

Х. Х. АРРО и И. П. ЭПИК

О СУЛЬФАТИЗАЦИИ ЛЕТУЧЕЙ
ЗОЛЫ ЭСТОНСКИХ СЛАНЦЕВ
В АТМОСФЕРЕ SO_2 + ВОЗДУХ

ИЗДАТЕЛЬСТВО
ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
ТАЛЛИН, 1958

Ер. 6.7

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
Серия А № 132 1958

Х. Х. АРРО и И. П. ЭПИК

О СУЛЬФАТИЗАЦИИ ЛЕТУЧЕЙ
ЗОЛЫ ЭСТОНСКИХ СЛАНЦЕВ
В АТМОСФЕРЕ $SO_2 +$ ВОЗДУХ

ИЗДАТЕЛЬСТВО
ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА
ТАЛЛИН, 1958

АННОТАЦИЯ

Исследование процесса сульфатизации летучей золы эстонских сланцев проведено в атмосфере $SO_2 + \text{воздух}$ в пределах температур $400 \div 850^\circ C$ и соотношений

$$\frac{SO_2}{\text{воздух}} = \frac{1}{2} \div \frac{1}{15}$$

Основные данные, полученные при исследовании, характеризуют процесс сульфатизации летучей золы и позволяют определить склонность различных проб сланцевой золы к сульфатизации и образованию твердых отложений.

Исследовались пробы летучей золы от пылевидного сжигания сланцев, от сжигания эстонского сланца с жидким шлакоудалением, а также летучая зола от пылевидного сжигания подмосковного угля.

Ер. 2304

Р37828



1. ОБЩИЕ СООБРАЖЕНИЯ И ЦЕЛЬ ИССЛЕДОВАНИЯ

Важной проблемой при эксплуатации современных котлоагрегатов на эстонском горючем сланце является борьба с загрязнением поверхностей нагрева, которая, ухудшая условия теплопередачи, снижает эксплуатационные показатели котла. Особенно влияют на работу котлоагрегата монолитные, очень прочные окаменелости, которые образуются, в случае пылевидного сжигания сланца, уже при температурах поверхностей нагрева порядка 500°C и выше.

Исследованием И. Эпика [1] и И. Микка [2, 3] было установлено, что образование окаменелостей происходит за счет химической реакции сульфатизации окиси кальция, в результате чего окаменелости имеют очень большое содержание CaO и SO_3 , сумма которых часто превышает 80% [2]. Минеральная часть эстонского горючего сланца состоит, в основном, из карбоната кальция ($\sim 64\%$), кварца ($\sim 8,5\%$), ортоклаза ($\sim 8,5\%$), FeS_2 ($\sim 3\%$), карбоната магния ($\sim 2\%$), слюды ($\sim 6,5\%$) и глинистых примесей ($\sim 5,5\%$) [4]. Карбонат кальция золы в процессе пылевой топки разлагается полностью. В результате этого зола, несмотря на то, что часть CaO соединяется в топочном процессе с силикатной частью золы, содержит большое количество свободной извести, которая под влиянием сернистого газа, содержащегося в газовых продуктах сгорания, образует на конвективных поверхностях нагрева прочные окаменелости.

Целью настоящей работы является получение необходимых опытных данных, которые позволили бы разработать лабораторный метод для определения склонности золы к образованию твердых отложений на конвективном тракте котлоагрегата.

Склонность золы эстонских горючих сланцев к сульфатизации исследовали в Таллинском политехническом институте также Б. Торпан и Ю. Муст. Последний проводил свои опыты в атмосфере SO_2 . Результаты их опытов в общем подтверждают результаты, полученные при данной работе.

2. ОПИСАНИЕ АППАРАТУРЫ И МЕТОДИКИ ИСПЫТАНИЯ

Опыты проводились путем нагревания образцов из сланцевой золы в электропечи в атмосфере $SO_2 +$ воздух. О результатах процесса судили по приросту веса и по прочности образцов после опытов.

Опытная установка (рис. 1) состояла из следующих основных частей: вертикальной электропечи Т 50/600

1, кварцевой трубы $\varnothing 30$ мм $l=1000$ мм

2, чувствительной пружинки (из 0,3 мм стальной проволоки. Чувствительность пружинки около 100 мм/г) в стеклянной защитной трубе 3, платиновой лодочки 4, которая висела в кварцевой трубе и была присоединена к пружине платиновой проволочкой, системы подачи и измерения расходов SO_2 и воздуха, а также вентилятора с газоочистителем для создания тяги, нужной для течения газов в системе. Электропечь была закреплена к стальной раме таким образом, что ее возможно было поднимать и опускать. Измерение температур проводилось тремя хромель-алюмель термомпарами Т, из которых одна находилась между кварцевой трубой и стенкой печи, концом в такой же глубине, как и лодочка. Эта термопара была присоединена к электронному автоматическому потенциометру ЭПД-12, с помощью которого происходила и регулировка температуры печи. Две термопары находились в кварцевой трубе и были присоединены через переключатель к другому ЭПД-12. Одна из них была вставлена в трубу сверху, другая снизу. Расстояние между концами этих термопар было ≈ 15 см.

