

燃煤电站锅炉高温腐蚀特征的研究

高 全, 张军营, 丘纪华, 赵永椿

(华中科技大学煤燃烧国家重点实验室, 湖北武汉 430074)

摘 要: 采用金相显微镜、X 射线衍射、X 射线荧光探针、场发射扫描电子显微镜—能谱分析和孔径测试等微观分析手段, 对某燃煤电站锅炉水冷壁的腐蚀产物进行了系统分析, 结果表明: 腐蚀产物呈层状结构, 其外层疏松多孔, 内层结构致密; 腐蚀产物主要组成为铁硫化物, 铁氧化物和少量的硅酸盐组分, 由内而外腐蚀产物的元素分布规律为: 硅、铝含量呈上升趋势, 硫、铁含量呈下降趋势; 矿物组成主要为腐蚀生成的铁硫化物矿物、铁氧化物矿物以及来自飞灰颗粒的硅铝酸盐矿物。综合分析其组成和微区特征, 其水冷壁的腐蚀类型为硫化物型腐蚀。

关 键 词: 高温腐蚀; 水冷壁; 微观结构; XRD; 煤燃烧

中图分类号: TK223.23 文献标识码: A

引 言

电站锅炉水冷壁的高温腐蚀是影响电站安全经济运行的重要因素, 腐蚀区域一般在燃烧的高温区, 结渣或不结渣的受热面都可能发生, 通常水冷壁管向火侧的正面腐蚀最严重, 管壁减薄也最大^[1]。近年来, 随着锅炉向大容量高参数发展, 锅炉水冷壁温度相应提高, 因此锅炉水冷壁高温腐蚀现象出现的更加频繁。与此同时, 世界各国都越来越重视环保问题, NO_x 的排放量都受到了严格的控制。为了降低 NO_x 的排放量, 目前大都采用分级送风或低氧燃烧, 因而在水冷壁附近区域形成了还原性气氛, 直接造成了锅炉水冷壁的高温腐蚀。

根据文献^[1], 1991 年水冷壁爆漏所损失的电量占总损失电量的 15.35%, 而产生水冷壁爆漏的主要原因是高温腐蚀。由高温腐蚀引起的锅炉水冷壁爆管事故的频繁发生, 不仅造成了巨大的经济损失, 同时也影响到整个电网的安全稳定运行。因此, 研究高温腐蚀的机理, 针对腐蚀的特点并根据锅炉的运行方式和设备状况具体分析高温腐蚀的原因, 寻求防止和解决锅炉水冷壁高温腐蚀的途径是当前

紧迫的任务。

本文针对某燃用高硫煤电厂锅炉水冷壁腐蚀严重的问题, 从微观角度对腐蚀产物进行了系统分析。

1 样品和研究方法

1.1 实验样品

某电厂水冷壁上不同区域的腐蚀产物, 沿剖面切开, 磨平、刨光, 进行金相显微镜研究, 部分样品制成粉样, 密封保存, 进行 X 射线衍射 (XRD)、X 射线荧光探针 (XRF)、场发射扫描电子显微镜—能谱分析 (FSEM—EDX) 以及孔径测定等分析。

1.2 测试方法

金相显微镜: Axiovert 200 MAT 金相显微镜, 放大倍数 50~1000 倍, 干物镜。

XRD: 采用荷兰帕纳科公司 X'Pert PRO X 射线衍射仪。扫描角度 10.000~80.000[°2 θ .], 步长为 0.033[°2 θ .], 发射极材料: Cu, 发生器参数: 40 mA, 40 kV。

XRF: 采用美国伊达克斯有限公司 EDAX Inc. 的 EAGLE III 聚焦型扫描 X 射线荧光探针。微聚焦 X 光管最大功率 40 kV, 1.0 mA, 可测元素范围从 Na 到 U, 测定含量范围从 10⁻⁶到 100%。

FSEM—EDX: 美国伊达克斯有限公司 EDAX Inc. 的 GENESIS 能谱仪与 FEI 公司 Sirion200 场发射扫描电子显微镜结合构成一体化分析系统。

孔径测定仪: 美国麦克仪器公司的 ASAP2000 比表面积与孔径测定仪, 孔径的测量范围为 17~5 000 Å。

2 实验结果与讨论

2.1 腐蚀产物的化学组成

收稿日期: 2006-07-13; 修订日期: 2006-09-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (40672098); 湖北省自然科学基金资助项目 (2006ABC002)

