3 月

Vol. 25 No. 2

2019 Mar.

# 电站锅炉水冷壁高温腐蚀成因与对策研究

洪'熊小鹤'刘 兴',谭厚章',邓双辉',王 萌'

(1.江苏方天电力技术有限公司) 江苏 南京 320100; 2.西安交通大学 热流科学与工程教育部重点实验室 陕西 西安 710049)

要: 亚临界以上参数的大型电站锅炉水冷壁温较高 .低 NO. 分级燃烧技术的应用使主燃烧区域处 于贫氧状态 往往导致严重的高温腐蚀。选取某 300 MW 电站锅炉发生高温腐蚀后的水冷壁管为研 究对象 通过割管取样、电镜表征分析等手段 对高温腐蚀原因、类型进行了研究。 研究结果表明 腐 性产物中含有大量 FeS 属于典型的硫化物型腐蚀。腐蚀管样表面覆盖有肉眼可见的蓝色、黄绿色物 质 其主要成分为铁的氧化物、铁的硫化物以及锌的硫化物; 硫化物在蓝色物质中主要为 FeS 晶体 晶 体尺寸大小在  $10\sim20~\mu m$  是现规则六方晶体结构; 黄绿色物质则主要为 ZnS 同时 腐蚀管样表面还 发现大量未燃尽碳颗粒 表明炉内配风不合理 存在火焰中未燃尽的煤粉和飞灰颗粒刷墙现象。燃烧 器改造后 进行了冷态空气动力场烟花调试 发现整体切圆状况良好 符合设计要求 无偏离炉膛几何 中心。一次风切圆直径为 790 mm ,基本与设计值吻合 ,各层气流相对舒展 ,无明显贴壁现象 ,炉内烟 花模拟的火焰充满度良好,炉内空气动力场状况明显改善;从改造后热态运行结果看,锅炉对煤种适 应性有极大改善 燃烧稳定性和防结渣能力均有较大提升 在贫煤 50%掺烧比例下 锅炉出力可保持 800 t/h 以上连续运行,看火孔火焰均匀,未发现大块连续结焦现象,高温腐蚀现象明显减轻。

关键词: 电站锅炉; 水冷壁; 高温腐蚀; H<sub>2</sub>S; 贫氧

中图分类号: TK224 文献标志码: A 文章编号: 1006-6772(2019) 02-0144-05

# Study on high temperature corrosion products composition of water wall tube in a utility boiler and assessment of reconstruction

XU Hong<sup>1</sup> ,XIONG Xiaohe<sup>2</sup> ,LIU Xing<sup>2</sup> ,TAN Houzhang<sup>2</sup> ,DENG Shuanghui<sup>2</sup> ,WANG Meng<sup>2</sup> (1. Jiangsu Fangtian Electric Power Technology Co. Ltd. Nanjing 320100 China;

2.MOE Key Laboratory of Thermo-Fluid Science and Engineering Xi'an Jiaotong University Xi'an 710049 China)

Abstract: The water wall temperature of large utility boilers with sub-critical and above parameters is generally high. The application of low NO, staged combustion technology leads to the oxygen deficiency in the primary combustion zone, which often causes serious high temperature corrosion. The sample of the water wall tube after high temperature corrosion was cut off from a 300 MW utility boiler for characterization analysis. The cause and the classification of high temperature corrosion were discussed. The results show that the corrosion products contain a large amount of FeS, which belongs to typical sulfide corrosion. Blue and yellow-green products are covered on the tube surface, whose main composition are iron oxides and sulfides. The iron sulphides in the blue products are FeS while in yellow-green products are ZnS.The FeS presents a hexagonal crystal and with a size of 10-20 µm. Meanwhile large amount of unburned fly ash particles were found at the surface of the sample tube ,indicating that the air distribution in the furnace were irrational and the flame brushing walls phenomenon was existent. After the reconstruction of the burners the cold aerodynamic field using fireworks in furnace was conducted. It is found that the whole tangential circle is in good condition and does not deviate from the geometric center of the furnace which meets the design requirements. The diameter of imaginary primary air tangential circle is 790 mm, which basically coincides with the design value. The air flow in each layer is relatively stretched and no obvious brushing walls phenomenon is observed. The imaged flame is full of the furnace and the condition of the aerodynamic field is obviously improved. The hot state operating results show that the adaptability to coal change is greatly