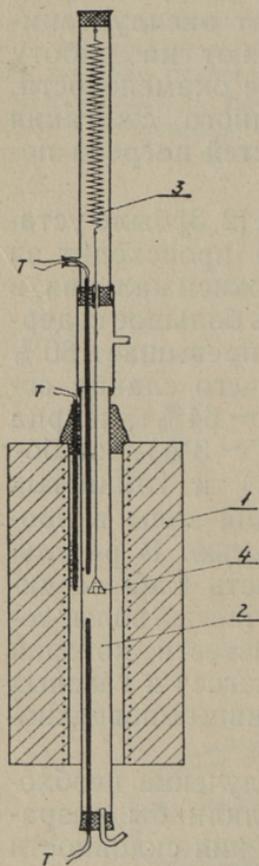


Рис. 1. Схема опытной установки.

Измерение количеств SO_2 и воздуха проводилось двумя реометрами. Между баллоном с SO_2 и реометром, а также и перед реометром воздуха были установлены бутылки, заполненные до половины H_2SO_4 для сушки газов. Горячие газы высасывались из системы вентилятором; для защиты вентилятора от коррозии агрессивными газами перед вентилятором был установлен газоочиститель, заполненный насадкой из кусков NaOH и стеклянных трубочек.

Давление в установке при опытах было немного меньше атмосферного. Показания U — манометра воздушного реометра, который с одной стороны был под атмосферным давлением, не превышали 30—40 мм.

Об изменении веса зольного образца судили по изменению длины пружинки, измерение которой проводили катетометром.

3. ХАРАКТЕРИСТИКА ИСХОДНОЙ ЗОЛЫ

Опыты нагревания сланцевой золы в атмосфере $\text{SO}_2 +$ воздух проводились следующими пробами летучей золы: Проба № 01 — взята 14. 09. 1957 г. из-под мультициклона котла № 4 ТЭЦ Кохтла-Ярве при нагрузке котла 50 т/ч.

Проба № 02 — мелкая фракция пробы № 01 получена от передней по ходу газов части мультициклона котла № 4.

Проба № 03 — взята 16. 07. 1957 г. из-под циклона котла № 5 ТЭЦ газосланцевого комбината г. Сланцы.

Проба № 04 — летучая зола от циклонной топки с жидким шлакоудалением взята из воздухоподогревателя при опытных сжиганиях сланцевой пыли в опытной топке на 1-й ГЭС Ленэнерго в 1956 году.

Проба № 05 — зола подмосковного бурого угля взята из-под электрофильтров котлов Черепетской ГРЭС Мосэнерго в 1956 году.

Химические анализы проб проводились в лаборатории кафедры неорганической и аналитической химии ТПИ. Результаты анализов приведены в табл. 1.

Химический состав проб золы

Наименование	№ 01	№ 02	№ 03	№ 04	№ 05
Потеря при прокаливании в %/о	1,8	1,8	1,2	неопр.	1,5
Компоненты в %/о:					
SiO ₂	30,0	33,1	32,8	31,1	50,5
Fe ₂ O ₃	5,5	6,0	4,6	4,5	9,8
Al ₂ O ₃	8,7	8,7	9,4	11,1	35,0
CaO	43,0	37,4	38,7	25,1	1,0
MgO	3,5	3,8	3,3	3,0	0,8
K ₂ O	2,7	3,4	4,4	} 9,5	неопр.
Na ₂ O	0,9	1,3	1,2		
SO ₃ (сульф.)	4,1	4,8	4,5	15,8	0,3
SO ₃ (общ) *	4,5	5,4	5,1	неопр.	неопр.
CaO (своб.)	9,6	8,4	10,2	неопр.	неопр.

* Общая S в пересчете на SO₃.

4. ПРОВЕДЕНИЕ ОПЫТОВ

Образцы из сланцевой золы весом 0,6 ÷ 0,8 изготовлялись при помощи специальной матрицы на гидравлическом прессе при давлении ~ 2 тн/см². Для увеличения начальной прочности образцов зола была предварительно смочена эфиром, так как образцы из сухой золы при прикосновении легко разрушались. Эфир выпаривался из образца после изготовления в течение нескольких минут, так что практически изменения веса образца за счет летучести эфира при опытах не наблюдалось. Образцы взвешивали и ставили на платиновую лодочку. Для установки образцов в печь ее опускали вместе с кварцевой трубой, а потом печь и кварцевую трубу опять поднимали, закрепляли и уплотняли места соединения. После того включали вентилятор, фиксировали на катетометре начальную точку измерения и включали электропечь. Когда температура достигала нужной высоты, регистрировали положение пружины катетометром и открывали SO₂. Дальнейший замер положения пружины проводился через каждые 15 минут. После трех—четырёхчасовой работы кончали подачу SO₂ и продували систему в течение 30 минут воздухом, регистрировали

чательное положение пружины, выключали вентилятор, опускали электропечь и кварцевую трубу, снимали образец и взвешивали.

При опытах применялись следующие соотношения $\frac{\text{SO}_2}{\text{воздух}}$ 1/2; 1/3; 1/8,4 и 1/14,7*. Количество подаваемой газовой смеси при комнатной температуре было 6,5 ÷ 8,5 л/ч. Опыты проводились при температурах 850°C, 700°C, 550°C и 450°C. Основная часть опытов проводилась при 700°C.

Чтобы определить возможное удлинение пружины за счет конденсации паров H_2SO_4 на платиновую проволочку, был произведен опыт, где вместо образца из сланцевой золы применялись куски кварцевой трубки. Это показало, что удлинение пружины в течение первых 90 минут равномерное, $\sim 0,015$ мм/мин, после чего дальнейшего удлинения не наблюдалось. Эта поправка учтена при обработке результатов опытов. Для всех образцов определяли после опытов прочность на сжатие.

