

研究论文

石英砂热形态和表面微观结构

刘建国¹, 姜秀民^{1,2}, 王 辉², 崔志刚¹, 韩向新¹

(¹ 上海交通大学机械与动力工程学院, 上海 200240;

² 哈尔滨工业大学能源科学与工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘要: 使用由德国生产的 LEIAZ-II A 型高温热显微镜对异密度循环流化床床料——石英砂在加热过程中所表现出的熔融特性和热膨胀特性进行了研究。高纯度石英砂在升温过程(室温~1600℃)中存在 3 个相对独立的特征温度区间: 缓慢膨胀区(室温~870℃), 在此区间试样尺寸变化比较均匀, 线膨胀速率 k 比较小; 膨胀停滞区(1000~1350℃)内, 试样的体积和形状几乎不随温度的升高而改变, k 在此区间近于零; 快速膨胀区(1400~1550℃)内, k 在此区间突然增大, 形成一个陡峭的波峰。升温过程中高纯度石英砂试样的膨胀特性与其多晶型转变温度有对应关系。通过不同纯度两个试样的对比实验发现, 纯度直接影响石英砂的熔融特性, 纯度高, 则相应的特征温度值高。利用 HITACHI S2150 型扫描电子显微镜(SEM)对加热到不同终端温度并冷却到室温的高纯度石英砂颗粒亚稳相的微米级表面结构进行观察, 当终端温度进入快速膨胀区后, 试样由于剧烈的膨胀在表面和内部产生大量微观裂纹, 大量微观裂纹的存在导致试样的力学性能急剧下降, 表现为弹性能力的消失。

关键词: 石英砂; 熔融特性; 热膨胀; 异密度循环流化床

中图分类号: TB 302.1

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2007) 03-0765-06

Thermal behavior and surface microstructure of quartzite particles

LIU Jianguo¹, JIANG Xiumin^{1,2}, WANG Hui², CUI Zhigang¹, HAN Xiangxin¹

(¹ School of Mechanical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China;

² School of Energy Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, Heilongjiang, China)

Abstract: The melting characteristics and thermal expansion behavior of quartzite particles during heated-up were studied by using a thermal microscope (LEIAZ-II) made in Germany. The results showed that the linear expansion rate of high purity quartzite had three different regions at different temperatures, namely, slow-expansion region (room temperature—870℃), halted expansion region (1000—1350℃) in which the linear expansion rate tended to be zero, and fast-expansion region (1400—1550℃) with a sharp wave crest, respectively. These regions were corresponding to the isomer conversion of SiO₂. The comparison between two samples with different purities showed that the purity of quartzite particle had a remarkably influence on its melting characteristics. A particle with higher purity tended to have a higher characteristic temperature of melting characteristics. Furthermore, the surface microstructure of the high purity quartzite particles heated at different terminal temperatures was also observed by using a scanning electron microscope (HITACHI) S2150. Numerous micro-cracks (about ten microns) would be formed on the surface of the sample when the terminal temperature reached the fast expansion region, and the structure

2006-02-24 收到初稿, 2006-09-13 收到修改稿。

联系人: 姜秀民。第一作者: 刘建国(1969—), 男, 博士研究生。

基金项目: 国家自然科学基金项目(50476021)。

Received date: 2006-02-24.

Corresponding author: Prof. JIANG Xiumin. E-mail: xiuminjiang@sjtu.edu.cn

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (50476021).

inner the sample was very loosen with numerous of minor-cracks (about one micron in width). These minor-cracks lead to the lose of elasticity and worsened mechanical properties of samples.