收稿日期: 2019-01-18; 责任编辑: 张晓宁 **DOI**: 10.13226/j.issn.1006-6772.19011810

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51876162)

作者简介: 徐 洪( 1961—) ,男 ,江苏南京人 ,研究员级高级工程师 ,主要从事锅炉金属管壁腐蚀防治方面研究。通讯作者: 谭厚章(1965—) ,男 教授 ,主要从事煤的清洁燃烧与高效利用研究。E-mail: tanhz@ xjtu.edu.cn

引用格式:徐洪 熊小鹤 刘兴 / 等.电站锅炉水冷壁高温腐蚀成因与对策研究[J].洁净煤技术 2019 25(2):144-148.

XU Hong XIONG Xiaohe LIU Xing et al. Study on high temperature corrosion products composition of water wall tube in a utility boiler and assessment of reconstruction [J]. Clean Coal Technology 2019 25(2):144-148.



移动阅读

improved the combustion stability and anti-slagging ability are greatly improved. The boiler can be continuous operated above 800 t/h load under 50% blending ratio of lean coal. The flame colour is uniform and no large continuous coking phenomenon was found. The high temperature corrosion was obviously relieved.

Key words: boiler; water wall; high temperature corrosion; H2S; oxygen deficiency

#### 0 引 言

随着环保政策的趋严,特别是2014年《火电厂 大气污染物排放标准》(GB 13223-2011)[1] 规定的 100 mg/m3和 2015 年《全面实施燃煤电厂超低排放 和节能改造工作方案》[2] 规定的 50 mg/m3的氮氧化 物超低排放标准的执行,发电厂一般采用低 NO,燃 烧器配合燃料分级、空气分级等措施实现 NO。的低 排放 导致主燃烧区域长时间缺氧运行 造成水冷壁 管高温腐蚀 / 管壁减薄。 随着运行时间延长 / 出现管 内蒸汽泄漏事故 造成机组非停 威胁安全运行。高 温腐蚀的影响因素主要有钢材种类、烟气成分、熔盐 沉积、壁温等[3]。 刘武等[4] 研究了 super 304H 钢在 模拟烟气和煤灰中的腐蚀特性; 张知翔等[5] 模拟现 场烟气成分,对比了 T91 和 12CrMoV 两种钢在 H,S 和 SO,气氛下耐腐蚀性能 ,发现 T91 钢的耐腐蚀能 力强于 12CrMoV; Hussain 等[6]比较了 4 种过热器钢 材的耐腐蚀性能,发现耐腐蚀性由高到低依次为 T92 > 347HFG > HR3C > 625 其腐蚀性能的差异主 要与合金中Cr、Ni等元素含量密切相关。研究表 明 Cr 可有效减缓腐蚀速率[7]。吴广君[8] 在实验室 模拟锅炉水冷壁高温腐蚀,并开展了热分析动力学 研究; Nakagawa 等<sup>[9]</sup> 在实验室直接燃煤产生烟气 . 观察不同钢样燃煤烟气中的腐蚀速率; Mrowec [10] 测 试了新型合金 Fe30Mo9Al 在高含硫气氛下的抗腐 蚀性能; 吴佐莲等[11]比较了 HR3C、TP310 等 6 种耐 热钢耐腐蚀性能,认为 HR3C 的耐腐蚀性能最强。 前人主要是在实验室开展模拟现场烟气环境研究, 与现场真实的炉内腐蚀环境差异较大 受煤质波动、 运行参数调整等影响 炉内燃烧反应条件(气氛、温 度) 复杂。本文对某电厂高温腐蚀后的水冷壁进行 割管取样 对管外壁的腐蚀产物进行表征分析 ,通过 分析燃烧器改造后炉内运行状况,探究高温腐蚀的 原因,为机组运行提供参考。

#### 1 某电厂高温腐蚀现状

某电厂 330 MW 四角切圆锅炉,为亚临界、单炉膛、一次中间再热、平衡通风、露天布置、四角切圆、固态排渣、全钢构架、全悬吊结构 π 型锅炉,布置 6层一次风喷口,一、二次风喷口间隔布置,水冷壁管