Важнейшие результаты опытов приведены в табл. 2.

5. АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

По результатам данных опытов можно судить о влиянии температуры и концентрации SO_2 в смеси газов на реакции разных проб золы с сернистым газом.

На рис. 2 приведена зависимость прироста веса образца из золы от температуры для пробы № 01 при соотношении $\frac{\text{SO}_2}{\text{воздух}} = 1,2$. На рис. 2—5 приведено изменение веса образца начиная с момента начала подачи SO_2 (действительный прирост веса). При разогреве установки наблюдается некоторое уменьшение веса, порядка 0,7 ÷ 1,5% от начального веса образца. Это наблюдается также у других проб золы, и является наиболее заметным в случае золы от топки с жидким шлакоудалением.

Уменьшения веса при температурах ниже 400°C не наблюдалось. Надо также отметить, что изменения веса образцов в течение 30 минутной продувки установки в конце опытов, после окончания подачи SO_2 обыкновенно не наблюдалось. Особенно интенсивное увеличение веса происходит в начале опыта, так что в среднем 70 ÷ 80%

* Объемные соотношения.

Результаты опытов в

№ опыта	2	3	4	5	6
№ пробы	01	01	01	03	02
Температура при опыте °С	700	550	850	725	720
Соотношение SO ₂ /воздух	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2,1}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{3,2}$	$\frac{1}{3,2}$
Продолж. опыта на SO ₂ в мин.	240	180	180	240	240
Прирост веса в % % *	25,8	17,6	32,7	28,0	26,0
Действительн. прирост веса ** % %					
после 30 мин.	14,0	7,2	19,8	12,7	13,8
„ 60 „	18,5	12,1	25,5	17,4	17,6
„ 90 „	21,2	13,9	28,6	20,2	20,2
„ 120 „	22,4	15,3	31,5	23,0	22,2
„ 150 „	23,6	16,6	33,0	25,0	23,7
„ 180 „	25,0	17,9	34,0	26,8	25,0
„ 210 „	26,0	—	—	28,1	26,1
„ 240 „	27,0	—	—	29,2	27,0
окончательный	27,0	18,0	34,0	29,2	27,0
Прочность образца кг/см ²	390	264	510	390	560

* Разница окончательного и начального веса образца.

** Прирост веса дан в процентах первоначального веса образца,

Таблица 2

атмосфере SO₂ + воздух

7	8	10	11	12	14	15	17	18	19	20
01	04	01	04	01	03	02	04	01	05	05
720	730	410	550	700	710	710	710	710	700	700
$\frac{1}{3,1}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3,1}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{8,4}$	$\frac{1}{14,7}$	$\frac{1}{14,7}$	$\frac{1}{14,7}$	$\frac{1}{14,7}$	$\frac{1}{11,6}$	$\frac{1}{2,9}$
140	180	180	180	180	180	180	180	180	120	150
23,3	14,0	5,3	5,7	22,3	25,8	22,6	10,5	22,0	0,0	0,1
14,3	8,4	2,2	2,5	9,7	10,4	9,7	4,6	10,7	0,9	1,1
19,0	11,9	3,0	3,8	14,4	17,1	15,3	7,5	15,9	1,0	1,3
21,7	13,1	3,5	4,4	17,5	21,0	18,1	8,7	8,7	1,1	1,3
23,6	14,1	4,3	5,5	19,7	23,4	20,4	10,2	20,3	1,1	1,3
—	14,7	4,8	6,6	21,6	25,0	22,2	11,0	21,6	—	1,3
—	15,1	5,5	7,3	23,0	26,5	23,6	11,8	23,1	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
24,8	15,1	5,5	7,3	23,4	26,5	23,6	11,8	23,1	1,1	1,3
470	690	39	246	350	500	510	555	590	39	неопр.

но нулевой точкой измерения взят момент начала подачи SO₂.

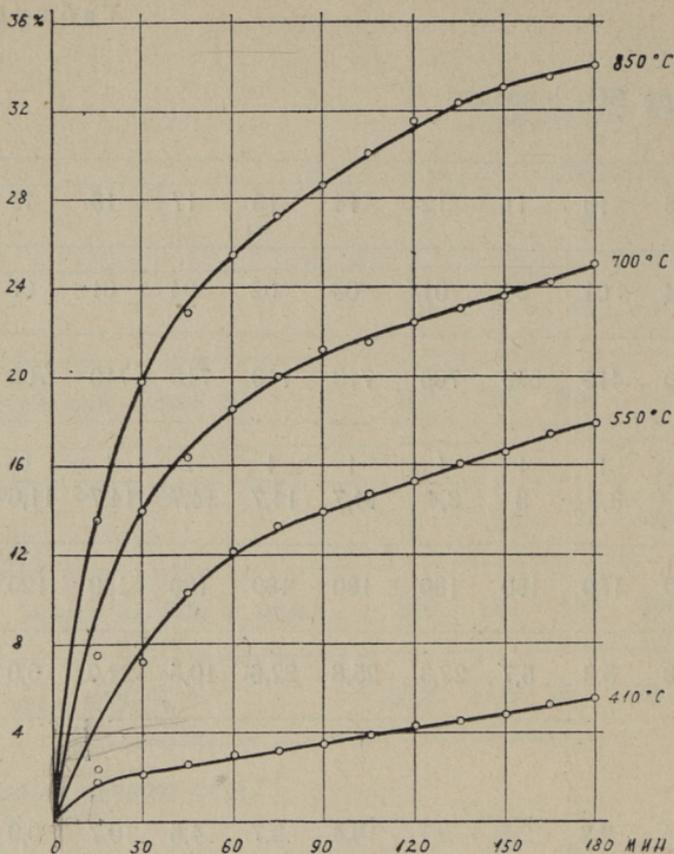


Рис. 2. Прирост веса образцов пробы № 01 при разных температурах.