作者简介: 高 全 (1981-) 男, 山东烟台人, 华中科技大学硕士研究生

利用 X 射线荧光探针对腐蚀产物的化学组成进行分析, 结果如表 2 所示。从表中可以看出, 腐蚀产物组成主要为硫元素和铁元素, 两者氧化物占总含量的 60%~90%, 其中硫元素的含量高于铁元

素, 两者原子比在 1~2 之间, 由于部分铁以氧化物存在, 部分以单硫化物存在, Fe/S 比小于 2。由内而外铁和硫的含量减少, 硅和铝的含量则增加, 碱金属的含量相对较少, 其中钙、钾增加, 镁的含量减少。

表 1 煤质分析数据 (%)

元素分析						工业分析			低位发热量/ $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$
C_{ar}	H_{ar}	O_{ar}	N_{ar}	S_{ar}	M_{ar}	M_{ad}	A_{ar}	V_{daf}	$Q_{\text{net,ar}}$
50.77	2.76	3.93	0.58	2.98	7.15	1.03	31.83	23.45	19 507

表 2 腐蚀产物化学组成 (%)

	Fe_2O_3	SO_3	SiO_2	Al_2O_3	CaO	K_2O	MgO
内层	36.37	50.62	6.05	5.16	0.36	0.23	1.21
中间层	34.07	47.05	9.81	7.01	0.78	0.55	0.73
外层	32.31	39.62	15.78	9.83	1.25	0.76	0.45

2.2 腐蚀产物的矿物组成

水冷壁腐蚀产物不同位置 X 射线衍射分析测试结果如图 1 所示。从谱图中看出: 腐蚀产物内层的物相组成主要为铁的硫化物和氧化物, 中间层和外层为铁硫化物, 铁氧化物和铝硅酸盐; 对各层的组成进行半定量分析发现: 由内而外铁硫化物的含量降低, 其含量分别为 74%、64%、54%; 铝硅酸盐含量

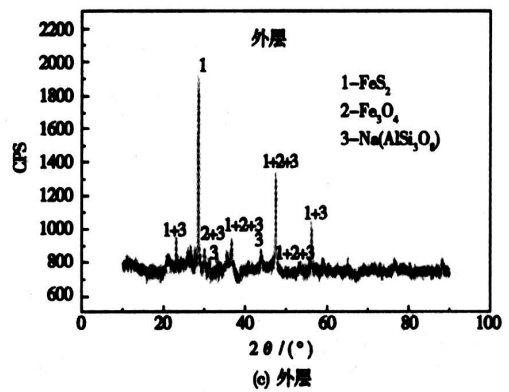
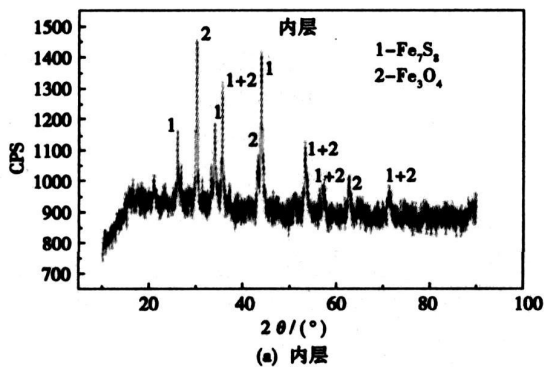
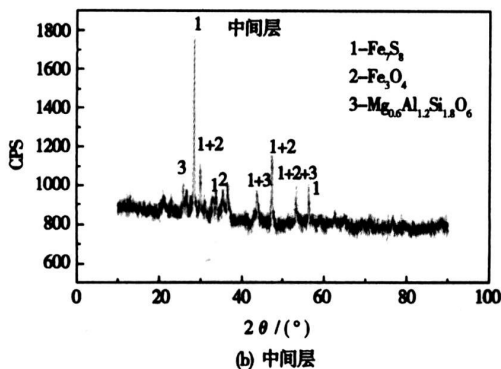