图 1 割管后的腐蚀管样

Fig. 1 Sample of corroded tube

电厂常用 2 种典型入炉煤煤质特性见表 1 ,其煤质差异较大 ,贫煤  $V_{\rm daf}$  = 12.74% ,烟煤  $V_{\rm daf}$  = 37.23% 2 种煤硫分均在 0.7%以上 ,属于高硫煤。

表 1 典型入炉煤煤质 Table 1 Typical coal analysis

| 煤种  | 烟煤        | 贫煤         |
|---|-----------|------------|
| $M_{\rm t}$ /%                                  | 5. 80     | 3. 60      |
| $M_{ m ad}$ /%                                  | 5. 25     | 3. 43      |
| $A_{ m ar}$ /%                                  | 23. 36    | 25. 59     |
| $V_{ m daf}$ / %                                | 37. 23    | 12. 74     |
| $FC_{ m ad}$ /%                                 | 44. 73    | 61. 90     |
| $w(S_{ m t,ar})$ /%                             | 0. 75     | 1.00       |
| $Q_{\rm net  ar}/({\rm  kJ  \bullet  kg}^{-1})$ | 21 021.34 | 22 251. 99 |
|   |           |            |

为了揭示水冷壁管高温腐蚀成因,对腐蚀后的水冷壁管进行割管取样,对腐蚀产物进行扫描电镜及能谱(SEM-EDS)分析。

### 2 试验结果与分析

#### 2.1 腐蚀产物微观形貌

取样管外壁蓝色腐蚀层扫描电镜结果如图 2

145

所示 ,腐蚀产物呈多层分布 ,为烟气中气相产物 在管外壁冷凝沉积 ,腐蚀产物由不同大小的颗粒 状物质覆盖。腐蚀产物呈规则六方晶体结构 ,尺 寸在  $10\sim20~\mu m$  ,结合 EDS 元素分析可知 ,004 区域主要元素组成为  $Fe \times S \times O$  ,为铁的氧化物和硫化物。

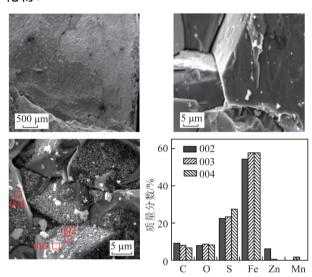


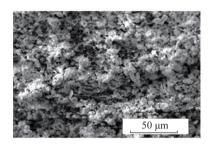
图 2 蓝色腐蚀层微观形貌及 EDS 元素分析
Fig. 2 Micromorphology and EDS element analysis of blue
corrosion layer

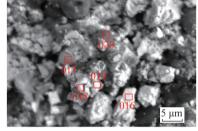
蓝色腐蚀层形状致密 ,与金属的"烤蓝"工艺类似 推测氧化物成分主要为  $Fe_3O_4$  ,硫化物主要为  $Fe_5$  晶体。在  $Fe_5$  晶体上零散分布大小不一、形状不规则的颗粒 ,这是烟气中颗粒物的主要来源 ,初步判断为未燃尽煤粉。选取图 2 SEM 谱图中 002、003 区域进行 EDS 元素分析 ,发现含有大量未燃尽碳 ,进一步证实为煤粉颗粒 ,除 C 元素外 ,有较多的 S、Fe 元素 ,说明腐蚀产物  $Fe_5$  很大程度直接来源于入炉煤中的黄铁矿受热分解 ,其主要反应式为

$$FeS_2 = FeS + [S]$$
 (1)

煤中黄铁矿在高温下受热分解 ,生成的 FeS 以 气态形式释放 ,FeS 熔点为  $1195 \,^{\circ}$  在温度较低时 ,可稳定存在 遇到温度相对较低的水冷壁( $400 \sim 500 \,^{\circ}$ ) 时 ,会在管壁上冷凝沉积 ,是多层分布结构。

与蓝色腐蚀层不同,黄绿色腐蚀层为多孔隙松散结构(图3),有熔融状的煤灰球形颗粒,结合 EDS分析可知,产物主要为多种金属硫化物,其中 ZnS 含量最多 ZnS 是闪锌矿的主要成分,根据纯度不同,可呈现白到黄之间的不同颜色。除 Zn 以外,还含有 Na、Al、K、Fe、Ca、Ga 等金属元素和 C、O 等非金属元素 再次证实管壁外侧覆盖产物的主要成分源于煤,说明存在火焰刷墙现象。