всего прироста при опыте происходит в течение первого часа опыта. Увеличение веса образца еще не кончается после трех — четырехчасового нагрева в атмосфере SO_2 . Фактический прирост веса обыкновенно больше, чем теоретический, который подсчитывался на основании содержания свободного CaO в золе. Прирост веса тем больше, чем выше температура при опыте и достигает, например, после 180 минутного нагрева при температуре опыта 850°C 34,0% от начального веса образца, в то время как теоретически подсчитанный возможный прирост по содержанию свободного CaO (9,6%) будет только 13,7%. Это доказывает, что в реакциях с сернистым газом участвуют кроме свободной CaO также и другие соединения.

Зависимость прироста веса образца от соотношения $\frac{\text{SO}_2}{\text{воздух}}$ исследовалась в пределах $\frac{\text{SO}_2}{\text{воздух}} 1/2 \div 1/14,7$ при

температуре 700°C. Результаты этих опытов показывают, некоторую склонность к уменьшению скорости прироста веса при меньшем содержании SO₂ в смеси газов (рис. 3).

На рис. 4 приведен прирост веса разных проб сланцевой золы при температуре около 700°C и соотношении $\frac{SO_2}{\text{воздух}}$ 1/3. Здесь наблюдается, что прирост веса проб

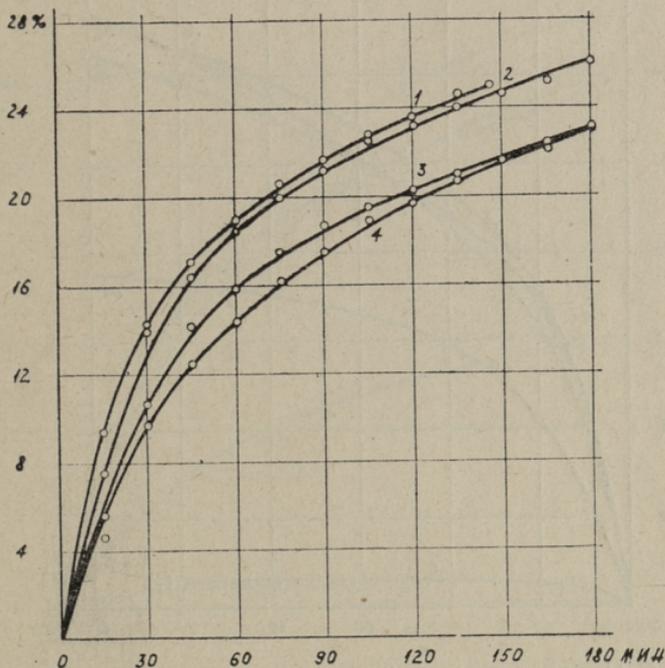


Рис. 3. Прирост веса образцов пробы № 01 при соотношениях $\frac{SO_2}{\text{воздух}}$: 1/3,1 (1); 1/2 (2); 1/14,7 (3) и 1/8,4 (4).

№ 01; 02; 03 почти одинаковый, а прирост веса пробы 04 (летучая зола из топки с жидким шлакоудалением) значительно меньше, чем у других проб, хотя реакция и в данном случае происходит довольно заметно. Так, например, действительный прирост веса проб № 01; 02; 03 при температурах около 700° находится в пределах 24,8 ÷ 29,2% от начального веса, а прирост веса пробы № 04 достигает 15,1%. Для сравнения проведен опыт с летучей золой подмосковного бурого угля (проба № 05). Зола подмосковного угля практически твердых отложений на конвективных поверхностях нагрева котла не дает. Данная проба летучей золы подмосковного угля

сравнительно мало реагирует с сернистым газом, так что практически прироста веса от начального веса почти не наблюдается. Так как при разогреве установки происходит некоторое уменьшение веса образца, а прирост веса за счет реакции с сернистым газом почти равен потерям, то окончательный вес образца практически равен