图 1 腐蚀产物的 XRD 谱图



(a) 内层



(b) 中间层

增加, 其含量分别为中间层 22%、外层 28%; 铁氧化物内层含量较高为 26%, 由于受到铝硅酸盐的影响, 中间层和外层的含量有所降低, 含量分别为 14%、18%, 最外层受炉膛中氧气的氧化其铁氧化物的含量要比中间层高。铁的硫化物和氧化物为腐蚀的产物, 而硅铝质组分来自于粘附的燃煤飞灰颗粒, 其腐蚀类型是硫化物型腐蚀。

2.3 腐蚀产物显微特征和微区分析

2.3.1 金相显微和孔结构特征

金相显微镜观察发现(见图 2): 腐蚀产物具有明显的分层结构, 其内层结构致密, 外层疏松多孔, 具有大量的孔隙。内层矿物组成比较单一, 分布比较均匀, 为高温沉积的结晶矿物, 光性较强; 外层矿物组成复杂, 分布不均, 高温沉积的结晶矿物中分布大量来自煤中的高温分解形成的球形非晶质矿物。利用孔径测定仪对不同部位的孔径进行测试, 结果

如图 3 所示。从图中可以看出越往外层孔隙越多而且多为大孔,其中微孔的孔径集中在 500 Å 左右,而大孔孔径集中在 1500 Å 附近。孔隙的大量存在为腐蚀介质的扩散提供了通道,使得其可以渗透到渣层的内部与管壁发生反应腐蚀管壁;腐蚀产物的内层虽然结构致密,但是由于存在晶格缺陷仍不足以抵挡 S^{2-} 的渗透作用。

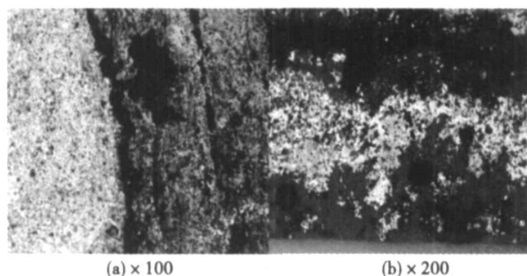


图 2 金相显微图

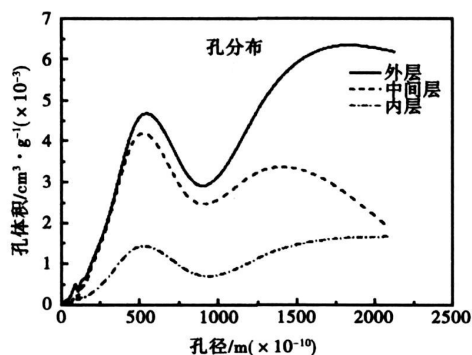


图 3 孔径分布

2.3.2 SEM—EDX 特征

在场发射扫描电镜下对腐蚀产物断面进行能谱分析,获得腐蚀产物由内而外几种主要元素的变化分布状况(见图 4),进一步对腐蚀机理进行分析。从图中也可以看出:硫、铁元素的含量很高,两者具有基本相似的分布趋势,这与腐蚀产物的主要组成为铁的硫化物相吻合;硅、铝元素主要以铝硅酸盐的形式存在,使得两者的分布趋势大致相同。在腐蚀产物内层硫、铁的含量很高,其组成应该是由腐蚀介质腐蚀管壁金属以及金属保护膜生成的铁硫化物。由内而外硫、铁元素含量总体呈下降趋势;硅、铝元素在腐蚀内层含量增加随后基本保持不变;其它如钠、镁、钾、钙等元素的含量相对较少,在整个腐蚀产物中的含量变化不明显。

推测腐蚀过程为:首先腐蚀介质 H_2S 或原子硫与管壁金属氧化膜发生反应,使得管壁失去保护层,然后进一步与管壁基体金属反应腐蚀管壁,生成铁的硫化物。在腐蚀产物的最内层主要为铁硫化物,所以其它元素的含量很少,伴随反应进行的同时,飞灰颗粒不断粘附到腐蚀产物的外层,在高温条件下熔融,使腐蚀产物内外温差升高加速了腐蚀进程。