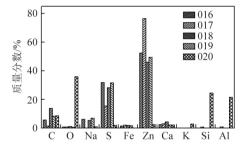


图 3 黄绿色腐蚀层微观形貌及 EDS 元素分析

Fig. 3 Micromorphology and EDS Element Analysis of Yellow-green Corrosion Layer

#### 2.2 高温腐蚀的影响因素

高温腐蚀影响因素很多 $^{[17]}$  壁温是关键因素之一。当壁温低于 $^{300}$  ℃时,腐蚀速度很慢或不腐蚀;当壁温在 $^{400}$   $^{<500}$  ℃时,壁温每升高 $^{50}$   $^{K}$  腐蚀速度加快  $^{16}$   $^{[18]}$  。壁面温度的升高一方面加剧了高温腐蚀,另一方面使得水冷壁管内结垢,换热热阻增大,进一步升高壁温。煤粉在炉内燃烧时生成的 $^{50}$   $^{50}$ 

腐蚀。通常,还原性气氛中 CO/( CO+CO<sub>2</sub>) 由 8%增至 24%时,H<sub>2</sub>S 含量则由 0.02%增至 0.07%,比烟气中 SO<sub>3</sub>的体积分数高约 100 倍,从而引起水冷壁的强烈腐蚀<sup>[19]</sup>。此外,煤种对高温腐蚀的影响还表现为低挥发分的无烟煤和贫煤由于燃尽较为困难,火焰拖长,易在水冷壁区域形成还原性气氛,导致高温腐蚀;煤粉细度,大也易形成还原性气氛,造成高温腐蚀;煤粉细度大,动量大,易直接冲刷水冷壁,加速高温腐蚀;燃烧器设计不合理、安装误差以及燃烧器自身性质( 如预燃室型燃烧器容易造成火焰直接冲刷水冷壁) 均会对高温腐蚀产生影响;在运行中,给水品质控制不严,造成管内结垢,使管壁温度升高,也会导致高温腐蚀,此外,送风不足会造成炉内

还原性气氛而导致高温腐蚀。

### 2.3 高温腐蚀类型及腐蚀机理

通常电站锅炉水冷壁高温腐蚀的类型有 2 种: 硫酸盐型腐蚀和硫化物型腐蚀 $^{[18]}$ 。硫酸盐型腐蚀主要是与  $SO_3$  有关的中间产物  $Na_3$   $Fe(SO_4)_3$  、  $K_3$   $Fe(SO_4)_3$  对基体 Fe 的破坏 其主要反应式为

$$10\text{Fe} + 2\text{Na}_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3 = 3\text{Fe}_3\text{O}_4 + 3\text{FeS} + 3\text{Na}_2\text{SO}_4$$
 (2)

腐蚀产物中氧元素含量大于硫元素 ,但实际上仅发现硫元素大量存在 ,并未发现氧元素 ,说明取样管并不是硫酸盐型腐蚀 ,而是硫化物型腐蚀。对于硫化物型腐蚀 ,主要腐蚀源来自  $H_2S$  ,在缺氧环境下 ,煤中大量硫以气态  $H_2S$  形式释放 , $H_2S$  具有强腐蚀性 ,可直接与基体 Fe 反应 ,反应方程式为

$$Fe + H_2S = FeS + H_2$$
 (3)

同时也可与基体外表的铁氧化物反应生成 FeS 主要反应式为

$$FeO + H_2S = FeS + H_2O$$
 (4)

$$3Fe_2O_3 + 7H_2S = 6FeS + 7H_2O + SO_2$$
 (5)

 $Fe_3O_4 + 4H_2S = FeS + Fe_2S_3 + 4H_2O$  (6) 另一个腐蚀源为活性硫原子 主要反应式为

$$Fe + [S] = FeS$$
 (7

活性硫原子来源与 H,S 密切相关 主要反应有

$$2H_2 S + SO_2 = 2H_2O + 2[S]$$
 (8

$$2H_2S + O_2 = 2H_2O + 2[S]$$
 (9)

$$H_2S = [S] + H_2$$
 (10)