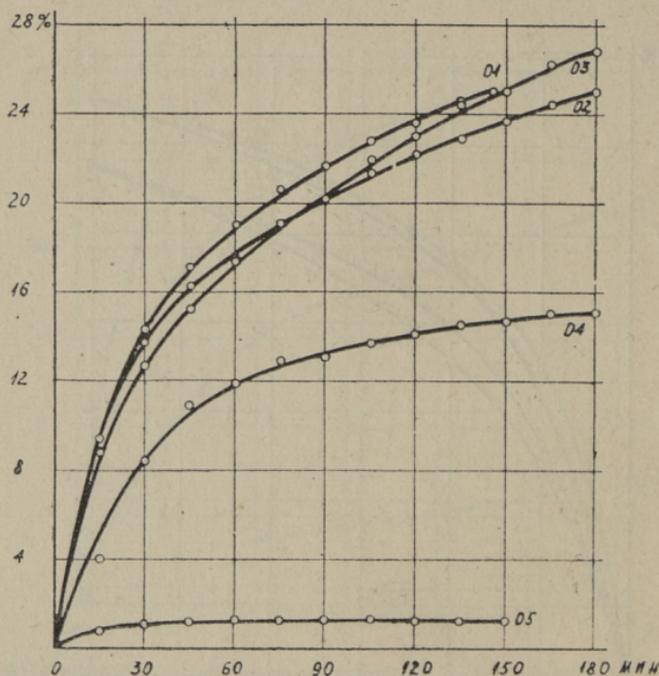


Рис. 4. Прирост веса разных проб золи при соотношении $\frac{SO_2}{\text{воздух}} = 1/3$

начальному весу. Судя по изменению длины пружины (уменьшение при разогреве и удлинение при подаче SO_2), изменение веса образца было около 1,3%; притом заметный прирост веса наблюдается только в течение первого часа, после чего вес образца остается постоянным (на рисунках представлен прирост веса начиная с момента начала подачи SO_2).

Аналогичные опыты проводились и при соотношении $\frac{SO_2}{\text{воздух}} = 1/14,7$ и температуре $710^\circ C$ (рис. 5). Результаты были здесь такие же, как и при предыдущих опытах, то есть образец пробы № 04 дал значительно меньший прирост веса, чем образцы остальных проб. Начальный вес

образца из золы подмосковного угля (пробы № 05) был также близкий к окончательному весу.

Опыты проведенные с пробами № 01 и № 04 при температуре 550°C также подтвердили, что при одинаковых условиях опытов зола от топки с жидким шлакоудалением значительно меньше реагирует с сернистым газом.

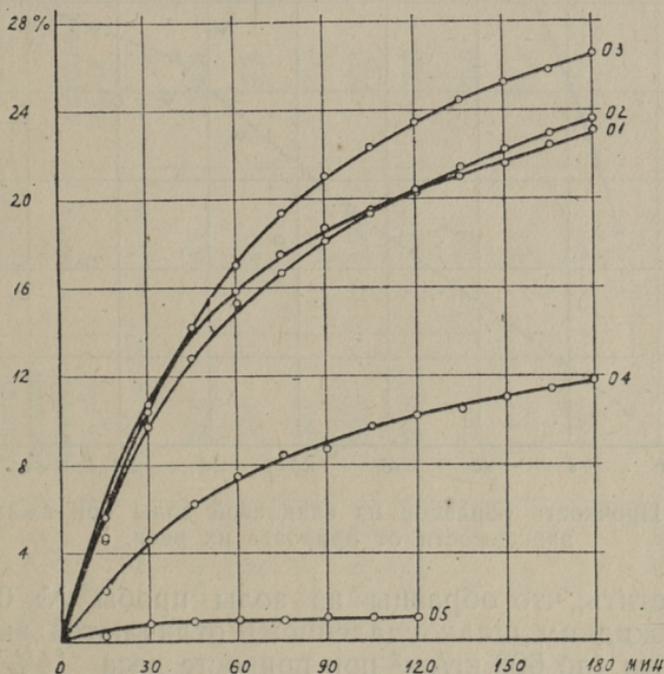


Рис. 5. Прирост разных проб золы при соотношении

$$\frac{SO_2}{\text{воздух}} = 1/14,7$$

Химический анализ проб после опытов для определения сульфатной SO_3 в пробах дал результаты, которые приведены в табл. 3.

При нагреве образцов из золы в атмосфере $SO_2 + \text{воздух}$ произошло упрочнение образцов. Зависимость прочности образцов при сжатии от прироста веса* приведена на рис. 6. Результаты этих опытов колеблются в широких пределах, но в общем можно сказать, что при повышении температуры опыта и также при увеличении прироста веса образцов их прочность увеличивается. Надо

* Разница между первоначальным и окончательным весами образца.