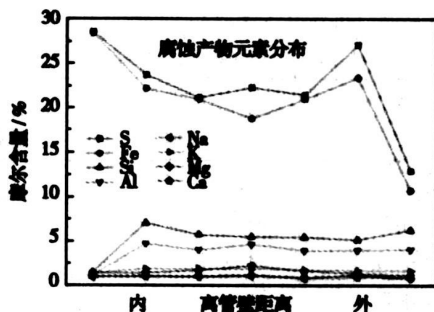


图 4 腐蚀产物断面元素分布

由于腐蚀产物结构疏松多孔,不能阻止腐蚀介质的侵入,使得腐蚀不断向基体金属发展,腐蚀不断加剧。随着腐蚀进行的同时,生成的腐蚀产物受到氧气的氧化重新转化成了铁的氧化物,其又可以继续与腐蚀介质发生反应。

在场发射扫描电镜下对腐蚀产物进行观察,其形貌特征如图 5 所示。图 5(a)中显示腐蚀产物具有层状结构;图 5(b)中的大量的垂直孔隙为腐蚀气体的扩散通道;图 5(c)为腐蚀产物高倍率下的微观结构形貌(为 1 250 倍率),从中可以看出腐蚀产物中粘附有大量的球形灰颗粒。图 6 为不同点的元素组成能谱分析图,从中可以确定不同点的元素组成。