Key words: quartzite particles; melting characteristics; thermal expansion behavior; differential circulating fluidized bed

引 言

近年来异密度流化床技术在燃用成灰特性不佳的生物质燃料、生活垃圾以及洗煤泥和清洁燃料——水煤浆时得到广泛的研究和应用^[1-4]。石英砂由于耐磨性能好、高温性能稳定、廉价易得工程中通常作为异密度流化床的首选床料。实际运行中发现,由于运行床温的不均匀性和负荷的波动性,容易在流化床密相区内形成局部高温区域,使床料粉化,造成床料的大量损失,甚至酿成设备停运事故。因此研究石英砂在高温环境下的热形态对异密度流化床设备的研发、运行、控制会有直接的指导作用。

热膨胀是材料的主要性能参数之一,是矿物在不同温度下键的膨胀和配位多面体旋转的综合反映。影响材料热膨胀的因素很多,主要有来自外界的压力、温度和材料本身的化学成分、晶格结构、离子价态等^[5-9]。目前,材料热膨胀的研究主要有实验测定和理论计算两种手段,由于材料的千差万别和升温过程中材料晶格结构的变化,计算方法只能预测具有简单结构的二元化合物晶体材料在较窄温度范围内的热膨胀^[7-8],如离子晶体 NaCl、MgO 等,而对于具有共价键特征或成分、结构复杂的晶体计算方法很难在整个升温过程中得到精确的计算结果^[7]。对于天然的石英砂,由于杂质(如 Fe₂O₃)对材料晶格结构的影响,更难于采用理论计算方法。本文采用一种新的实验测定的方法,即使用热显微镜连续观察、拍摄记录小尺寸试样在升温过程(0~1600℃)中的热形态,通过对照片的处理,研究石英砂的线性膨胀率随温度变化的关系,并通过不同纯度的两个石英砂颗粒样品的对比实验,研究纯度对石英砂颗粒熔融特性及膨胀特性的影响。

1 实验方法

1.1 实验样品

实验样品取自邹城市城关岗岩石粉厂,本文选取了纯度不同的两个石英砂颗粒作为研究对象,试

样的成分及物理性质见表 1。

表 1 两种试样的化学成分和物理性质
Table 1 Composition and physical property of two different kinds of samples

Sample	SiO ₂ mass fraction/ %	Fe ₂ O ₃ mass fraction/ %	Color	Size /mm
I	99.63	0.03	white	2.8×2.8×4
II	72.03	27.97	deep red	2.8×2.8×3.4

1.2 实验仪器和实验步骤

实验设备为德国生产的 LEIAZ-Ⅱ A 型高温热显微镜,其工作原理如图 1 所示。设备的主要特点是,可以比较直观清晰地观察到和详细记录材料在室温~1600℃升温过程中的每一个细微变化。具体的实验步骤简述如下。

- (1) 将石英砂颗粒预先磨制成实验要求的尺寸规格,磨制后的具体尺寸见表 1。
- (2) 可滑动测温热电偶 5 在端部形成平台,将试样置于该平台上。把试样和热电偶一起推入到加热炉内,调整光学系统、照明系统使屏幕上显示出清晰的石英砂柱图像。
- (3) 按照设备的升温曲线进行升温,控制升温速率小于 10℃·min⁻¹。
- (4) 观察、拍摄试样的热膨胀变形,并在形态变化剧烈温度区间附近增加拍摄密度。

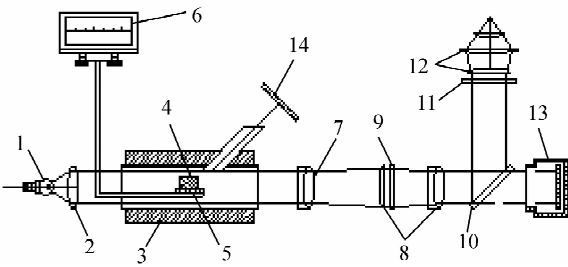


图 1 热显微镜的工作原理图
Fig. 1 Schematic diagram of thermal microscope
1—photosource; 2—microscope condenser;
3—furnace; 4—sample; 5—thermocouple;
6—millivoltmeter; 7—objective lens; 8—eye lens;
9—scale plate; 10—reflective mirror; 11—ground glass;
12—amplifying lens; 13—camera; 14—reflective mirror