此外 煤种黄铁矿在高温下也能产生活性硫原子 反应方程为

$$FeS_2 = FeS + [S]$$
 (11)  
 $3FeS_2 + 12C + 8O_2 = Fe_3O_4 + 12CO + 6[S]$ 

(12

通常电站水冷壁所用的耐热钢,在高温下形成3层连续的、由内向外依次为FeO—Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>—Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的具有一定保护性的氧化膜,但由于H<sub>2</sub>S、[S]对金属氧化膜具有很强的破坏作用,直接渗透穿过氧化膜,并继续沿金属晶界渗透,促使金属内部基体硫化,氧化膜变得疏松、开裂,甚至直接剥落。

#### 2.4 燃烧器改造

对主燃烧区域垂直高度方向的空气过剩空气系数进行重新分布,通过多喷口小流量的布置方式,实现对燃烧过程的精确控制,将燃料分级和空气分级有机结合起来,降低主燃烧区域热负荷、防止锅炉结渣的同时,抑制炉内 NO<sub>x</sub>的生成,实现深度低氮燃烧。主燃烧区域上部的燃尽风(FF)以及高位燃尽风(SOFA)布置,可有效调节和控制燃烧

过程,保证焦炭颗粒高燃尽率的同时,大幅削减烟气中 NO<sub>x</sub>排放。主要改造原则如下:① 不改变原主燃烧器框体结构形式、不改变切圆;② SOFA 风喷嘴采用四角布置;③ 不影响原锅炉热效;④ 不破坏原有锅炉主钢架结构;⑤ 不改变原有热工电缆桥架走向;⑥ 改造后,燃烧系统完全能够与其他锅炉辅机相匹配;⑦ 改动少、投资省、施工方便;⑧ 在降低脱硝入口氮氧化物的前提下,确保设备安全、经济运行,保证炉内还原性气氛,实现高温腐蚀可控,保证锅炉效率。

为了改善炉内还原性气氛,适应难燃的贫煤煤 质特性,对原有燃烧器进行了改造,具体改造措施:

- ① 更换 5 层一次风喷口,调整周界风风率;
- ② 改变一次风喷口形式(加装钝体) 更换 5 层一次风喷嘴体;
  - ③ 一次风与二次风呈大小切圆布置;
- ④ 更换 8 层二次风喷口,对各层二次风率进行 重新分配,为增加 3 层高位燃尽风(SOFA) 风率创造 条件(燃尽风采用较高位布置 6.3 m 左右);
- ⑤ 增加一层高位燃尽风,调整燃尽风风道隔板,与燃尽风风率相适应;
- ⑥ 全部更换四角 SOFA 喷口以及 SOFA 水冷壁管屏:

对改造后的炉内进行空气动力场冷态烟花调试,发现整体切圆状况良好,符合设计要求,无偏离炉膛几何中心。一次风切圆直径为790 mm 基本与设计值吻合,各层气流相对舒展,无明显贴壁现象,炉内烟花模拟的火焰充满度良好,如图4所示。



图 4 冷态空气动力场烟花测试(D层、一、二次风混投) Fig. 4 Cold air dynamics fireworks test (D layer burner, the primary and secondary air is in operation)

改造后锅炉对煤种适应性极大改善,提升了燃烧稳定性和防结渣能力,贫煤50%掺烧比例下,锅炉出力保持800 t/h 以上连续运行。看火孔火焰均匀,未发现大块连续结焦现象(图5),火焰刷墙现象得到明显改善。



图 5 水冷壁看火孔处结焦状况

Fig. 5 Slagging status from the water wall observation hole

## 3 结 论

- 1) 样管的主要腐蚀产物为 FeS 属于典型硫化物型高温腐蚀。
- 2) 典型的蓝色腐蚀层为铁的氧化物和硫化物,铁的硫化物以 FeS 为主; 黄绿色腐蚀层主要由 ZnS 构成 有少量飞灰附着。 SEM EDS 分析表明 ,FeS 为形状规则的六方晶体 ZnS 为疏松多孔结构 ,为腐蚀介质提供了腐蚀通道。
- 3) 燃烧组织不合理,火焰刷墙形成还原性气氛,是高温腐蚀的主要原因。通过燃烧器改造,重新组织炉内空气动力场,火焰刷墙现象得到明显改善,缓解了高温腐蚀。

#### 参考文献(References):

- [1] 中国环境科学研究院 国电环境保护研究院.火电厂大气污染物排放标准: GB 13223—2011 [S].北京:中国环境出版社, 2012.
- [2] 环境保护部,国家发展和改革委员会,国家能源局.关于印发《全面实施燃煤电厂超低排放和节能改造工作方案》的通知 [EB/OL].(2015-12-11).http://www.mee.gov.cn/gkml/hbb/bwj/201512/t20151215\_319170.htm.
- [3] 容銮恩 袁镇福 刘志敏 等.电站锅炉原理[M].北京:中国电力出版社 1997.
- [4] 刘武 鲁金涛 黃锦阳 . 等. Super 304H 钢在 650 ℃ 模拟烟气侧腐蚀行为实验 [J]. 热力发电 2018 A7(6): 78-84.