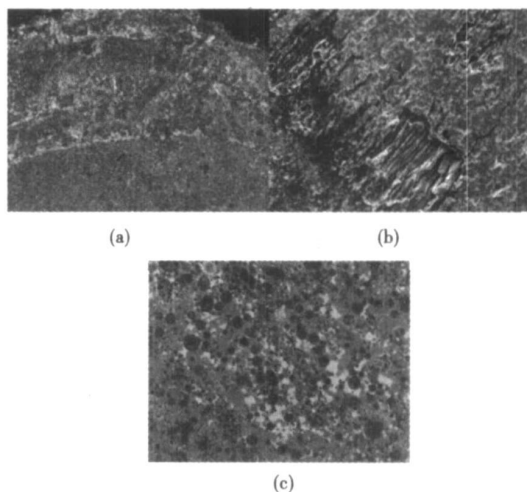


图 5 SEM 图

因此,根据以上元素、矿物组成分析,我们可以

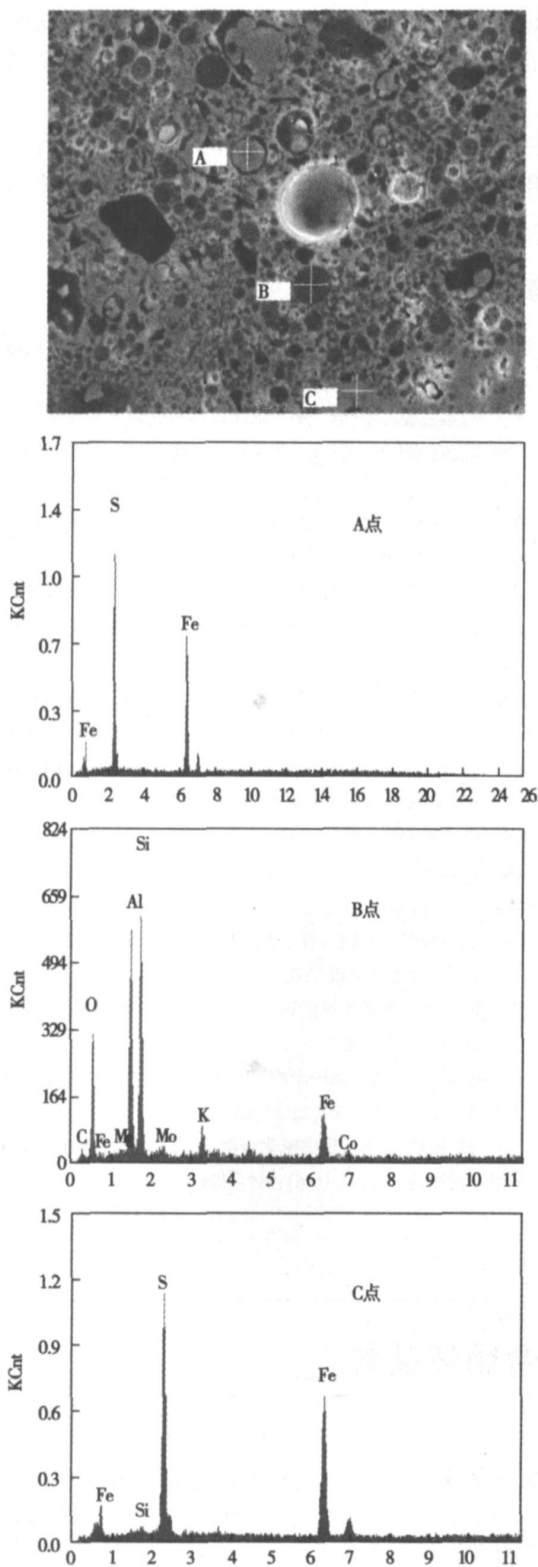


图6 能谱分析

2.4 腐蚀机理

电站锅炉水冷壁的硫腐蚀基本可以分为两种类型:硫化物型和硫酸盐型。硫化物型高温腐蚀的腐蚀产物主要是铁的硫化物和氧化物。它是锅炉水冷

壁高温腐蚀中较为常见的类型,引起硫化物型高温腐蚀的主要原因是煤粉在缺氧条件下燃烧产生了 H_2S 以及游离态硫[S],其与管壁基体金属铁以及铁的氧化物发生反应生成铁的硫化物。

2.4.1 硫化氢气体腐蚀

研究表明:当炉膛内过量空气系数 $\alpha < 1.00$ 以及当水冷壁附近因煤粉浓度过高,空气量不够而出现还原性气氛时,原煤中的硫以 H_2S 的形式释放出来的比例在75%以上^[7],通常当 $CO/(CO+CO_2)$ 由8%上升到24%时, H_2S 则由0.02%上升到0.07%,从而引起水冷壁的强烈腐蚀。在 H_2S 浓度不变时,若管壁温度低于 $300\text{ }^\circ\text{C}$,则水冷壁不腐蚀或腐蚀很慢;若壁温在 $300\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内,则腐蚀速度与壁温呈指数关系,即壁温每升高 $50\text{ }^\circ\text{C}$,腐蚀速度增加一倍^[1]。硫化氢气体具有渗透作用,它可穿过疏松的 Fe_2O_3 层和致密的磁性氧化铁层($Fe_2O_3\cdot FeO$)与其中复合的 FeO 以及管壁 Fe 发生反应,腐蚀速率与烟气中硫化氢的浓度几乎成正比,其反应如下:



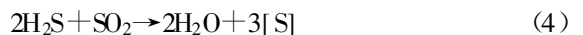
2.4.2 单质硫[S]腐蚀

煤粉在燃烧过程中也会产生一定量的原子硫,其在 $350\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ 时很容易与碳钢直接反应生成硫化亚铁($Fe + [S] \rightarrow FeS$)形成高温硫腐蚀,并且从 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 开始,其对炉管的破坏作用相当严重。原子硫的生成途径主要有以下几种:

(1) 煤中的黄铁矿 FeS_2 受热分解:



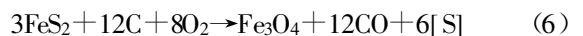
(2) 硫化氢和二氧化硫反应分解出单质硫:



(3) 硫化氢与氧气反应:



(4) FeS_2 与碳的混合物在有限的空气中燃烧⁹:



(5) 在高温下硫化氢分解也可以产生单质硫^[10]:



生成的[S]可以直接穿透管壁金属表面保护膜,并沿金属晶界渗透,进一步腐蚀锅炉水冷壁并同时使氧化膜疏松,剥裂甚至脱落;

金属硫化物腐蚀产物层相对基体金属的体积比很大,一般在 $2.5\sim 4.0$ 之间,因此,层内会产生很大的应力,腐蚀层易破裂。其熔点温度较高为 $1195\text{ }^\circ\text{C}$,性质非常稳定,即使在 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 高温下,其与氢气的

还原反应也非常低,在还原气体中能保持稳定。当温度超过其熔点温度,烟气中的氧化性气体达到一定分压时,则缓慢氧化转变成 Fe_3O_4 :