(5) 炉温升至实验设计终端温度后，缓慢降温，电流减小量小于 $2\text{ A}\cdot\text{min}^{-1}$ ，并在降温过程中拍照。

(6) 洗胶卷、扫描胶片，用测量软件测量不同温度下试样的高度并做好记录。

1.3 测量精度分析

在整个实际测量过程中，试样经过了两级放大，第一级为胶片的冲洗放大过程，该过程将试样放大约 15 倍，即将 4 mm 的试样放大至 60 mm；第二级放大是通过测量软件将扫描后的电子版照片进一步放大，在保证足够清晰度的情况下该过程可将照片放大约 7~10 倍，即将试样放大至 400~600 mm，然后进行测量，在放大 125 倍（放大到 500 mm）的情况下，测量误差小于 1 mm，因此，实际的测量精度为 0.002 mm，因此可以观察到试样尺寸的细微变化。另外，作者采用多次重复

测量并进行算术平均的方法获得试样的平均高度，进一步减小了随机误差，使测量精度得到更好的保证。

2 实验结果和分析

2.1 熔融特性对比

对不同纯度的两个试样（sample I 和 sample II）进行观察，得到特征温度点的照片如图 2 和图 3 所示。两试样在升温过程首先发生缓慢膨胀 [图 2 (a)、(b)；图 3 (a)、(b)]，试样表面轮廓未发生明显改变；当升温超过某一临界点时，试样膨胀速度突然加快，变形加剧，表面轮廓上出现波浪线、V 型缺口等 [图 2 (c)、图 3 (b)]，并相继出现 3 个熔融特征形态——变形、软化、熔化 [图 3 (b)、(c)、(d)]。具体熔融特征温度值见表 2。