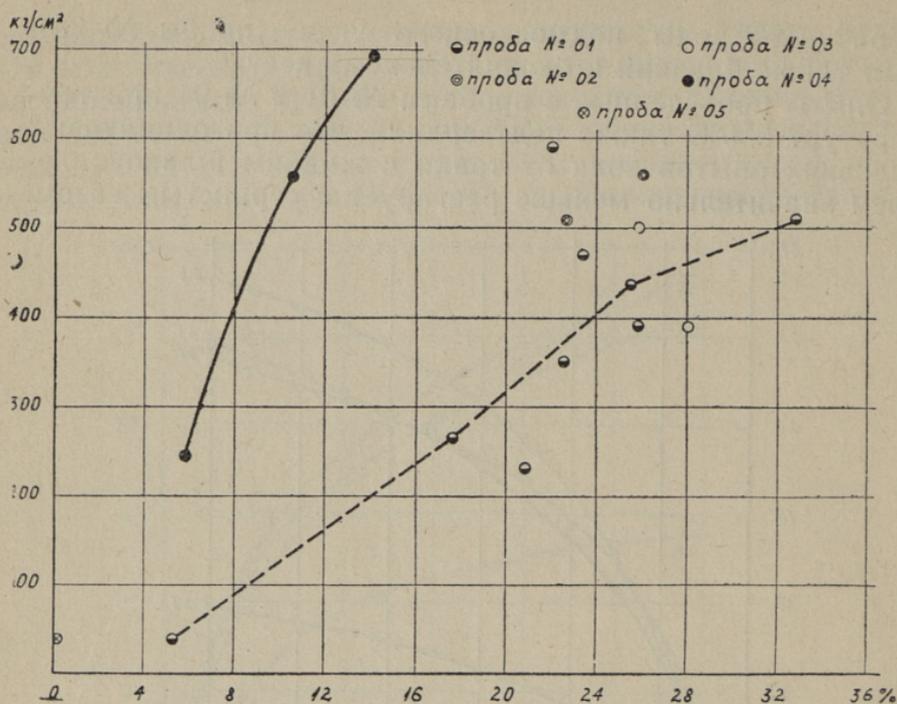


Рис. 6. Прочность образцов из сланцевой золы при сжатии в зависимости от прироста их веса.

еще отметить, что образцы из золы пробы № 04 (от топки с жидким шлакоудалением) отличаются высокой прочностью (до 690 кг/см^2 при приросте веса 14%), которая при одинаковых приростах веса значительно превышает соответственные результаты образцов проб № 01, 02 и 03, прочность которых например при приросте веса $20 \div 28\%$ колеблется в пределах $230 \div 590 \text{ кг/см}^2$.

Это обосновывает предположение, что прочность образцов в основном зависит от содержания сульфатной SO_3 в золе. Содержание сульфатной SO_3 в золе от топки с жидким шлакоудалением $3 \div 4$ раза больше содержания SO_3 в золе других пылевидных топок (см. табл. 1) и поэтому, несмотря на меньший прирост веса при одинаковых условиях опытов, содержание сульфатной SO_3 образцов пробы № 04 после опытов обыкновенно превышает содержание SO_3 других проб.

Образцы из золы подмосковного бурого угля имеют очень маленькую прочность ($34 \div 40 \text{ кг/см}^2$), что доказывает отсутствие склонности к образованию твердых отложений под влиянием SO_2 .

Содержание сульфатной SO₃ в пробах

Таблица 3

№ пробы	№ опыта	Температура °C	Соотношение SO ₂ / воздух	Прирост веса ΔG % ¹	Действительный прирост веса ΔG' %	Содержание сульфатн. SO ₃ %		
						в пробе S ₁	действительн. * S ₂	после опытов р-считанное ** S ₃
01	2	700	1/2	25,8	27,0	4,1	24,5	24,7
01	3	550	1/2,1	17,6	18,0	4,1	17,3	18,7
01	4	850	1/2	32,7	34,0	4,1	28,2	28,7
03	5	725	1/3,2	28,0	29,2	4,5	26,3	26,3
02	6	720	1/3,2	26,0	27,0	4,8	25,3	25,4
04	8	730	1/3	14,0	15,1	15,8	26,9	27,1
01	10	410	1/3,1	5,3	5,5	4,1	10,1	9,1
05	20	700	1/2,9	0,1	1,3	0,3	1,7	1,6

*) по данным химического анализа проб после опытов.

**) по формуле $S_3 = \frac{(S_1 + \Delta G') \cdot 100}{100 + \Delta G}$

Эти данные показывают, что прирост веса происходит в основном за счет сульфатизации золы, так как содержание сульфатной SO₃ в пробах после опытов (определенное методами химического количественного анализа), в большинстве случаев хорошо совпадает с теоретически рассчитанным содержанием по приросту веса.

Вопрос, в какой мере упрочнение образцов из сланцевой золы происходит из-за влияния высоких температур, исследовался Ю. Мустом в Таллинском политехническом институте. Результаты этих опытов показывают, что упрочнение образцов при нагреве в атмосфере воздуха приблизительно в этих температурных условиях, при которых проводились опыты сульфатизации золы, незначительно, однако и здесь прочность образцов из золы от топки с жидким шлакоудалением явно превышает прочность образцов из золы других пылевидных топок. (Например, после 15-часового нагрева при 750°C прочность при сжатии была соответственно $43\div 50$ кг/см² и $2\div 3$ кг/см²). Таким образом можно сказать, что упрочнение образцов происходит в основном за счет сульфатизации золы.

6. ВЫВОДЫ

По результатам исследования сульфатизации летучей золы в атмосфере $\text{SO}_2 +$ воздух можно вывести следующие выводы:

1. Сульфатизация золы эстонских горючих сланцев с сернистым газом в пределах температуры $400\div 850^{\circ}\text{C}$ происходит быстрее при повышении температуры; притом основной прирост веса происходит в течение первого часа опыта.

2. Изменение соотношения $\frac{\text{SO}_2}{\text{воздух}}$ в пределах $1/2\div 1/14,7$ мало влияет на реакцию золы с сернистым газом, хотя некоторую склонность к уменьшению прироста веса образца при меньшей концентрации SO_2 в газовой смеси наблюдается. Целесообразно поставить дополнительные опыты для изучения влияния малых концентраций SO_2 ($\frac{\text{SO}_2}{\text{воздух}} < \frac{1}{15}$).

3. При одинаковых условиях опытов прирост веса летучей золы эстонских горючих сланцев от топки с жидким шлакоудалением значительно меньше, чем у сланцевой золы из других топок, а зола подмосковных бурых углей почти не реагирует с SO_2 .