所生成的 SO_2 又可以提高原子硫的活性并加速硫酸盐型腐蚀,使腐蚀不断恶化。在 2775°C 以后其会发生分解,生成硫和自由铁^[1]。

影响水冷壁腐蚀的因素包括^[4,8-9]: 燃煤品质(主要是硫以及碱金属的含量),锅炉的燃烧工况(包括负荷的变化、燃烧器的调整、煤粉细度、一次风煤粉浓度和一、二次风的比例以及火焰是否冲墙等)和锅炉的结构等。锅炉水冷壁所处环境十分恶劣,因而其腐蚀机理很复杂,迄今人们还不能对炉膛内的腐蚀给予完整的解释,本文只是针对实际情况介绍了硫化物型腐蚀的简单机理。通过改善混煤燃烧高硫煤的比例,对水冷壁管涂层,利用渗铝管代替钢管,采用一次风反切和侧边风等措施都可以有效地降低水冷壁的高温腐蚀^[2,4,8-9]。

3 结 论

通过对水冷壁腐蚀产物进行金相显微镜、XRD、XRF、场发射扫描—能谱分析以及孔径分布分析,得出以下结论:

(1) 该电厂锅炉水冷壁腐蚀的类型为硫化物型腐蚀;

(2) 腐蚀产物呈多层结构,其外层疏松多孔,性脆易剥落;内层结构致密;微孔孔径多集中在 500 \AA 左右,而大孔则集中在 1500 \AA ;

(3) 腐蚀产物的矿物组成主要为腐蚀生成的铁

硫化物、铁氧化物以及来自飞灰颗粒的铝硅酸盐矿物;由内而外铁硫化物含量降低,铝硅酸盐含量增加;

(4) 由内而外元素分布规律为:硫和铁具有大致相似的分布趋势,总体上呈下降趋势;硅铝元素总体呈上升趋势。

参考文献:

- [1] 岑可法. 锅炉和热交换器的积灰、结渣、磨损和腐蚀的防止原理与计算[M]. 北京: 科学出版社, 1995.
- [2] 王莹, 秦裕琨, 吴少华. 水平浓淡风煤粉燃烧技术在预防水冷壁高温腐蚀中的应用[J]. 热能动力工程, 2000, 15(2): 173-174.
- [3] 徐洪. 高压锅炉水冷壁管碱腐蚀诊断与机理研究[J]. 中国电机工程学报, 2003, 23(2): 183-187.
- [4] 杨厚君, 李正刚, 李朝志, 等. DG1025 锅炉高温再热器高温腐蚀原因分析与防止措施[J]. 中国电机工程学报, 2003, 23(11): 211-214.
- [5] MAYORAL M C, ANDRÉS J M, BELZUNCE J, et al. Study of sulphidation and chlorination on oxidized SS316 and plasma-sprayed Ni-Cr coatings as simulation of hot corrosion in fouling and slagging in combustion[J]. Corrosion Science, 2006, 48(6): 1319-1336.
- [6] BRYERS RICHARD W. Fireside slagging, fouling, and high-temperature corrosion of heat-transfer surface due to impurities in steam-raising fuels[J]. Prog Energy Combust Sci, 1996, 22: 29-120.
- [7] 刘青, 吕俊复, 张建胜, 等. 还原态下流化床煤热解硫的释放[J]. 中国矿业大学学报, 2003, 32(4): 367-370.
- [8] 陈红菊. 火电厂锅炉水冷壁热腐蚀机理的研究现状[J]. 电力建设, 2000, 21(2): 17-20.
- [9] 赵虹, 魏勇. 燃煤锅炉水冷壁烟侧高温腐蚀的机理及影响因素[J]. 动力工程, 2002, 22(2): 1700-1704.
- [10] 杨波, 田松柏. 不同形态硫化物腐蚀行为的研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2004, 16(6): 385-388.

(编辑 何静芳)

新 技 术

蒸汽回注式燃蒸联合循环装置

据《Теплоэнергетика》2005 年 4 月号报道,在向动力燃气轮机装置的空气和/或燃气通路内喷入蒸汽的燃蒸联合装置(ПГУ ВП)内,利用燃料燃烧产物(燃气)和汽水工质,它们以蒸汽燃气混合的形式在燃气轮机装置中膨胀。回注蒸汽式燃蒸联合循环装置的特点是工艺过程相当简单和高效率。