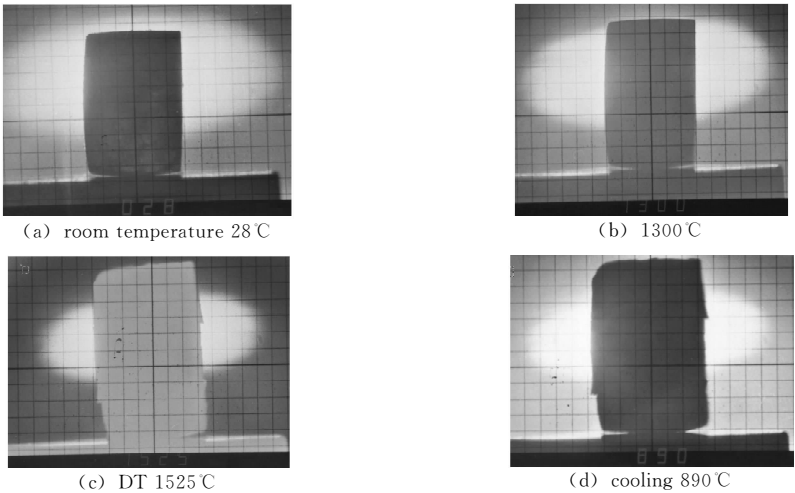


图 2 试样 I 的熔融状态
Fig. 2 Melting state of sample I

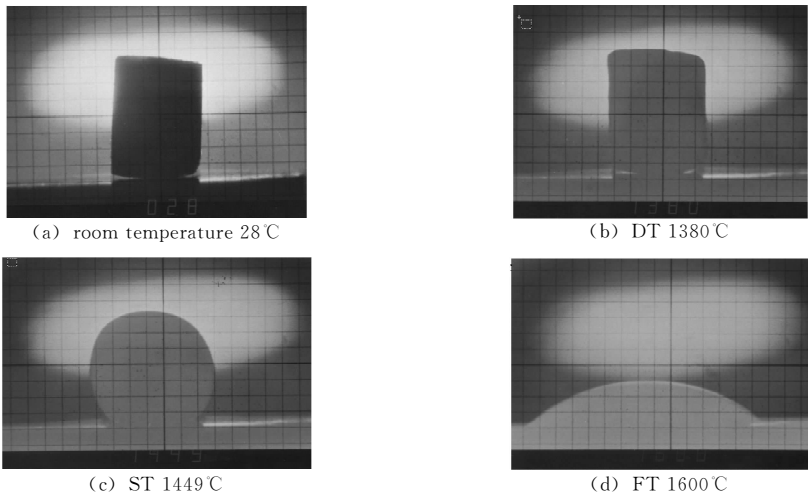


图 3 试样 II 的熔融状态
Fig. 3 Melting state of sample II

表 2 两种试样的熔融特性

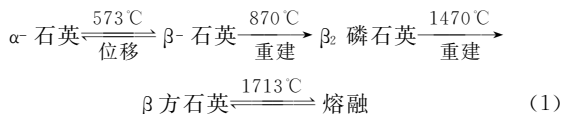
Table 2 Melting characteristics of two different kinds of samples

Sample	Deformation temperature(DT) /°C	Softening temperature(ST) /°C	Flowing temperature(FT) /°C
I	1525	—	—
II	1380	1449	1600

对照表 1 和表 2 可以看出, 石英砂的纯度越高, 则相应的特征温度值越高。其原因可能是: 天然的石英砂中的 SiO_2 与 Fe_2O_3 大都是以共晶体形式存在的, 共晶体的熔化温度要比纯净氧化物的熔化温度低得多 (纯净的 SiO_2 与 Fe_2O_3 的熔化温度分别为 1713°C 和 1565°C), 而且没有明确的、固定的由固相转变为液相的相变温度。对于 sample II, 其 Fe_2O_3 含量较高, 因而低共熔点物质含量较多, 从而导致熔融特征温度值的降低。

2.2 不同纯度试样在升温过程中的膨胀变形对比

石英砂的主要成分为 SiO_2 , SiO_2 晶体在升温过程中会发生同分异构转变 (多晶型转变)^[9] 形成不同的同分异构体。在 0.1 MPa 下, SiO_2 在升温过程中发生的多晶型转变如式 (1) 所示



在 SiO_2 多晶型转变过程中, 有位移型转变和重建型转变两种形式。位移型转变能较快进行, 而且是可逆的; 而对于重建型转变, 晶格结构变化较大, 其过程是缓慢的, 而且是不可逆的。在平衡状态下, 由于不同晶格结构的致密度不同, 当材料由一种晶体结构变为另一种晶体结构时, 将伴随着体积的突变。这里引用线膨胀系数 β 和线膨胀率 k 来描述石英砂试样在升温过程中的试样的热膨胀现象。

线膨胀系数

$$\beta = \frac{L}{L_0} \quad (2)$$

线膨胀率

$$k = (L_2 - L_1) / (L_1 \times \Delta t) \quad (3)$$

式中 L_0 、 L 分别为室温 t_0 和温度 t 下试样的长度, mm; L_1 、 L_2 分别为温度 t_1 和 t_2 之间试样的长度, mm; $\Delta t = t_2 - t_1$, $^\circ\text{C}$ 。

对升温过程中 (升温曲线见图 4) 拍到的试样的热形态照片进行处理, 得到不同纯度的两个试样

随温度的膨胀曲线 (见图 5 和图 6)。从整个热膨胀看出两试样随温度表现出相似的膨胀变形规律。根据实验过程中试样的线膨胀率 k 随温度的变化关系, 可将试样随温度的膨胀变形划分为 3 个相对独立的特征温度区间。

