Journal, 2019, **70**(8): 3113–3120.
- [17] Zhan Z H, Fry A, Zhang Y W, et al. Ash aerosol formation from oxy–coal combustion and its relation to ash deposit chemistry[J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2015, **35**(2): 2373–2380.
- [18] 阮仁晖, 谭厚章, 王学斌, 等. 高碱煤燃烧过程细颗粒物排放特性[J]. 煤炭学报, 2017, **42**(4): 1056–1062.
Ruan R H, Tan H Z, Wang X B, et al. Characteristics of fine particulate matter released from burning coal with high content of alkali and alkaline earth metal[J]. Journal of China Coal Society, 2017, **42**(4): 1056–1062.
- [19] Seames W S. An initial study of the fine fragmentation fly ash particle mode generated during pulverized coal combustion[J]. Fuel Processing Technology, 2003, **81**(2): 109–125.
- [20] Linak W P, Miller C A, Seames W S, et al. On trimodal particle size distributions in fly ash from pulverized–coal combustion[J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2002, **29**(1): 441–447.
- [21] Marner W J. Progress in gas–side fouling of heat–transfer surfaces: 1989–1995[J]. Applied Mechanics Reviews, 1996, **49**(10S): S161–S166.
- [22] Shimogori M, Mine T, Ohyatsu N, et al. Effects of fine ash particles and alkali metals on ash deposition characteristics at the initial stage of ash deposition determined in 1.5 MW_{th} pilot plant tests[J]. Fuel, 2012, **97**: 233–240.
- [23] Barroso J, Ballester J, Ferrer L M, et al. Study of coal ash deposition in an entrained flow reactor: influence of coal type, blend composition and operating conditions[J]. Fuel Processing Technology, 2006, **87**(8): 737–752.
- [24] Dehbi A. A stochastic Langevin model of turbulent particle dispersion in the presence of thermophoresis[J]. International Journal of Multiphase Flow, 2009, **35**(3): 219–226.
- [25] Mueller C, Selenius M, Theis M, et al. Deposition behaviour of molten alkali–rich fly ashes—development of a submodel for CFD applications[J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2005, **30**(2): 2991–2998.
- [26] Han H, He Y L, Tao W Q, et al. A parameter study of tube bundle heat exchangers for fouling rate reduction[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2014, **72**: 210–221.
- [27] 马永明, 连国旺. 闪速炉炼铜中渣三氧化二铁的来源与控制[J]. 有色金属科学与工程, 2019, **10**(2): 25–30.
Ma Y M, Lian G W. The source and control strategy of the magnetite in copper flash smelting[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2019, **10**(2): 25–30.
- [28] Naruse I, Kamihashira D, Miyauchi Y, et al. Fundamental ash deposition characteristics in pulverized coal reaction under high temperature conditions[J]. Fuel, 2005, **84**(4): 405–410.
- [29] Venturini P, Borello D, Hanjalić K, et al. Modelling of particles deposition in an environment relevant to solid fuel boilers[J]. Applied Thermal Engineering, 2012, **49**: 131–138.
- [30] Abd–Elhady M S, Malayeri M R, Müller–Steinhagen H. Fouling problems in exhaust gas recirculation coolers in the automotive industry[J]. Heat Transfer Engineering, 2011, **32**(3/4): 248–257.
- [31] Skrifvars B J, Hupa M, Backman R, et al. Sintering mechanisms of FBC ashes[J]. Fuel, 1994, **73**(2): 171–176.
- [32] Bar–Ziv E, Berman Y, Saveliev R, et al. Fouling formation in 575 MW tangential–fired pulverized–coal boiler[C]//Proceedings of ASME 2009 Power Conference. Albuquerque, New Mexico, USA, 2010: 19–25.
- [33] Conn R, Jones M L. Comparison of low–rank coal ash sintering characteristics with pilot plant ash fouling tendencies[C]// Conference on Slagging and Fouling Due to Impurities in Combustion Gases. Copper Mountain, CO, USA, 1984.
- [34] 刘鹏宇, 李德波, 刘彦丰, 等. 燃煤电厂锅炉机组受热面积灰结渣研究现状与展望[J]. 洁净煤技术, 2022, **28**(5): 87–96.
Liu P Y, Li D B, Liu Y F, et al. Current status and prospects of research on ash slagging in heated area of coal–fired power plant boiler unit[J]. Clean Coal Technology, 2022, **28**(5): 87–96.