4. При нагреве золы в атмосфере $\text{SO}_2 +$ воздух происходит упрочнение образцов; притом прочность образцов из сланцевой золы увеличивается при увеличении прироста веса образца. Прочность образцов золы от

топки с жидким шлакоудалением значительно выше прочности образцов летучей золы пылевых топок при таком же приросте веса, и прочность образцов из золы подмосковных бурых углей незначительна (10÷15 раз меньше прочности образцов сланцевой золы).

5. Проблема загрязнения конвективных поверхностей нагрева твердыми отложениями летучей золы эстонских горючих сланцев с применением топки с жидким шлакоудалением не снимается. Результаты данных опытов показывают склонность летучей золы, полученной при сжигании с жидким шлакоудалением к реакции с сернистым газом и высокую прочность прореагирующих образцов. Поэтому при проектировании первых котлов с жидким шлакоудалением на эстонских сланцах необходимо предусмотреть все те же мероприятия против загрязнения, которые рекомендованы для котлов с пылевидным сжиганием эстонских сланцев (отсутствие трубных пучков до водяного экономайзера, применение ширмовых пароперегревателей с максимальным коэффициентом продольности, применение крупносопловых обдувочных аппаратов и др.).

ЛИТЕРАТУРА

1. И. П. Эпик, О проектировании котельных агрегатов с учетом процессов спекания летучей золы сланца кукерсита, Труды ТПИ, Серия А № 64, 1955.
2. И. Р. Микк, Об образовании отложений и окаменелостей летучей золы на трубах, Труды ТПИ, Серия А № 102, 1957.
3. И. Р. Микк, Исследование окаменелостей летучей золы сланца-кукерсита на трубах. Автореферат диссертации АН ЭССР, 1957.
4. Б. К. Торпан, О химическом и минералогическом составе пластов и пропластов кукерсита. Труды ТПИ, Серия А № 57, 1954.
5. K. Wickert, Chemische Umsetzungen im Feuerraum der Schmelzkammerkessel, BWK, Bd 9, Nr. 3, 1957.



Über die Sulfatisierungsfähigkeit der Flugasche des estnischen Brennschiefers in Atmosphäre $\text{SO}_2 + \text{Luft}$

H. ARRO und I. ÖPIK

Zusammenfassung

Bei heutigen Kesselanlagen mit Brennschieferstaubfeuerungen für estnischen Brennschiefer hat man viele Schwierigkeiten mit den sich auf Heizflächen des Dampfüberhitzers und Ökonomaisers bildenden harten, versteinerten Ablagerungen, die merklich die Ausbeutungskennziffern der Kesselanlage verschlechtern. Die Untersuchungen der Ablagerungen ergeben, dass sie hauptsächlich ($>80\%$) aus CaO und SO_3 bestehen. Die Enthaltung CaO in estnischer Brennschieferflugasche ist hoch ($\sim 40\%$) und durch die Wirkung des in der Rauchgasen enthaltenen Schwefeldioxydes findet die Bildung des CaSO_4 statt. So ist die Reaktionsfähigkeit der Flugasche mit SO_2 eine der wichtigsten Kennzeichen bei Feststellung der Veranlagung der Flugasche zur Bildung der harten Ablagerungen.

Um für die Beurteilung der Veranlagung der Brennschieferflugasche zur Bildung der harten Ablagerungen weitere experimentelle Unterlagen zu schaffen, wurden nachstehend beschriebene Untersuchungen angestellt.

Die Versuche wurden in Atmosphäre $\text{SO}_2 + \text{Luft}$, bei Verhältnissen SO_2/Luft von $\frac{1}{2}$ bis $\frac{1}{14,7}$ und Temperaturen von 400° bis 850°C durchgeführt. Als Ausgangsmaterial wurden die Proben der Brennschieferflugasche von Kesselanlagen mit Staubfeuerungen des Wärme-Elektrizitätswerks Kõhla-Järve und von einer Versuchs-schmelzkammerfeuerung verwendet. Zum Vergleichen wurde auch Braunkohlenflugasche genommen (von Moskauer Kohlenbecken, Kraftwerk Tscherepet), die bei der Arbeit der Kesselanlage keine harte Ablagerungen bildet.

Die Versuche wurden in einem Quarzrohr durchgeführt, das senkrecht in einen elektrischen Ofen eingestellt war. Brikettierter und vorhergewogener Probierkörper ($0,6 \div 0,9$ g) wurde auf dem an eine fühlbare Federwage gehängten Platinschiffchen in Atmosphäre $\text{SO}_2 + \text{Luft}$ von 3 bis 4 Stunden erhitzt. Die Änderung des Gewichtes, die wegen der Sulfatisierung des Probierkörpers stattfand und die Federwage ausdehnte, wurde mit Kathetometer gemessen. Nach dem Versuch wurde der Probierkörper nochmals gewogen. Aus den chemischen Analyseergebnissen der Probierkörper ist zu entnehmen, dass die Gewichtszunahme der Probierkörper hauptsächlich infolge der SO_3 -Zunahme

stattfind und dementsprechend gut die Sulfatisierung der Probierkörper charakterisiert.