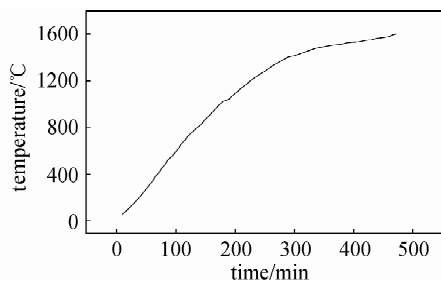


图 4 热显微镜炉膛的升温曲线

Fig. 4 Curve of temperature in furnace with time

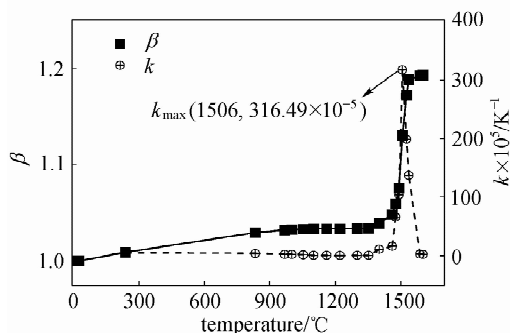


图 5 试样 I 随温度变化的线性膨胀曲线

Fig. 5 Changing of linear expansion of sample I with temperature

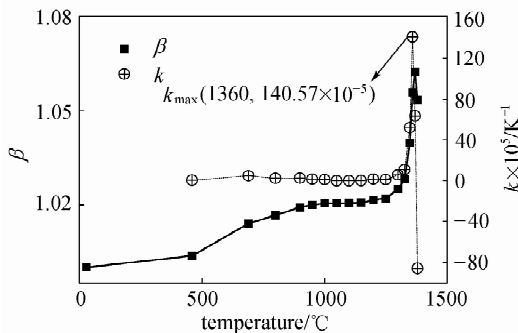


图 6 试样 II 随温度变化的线性膨胀曲线

Fig. 6 Changing of linear expansive of sample II with temperature

(1) 缓慢膨胀区。从室温开始, 两个试样的线膨胀率 k 随温度升高呈线性逐渐增大, 试样外形尺寸变化比较均匀。在当温度接近 870°C 时, 膨胀变形趋缓, 线膨胀率 k 随温度升高缓慢减小并逐渐过渡到膨胀停滞区。两个试样的缓慢膨胀区均为室

温 $\sim 870^{\circ}\text{C}$ 左右,可见,在温度较低的缓慢膨胀区,石英砂的纯度对区间范围的影响不明显。

(2) 膨胀停滞区。当温度高于 870°C 时,温度对试样变形的影响减弱,膨胀变形趋于停滞,在膨胀曲线上表现为线膨胀率 k 随着温度的升高逐渐减小并趋近于零,线膨胀系数 β 在一定温度范围内形成一个平台,这表明试样对温度达到一种相对稳定的平衡状态。之后,随着温度的升高膨胀变形加剧, k 随温度升高呈指数规律放大^[6],并迅速过渡到快速膨胀区。对 sample I,膨胀停滞区为 $1000\sim 1350^{\circ}\text{C}$,为 β_2 磷石英的存在区间;对 sample II,膨胀停滞区偏窄为 $1000\sim 1250^{\circ}\text{C}$ 。可见,当温度较高时,纯度对热膨胀产生较明显的影响,纯度降低则膨胀停滞区变窄。

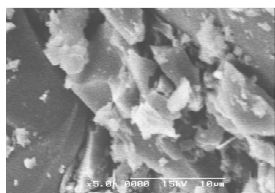
(3) 快速膨胀区。随着温度的进一步升高,试样由膨胀停滞区进入快速膨胀区。表现为膨胀变形剧烈,试样表面出现凸起或者瘤状物,在DT附近达到最大外形尺寸。之后,随温度升高试样尺寸逐渐减小直至融化。从膨胀曲线上看, k 先随着温度的升高急剧增大^[6],并在快速膨胀区形成一个陡峭的波峰。快速膨胀区比较窄,对 sample I 为 $1400\sim 1550^{\circ}\text{C}$;对 sample II 为 $1300\sim 1380^{\circ}\text{C}$ 。可见,低纯度试样的开始快速变形温度要低于高纯度试样;另外,两试样的变形幅度也存在比较明显的差别, sample I 在 1506°C 时 k 达到最大值,为 $316.49 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$,区间平均线膨胀率达 $212 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$;而 sample II 在 1360°C 时 k 达到最大值,为 $140.57 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$,区间平均线膨胀率达 $45.5 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ 。其原因可能是 SiO_2 与 Fe_2O_3 形