  LIU Wu .LU Jintao ,HUANG Jinyang et al. Experment of the corrosion behavior of Super 304H steel in simulative coal ash/flue gas

environment at 650 °C [J]. Thermal Power Generation ,2018 ,47 (6): 78-84.

[5] 张知翔 成丁南 边宝 等.水冷壁材料在模拟烟气中的高温腐蚀研究[J].材料工程 2011 39(4):14-19.

- [6] HUSSAIN Tanvir SYED A U NIGEL J S.Trends in fireside corrosion damage to superheaters in air and oxy-firing of coal/biomass
  [J].Fuel 2013 ,113:787-797.
- [7] 李美栓.金属的高温腐蚀[M].北京: 冶金工业出版社 2001.
- [8] 吴广君.实验室模拟锅炉水冷壁高温腐蚀的热分析动力学研究 [D].杭州: 浙江大学 2005.
- [9] NAKAGAWA K ,KITAGAWA M ,TUMITA Y ,et al. High temperature corrosion of water wall tube in coalfired combustion gases [J]. Le Journal de Physique IV ,1993 ,3 (C9): 787-796.
- [10] MROWEC S.The problem of sulfur in high-temperature corrosion
  [J].Oxidation of Metals ,1995 ,44(1/2):177-209.
- [11] 吴佐莲,王志超,张喜来,等.超超临界锅炉受热面管材高温腐蚀试验[J].热力发电,2018,47(3):123-127.
  WU Zuolian, WANG Zhichao, ZHANG Xilai, et al. Experimental of high temperature corrosion of heating surface in ultra-super-critical boilers [J]. Thermal Power Generation, 2018,47(3): 123-127.
- [12] 刘洋 / 牛艳青 . 谭厚章 . 等. 生物质锅炉二级过热器结渣恶化机制分析[J]. 中国电机工程学报 2011 31(14):8-12.

  LIU Yang NIU Yanqing , TAN Houzhang et al. Mechanism of deterioration of the deposits on secondary super-heater in biomass-fired boiler [J]. Proceedings of the CSEE 2011 31(14):8-12.
- [14] 刘洋 刘正宁 .谭厚章 等.生物质灰结渣机理研究[J].工程热物理学报 2010 31(5):895-899.

  LIU Yang ,LIU Zhengning ,TAN Houzhang ,et al. Mechanism of biomass ash slagging [J]. Journal of engineering thermophysics , 2010 31(5):895-899.
- [15] NIU Yanqing ,DU Wenzhi ,TAN Houzhang. Futher study on biomass ash characteristics at elevated ashing temperatures: The evolution of K ,Cl ,S and the ash fusion characteristics [J]. Bioresource Technology 2013 ,129: 642-645.
- [16] YU Xuehai.Investigation of fireside corrosion at water-cooled wall from a coal-fired power plant in China[J]. Applied Thermal Engineering 2017, 127: 1164-1171.
- [17] 熊小鹤 潭厚章 刘海玉 海.模糊层次分析法在电站锅炉高温腐蚀影响因素定量分析中的应用 [J]. 动力工程 ,2009 ,29 (7):622-626.
  - XIONG Xiaohe ,TAN Houzhang ,LIU Haiyu ,et al. Application of FAHP in Quantitative analysis on factors influencing high temperature corrosion in utility boilers [J]. Journal of Power Engineering 2009 29(7):622-626.
- [18] 岑可法 樊建人 池作和 海.锅炉和热交换器的积灰、结渣、磨损和腐蚀的防止原理和计算[M].北京: 科学出版社,1994.
- [19] 岑可法 周昊 池作和.大型电站锅炉安全及优化运行技术 [M].北京:中国电力出版社 2003.