Die Untersuchungen zeigen, dass die Geschwindigkeit der Gewichtszunahme von Temperatur abhängig ist und bei Erhöhung der Temperatur bis 850°C beachtlich steigt. Während der Aufheizung des elektrischen Ofens ist bei allen Flugascheproben eine Gewichtsabnahme zu beobachten, etwa um 0,7÷1,5%. Die Veränderung der Verhältnisse

SO_2/Luft von $\frac{1}{2}$ bis $\frac{1}{14,7}$ hat auf die Geschwindigkeit der Gewichtszunahme bedeutend weniger als Temperaturänderung eingewirkt, obwohl eine Verminderungstendenz zu beobachten war. Hier muss man sagen, dass die Gewichtszunahme der Flugasche von Schmelzkammerfeuerung bei diesen Versuchen bedeutend weniger war (bei 550°C 5,7% und bei 700°C 14,0%), als bei den übrigen Brennschieferflugascheproben (bei 550°C 17,6% und bei 700°C 25,8%). Die Braunkohlenflugasche gab mit SO_2 fast überhaupt keine Gewichtszunahme.

Die mit allen Probierkörpern durchgeführte Druckfestigkeitsprüfungen haben für Probierkörper, die fast gleiche Gewichtszunahme erhalten, abweichende Ergebnisse gegeben. Im allgemeinen kann man doch sagen, dass die Festigkeit der Probierkörper mit Vergrößerung der SO_3 -Enthaltung wächst (bei SO_3 -Enthaltung 5,3% 39 kg/cm² und bei 32,7% 510 kg/cm²). Besonders grosse Festigkeit zeigten die aus Flugasche des Schmelzkammerkessels hergestellte Probierkörper, (bei Gewichtszunahme 14% 690 kg/cm²), obwohl ihre Gewichtszunahme bedeutend weniger als die Gewichtszunahme anderer Brennschieferflugascheproben war. Das kann man mit ziemlich hoher anfänglicher SO_3 -Enthaltung (15,8% während andere Proben 4,1—4,8% enthielten) dieser Flugasche erklären, damit gesamte SO_3 -Enthaltung dieser Proben nach Erhitzung mit SO_2 meistens höher war, als bei anderen Proben. Die Festigkeit der Probierkörper aus Braunkohlenflugasche war unbedeutend.

Auf Grund dieser Versuche ist zu entnehmen, dass mit Verwendung der Schmelzkammerkessel für estnischen Brennschiefer die Möglichkeit der Ablagerungsbildung gar nicht beseitigt ist, da die Probierkörper aus Flugasche von Schmelzkammerkessel mit SO_2 reaktionsfähig sind und infolgedessen hohe Druckfestigkeit erhalten. Deshalb muss man beim Projektieren der ersten Schmelzkammerkessel für estnischen Brennschiefer alle die bisher bei Kesselanlagen mit Brennschieferstaubfeuerungen empfohlene Massnahmen gegen Ablagerungsbildung vorsehen.



Х. Х. Арро и И. П. Эпик
О СУЛЬФАТИЗАЦИИ ЛЕТУЧЕЙ
ЗОЛЫ ЭСТОНСКИХ СЛАНЦЕВ В
АТМОСФЕРЕ SO_2 + ВОЗДУХ

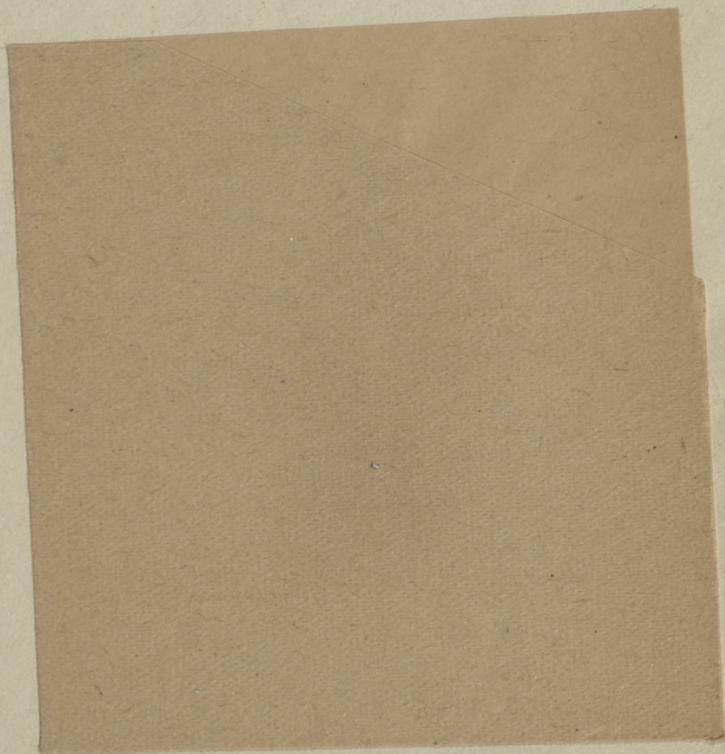
Издательство
Таллинского Политехнического
Института

*

Редактор А. Кулль
Технический редактор А. Тамм
Корректор Л. Минтель

Сдано в набор 12. 04. 1958. Подписано
к печати 16. 06. 1958. Бумага $45 \times 94 \frac{1}{16}$.
Печатных листов 1,25. По формату
 60×92 печатных листов 1,03. Учетно-
издательских листов 0,89. Тираж 800.
МВ-02017. Заказ № 710. Типография
«Пунане Тяхт», Таллин, ул. Пикк, 54/58.

Цена 60 коп.



Цена 60 коп.

EESTI AKADEEMILINE RAAMATUKOGU



1 0200 00081940 3