成的低共熔点物质的熔化抵消了 SiO_2 晶体的膨胀,因此整体上表现出 Fe_2O_3 含量较高的 sample II 的膨胀变形幅度较小。由试样的变形幅度和快速膨胀区的开始温度的差别可以看出:在试样DT附近的高温区域,石英砂的纯度对石英砂的热膨胀特性的影响是显著的。

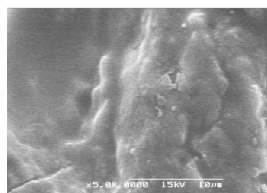
和式(1)的对比可以发现, sample I 的膨胀特征是与 SiO_2 晶体的多晶型转变温度有对应关系,而对于 sample II,由于纯度降低,在高温区不能与 SiO_2 晶体的多晶型转变温度形成对应关系,且其稳定区间较窄。可见,石英砂的纯度降低则热稳定性性能下降。

2.3 不同终端加热温度下高纯度试样的表面微观结构和残余变形

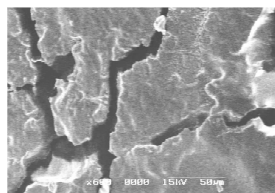
利用 HITACHI S2150 型扫描电子显微镜(SEM)对加热到不同终端温度并冷却到室温的高纯度石英砂颗粒的微米级表面结构进行观察。图7(a)显示,室温下颗粒表面非常致密,但存在微小裂纹。终端温度达到 1350°C 的电镜照片[图7(b)]显示颗粒表面仍然致密,但附着在母颗粒表面微小颗粒的棱角变圆滑并与母体结合成一体形成瘤状物,注意到此终端温度处于由膨胀停滞区向快速膨胀区转变的过渡阶段,尽管从整体上看试样变形还不明显,但显微结构却已经发生变化。当终端温度进入快速膨胀区时(1550°C),试样由于剧烈的膨胀在表面产生大量裂纹,宽度约 $10 \mu\text{m}$ [见图7(c)],试样内部结构疏松,亦存在大量微观裂纹,裂纹宽度约 $1 \mu\text{m}$ [见图7(d)]。大量微观裂纹的存在必然导致材料力学性能的下降。



(a) at room temperature 28°C ($\times 5000$)



(b) surface of sample at 1350°C ($\times 5000$)



(c) surface of sample at 1550°C ($\times 1000$)



(d) inner of sample at 1550°C ($\times 1000$)

图7 不同终端加热温度下高纯度石英砂颗粒表面的扫描电镜照片

Fig. 7 SEM photos of quartzite particles at different terminal temperature

另外,实验发现,不同终端温度的高纯度石英砂颗粒在加热前后会有不同程度的残余变形。在终端温度低于 1200℃ 的情况下,基本没有残余变形;终端温度为 1450℃ 时残余变形为 1.49%,从图 5 的膨胀曲线可以得到,在 1450℃ 时试样膨胀了 4.85%,可见试样在降温过程中收缩了约 3.36%;终端温度为 1600℃ 时,试样发生剧烈膨胀后并不随温度的下降而收缩,而是保持在最大膨胀状态下[图 2 (d)],此时残余变形达到 19.35%,这表明经历了快速膨胀后的试样会失去弹性能力。

3 研究结果的工程应用

由于石英砂的力学性能会因快速膨胀而急剧降低,因此流化床的运行床温应低于石英砂快速膨胀的开始温度,考虑到负荷波动性和床温的不均匀性,以石英砂为流化介质的异密度流化床的运行床温应比石英砂快速膨胀开始温度值低 200℃。流化床的运行床温为 850~1050℃,对于低纯度石英砂,其快速膨胀开始温度值较低(如 sample II 为 1300℃),容易使密相区局部区域的温度达到其快速膨胀区,使石英砂颗粒强度和硬度大幅降低,而造成床料粉化甚至酿成停炉事故。而对于高纯度石英砂,其快速膨胀开始温度比较高(如 sample I 为 1400℃),另外由于在流化床的运行范围内石英砂的稳定相为 β_2 磷石英,其热稳定性高^[9],所以,应选用高纯度的石英砂为床料以保证流化床的稳定运行。