近年来,世界各国对这种装置各个热力系统进行了研究和优化。本文分析了 ПГУ ВП 各个典型的热力系统方案、其特点和经济性指标。

ПГУ ВП 的经济性取决于燃气轮机装置的初参数、蒸汽相对流量、外部空气特性,及文中列出的各个辅助特性。

所完成的分析首先允许评定某种热力系统的合理性,其次表明 МЭС-60 型余热利用回注蒸汽式燃蒸联合循环装置具有很高的经济指标。

(吉桂明 供稿)

has realized a flameless combustion and the reactor has a uniform temperature distribution, the pollutant emission level of exhaust gases is far lower than that set by the applicable national standard. **Key words:** flameless combustion at a normal air temperature, coal-fired boiler being converted to burn gas, high efficiency, reduction of emissions

链条炉横向配风不均匀性的研究= **An Investigation of the Non-uniformity of Transversal Air Distribution for a Chain Grate Stoker** [刊, 汉]/CHANG Bin, YU Ya-hui, JI Jun-jie, et al (Thermal Energy Engineering Research Institute under the Shanghai Jiaotong University, Shanghai, China, Post Code: 200240)// Journal of Engineering for Thermal Energy &Power. — 2007, 22(3). — 288 ~ 291

The non-uniformity of transversal air distribution in a chain grate stoker can seriously affect the stoker efficiency. To solve this problem, real stoker cold-state tests have been performed of the air supply system of a 20 t/h chain grate stoker in 7 operating regimes. The test results show that the unsatisfactory lateral seal of the grate and air damper deformation are the main causes leading to the non-uniformity of air distribution. With the actually measured data serving as boundary conditions, a numerical simulation was conducted of air flow in a single wind box by employing a $k-\epsilon$ turbulence model. It has been found that the diffusion-flow pressure drop and a conversion from a kinetic pressure to a static one as well as a turbulence perturbation in the wind box can cause the non-uniformity of transversal air distribution. In the light of the respective merits of large-air-box and small-air-funnel air supply system developed in China and underfeed air supply mode of foreign-made incinerators, proposed was an air supply system incorporating an underfeed large-air-box and small-air-funnel. A numerical simulation of the above two kinds of air supply system indicates that the improved air supply system can effectively enhance the uniformity of transversal air distribution. **Key words:** chain grate stoker, cold state test, transversal air distribution, numerical simulation

燃煤电站锅炉高温腐蚀特征的研究= **A Study of High-temperature Corrosion Characteristics of Coal-fired Utility Boilers** [刊, 汉]/GAO Quan, ZHANG Jun-ying, QIU Ji-hua, et al (National Key Laboratory on Coal Combustion under the Central China University of Science and Technology, Wuhan, China, Post Code: 430074)// Journal of Engineering for Thermal Energy &Power. — 2007, 22(3). — 292 ~ 296

By adopting a variety of microscopic analytic methods, such as metallographic microscope and X-ray diffraction analysis, X-ray fluorescent probe analysis, electronic microscope-energy spectrum analysis by field emission scanning and aperture testing etc., a systematic analysis was conducted for the corrosion products of the water wall of a coal-fired utility boiler. The results of the analysis show that the corrosion products assume a laminar structure with its outer layer being loose and porous and its inner layer rather compact. The corrosion products mainly consist of iron sulfide, iron oxide and a small quantity of silicate. The element distribution regularity of the corrosion products from inside to outside can be given as follows: the content of silicon and aluminium assumes an ascending tendency and that of sulfur and iron a descending tendency. The mineral matter mainly includes iron sulfide and iron oxide generated by corrosion as well as silicon aluminate which originated from fly-ash particles. A comprehensive analysis of the composition and microscopic characteristics shows that the corrosion of the water wall pertains to one of sulfide type. **Key words:** high temperature corrosion, water wall, microscopic structure, X-ray diffraction, coal combustion

基于自抗扰的多变量解耦控制在球磨机的应用= **Application of an Auto-disturbance-rejection-controller-based Multivariable Decoupling Control in Ball Mills** [刊, 汉]/MA Yong-guang, HAO Na, LI Peng-fei, et al (College of Control Science and Engineering under the North China University of Electric Power, Baoding, China, Post Code: 071003)// Journal of Engineering for Thermal Energy &Power. — 2007, 22(3). — 297 ~ 300

A ball mill-based milling system in a thermal power plant is a typical three-input and three-output system. There is a se-