4 结 论

(1) 纯度直接影响石英砂的熔融特性,纯度高,则相应的熔融特性温度值高。

(2) 高纯度石英砂(sample I)在升温过程(室温~1600℃)中存在 3 个相对独立的特征温度区间:缓慢膨胀区(室温~870℃)内,试样尺寸变化比较均匀,线膨胀速率 k 比较小;膨胀停滞区(1000~1350℃)内,试样的体积和形状几乎不随温度的升高而改变,线膨胀率 k 在此区间近于零;快速膨胀区(1400~1550℃)内,线膨胀率 k 在此区间突然增大,形成一个陡峭的波峰,平均线膨胀率达 $212 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$ 。3 个膨胀区与 SiO_2 的多晶型转变温度存在对应关系。

(3) SEM 照片显示,当终端加热温度进入快速膨胀区后,快速膨胀导致石英砂内部结构疏松,充满了大量的微观裂纹,试样的强度和硬度迅速降低,极易破碎。若流化床局部床温达到此温度区间,将造成床料粉化,严重的情况会酿成停炉事故。

References

- [1] Jiang Xiumin (姜秀民), Ma Yufeng (马玉峰), Yu Lijun (于立军), Wan Qike (万启科), Wang Hui (王辉), Zhang Chaoqun (张超群). Study and application of fluidization-suspension high efficiency cleaning combustion new technology of coal water slurry. *Chemical Engineering* (化学工程), 2006, **34** (1): 62-65
- [2] Li Xiaodong, Yan Jianhua, Ni Mingjiang, Cen Kefa. Study on mixing performance of municipal solid waste (MSW) in differential density fluidized beds (FBs). *Chemical Engineering Journal*, 2001, **84** (2): 161-166
- [3] Bie Rushan (别如山), Yang Lidan (杨励丹), Zhou Ding (周定). Influence of additives on bed sintering in fluidized bed incinerator treating waste salty liquid. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2002, **53** (12): 1235-1259
- [4] Li Xiaodong (李晓东), Li Hongjun (李宏俊), Xu Maorong (徐茂蓉), Ma Jingying (马静颖), Yan Jianhua (严建华), Cen Kefa (岑可法). Agglomeration characteristics in fluidized bed incineration of organic-condensed wastewater. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2005, **56** (11): 1266-1271
- [5] Shanker J, Kushwah S S, Kumar P. Theory of thermal expansivity and bulk modulus for MgO and other minerals at high temperatures. *Physica B*, 1997, **233** (1): 78-83
- [6] Srivastava S K. Model for evaluating and predicting thermal expansivity at high temperatures for geophysical minerals. *Physica B*, 2005, **355** (1/2/3/4): 32-36
- [7] Liao Libing (廖立兵), Li Suozai (李锁在). The revised Ruffa method of calculating thermal expansion coefficients of minerals and its application. *Acta Mineralogical Sinica* (矿物学报), 2003, **23** (4): 349-354
- [8] Cui Shouxin (崔守鑫), Cai Lingcang (蔡灵仓), Hu Haiquan (胡海泉), Guo Yongxin (郭永新), Xiang Shikai (向士凯), Jing Fuqian (经福谦). Molecular dynamics simulation for thermophysical parameters of sodium chloride solids at high temperature and high pressure. *Acta Physica Sinica* (物理学报), 2005, **54** (06): 2826-2831
- [9] Hu Gengxiang (胡庚祥), Cai Xun (蔡珣). The Basis of Material Science (材料科学基础). Shanghai: Shanghai Jiao Tong University Press, 2000: 203