中国电力
Electric Power
ISSN 1004-9649,CN 11-3265/TM

《中国电力》网络首发论文

题目：440t/h 燃煤锅炉低氮燃烧模式下水冷壁高温腐蚀分析
作者：王毅斌，张思聪，谭厚章，林国辉，王萌，卢旭超，杨浩
收稿日期：2020-04-20
网络首发日期：2021-03-05
引用格式：王毅斌，张思聪，谭厚章，林国辉，王萌，卢旭超，杨浩．440t/h 燃煤锅炉低氮燃烧模式下水冷壁高温腐蚀分析．中国电力．
https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3265.TM.20210305.1429.004.html

网络首发：在编辑部工作流程中，稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定，且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式（包括网络呈现版式）排版后的稿件，可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定；学术研究成果具有创新性、科学性和先进性，符合编辑部对刊文的录用要求，不存在学术不端行为及其他侵权行为；稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准，正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性，录用定稿一经发布，不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容，只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

出版确认：纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊（光盘版）》电子杂志社有限公司签约，在《中国学术期刊（网络版）》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版，以单篇或整期出版形式，在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊（网络版）》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物（ISSN 2096-4188，CN 11-6037/Z），所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。

网络首发时间：2021-03-05 16:05:15
网络首发地址：https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3265.TM.20210305.1429.004.html

440t/h 燃煤锅炉低氮燃烧模式下水冷壁高温腐蚀分析

王毅斌[1]，张思聪[1]，谭厚章[*,1]，林国辉[2]，王萌[1]，卢旭超[1]，杨浩[3]

（1. 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；2. 浙江巨化热电有限公司，浙江 衢州 324004；3. 西安格瑞电力科技有限公司，陕西 西安 710049）

摘要：分别采用 X 射线荧光光谱、X 射线衍射光谱、电镜扫描和能谱分析等方法，对某 440t/h 燃煤锅炉下层燃烧器附近水冷壁区域收集的腐蚀层进行详细表征，分析并讨论腐蚀产物的形成和痕量元素富集特点。结果表明：腐蚀内层主要为 FeS_2、Fe_2O_3、PbS 和 ZnS，但 Pb 比 Zn 富集程度高；腐蚀外层以 ZnS、PbS、GaS、$Fe_{1-x}S$ 和 $Zn_{1.0}Al_{1.04}S_{2.13}$ 为主，还含有少量 Ga、Se、Bi 等元素，但 Zn 与 Ga 元素富集程度显著高于内层；腐蚀层中 Pb、Zn、Ga、Se、Ge、As、Bi、Th、Sn、Sb 等元素，主要通过气化-冷凝和粘附的未燃尽碳颗粒释放析出的方式到达管壁，部分元素仍存在二次气化现象并扩散至腐蚀层深处，以进一步增大腐蚀裂纹尺度。基体铁的氧化和硫化反应同时发生并相互竞争，靠近基体侧腐蚀层先发生裂缝后逐渐开始破碎。黄铁矿向外转移中会释放气态硫并生成多种晶型的磁黄铁矿，这说明气态硫在腐蚀过程中扮演重要作用。此外，沉积层中微细颗粒和气态痕量元素可能会向基体侧移动与扩散渗透，增加腐蚀内部应力进而加剧腐蚀。

关键词：低氮燃烧；硫化氢；高温腐蚀；硫化锌；硫化铅；痕量元素

Analysis on High Temperature Corrosion of Water-Wall in a 440t/h Boiler under Low-NO_x Combustion Mode

WANG Yibin[1], ZHANG Sicong[1], TAN Houzhang[*,1], LIN Guohui[2], WANG Meng[1], LU Xuchao[1], YANG Hao[3]

(1. MOE Key Laboratory of Thermal Flow Science and Engineering, Xi’an Jiaotong University, Xi’an 710049, China; 2. Zhejiang Juhua Cogeneration Co., Ltd., Quzhou 324004, China; 3. Xi’an GeRui Power Science and Technology Co., Ltd., Xi’an 710049, China)

Abstract: The corrosive products that were collected from water-wall tubes close to burners at the lowest layer in a 440 t/h coal-fired furnace, were characterized by various technology methods including X-Ray Fluorescence spectrum (XRF), X-Ray power Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscope and Energy Dispersive System (SEM-EDS), for the analysis and discussion of the formation of corrosive products and enrichments of trace elements. The results showed that inner corrosive layer was mainly composed of FeS_2, Fe_2O_3, PbS and ZnS, with higher enrichment of Pb element than Zn. While in the outer corrosive layer, ZnS, PbS, GaS, $Fe_{1-x}S$ and $Zn_{1.0}Al_{1.04}S_{2.13}$ were the major compositions of the mineral phases with minor elements of Ga, Se and Bi, but more significant enrichment of Zn and Ga elements were observed than that in the inner corrosive layer. Trace elements including Pb, Zn, Ga, Se, Ge, As, Bi, Th, Sn, Sb were enriched both in inner and outer corrosive layer.

They were formed mainly via the vaporization-condensation of gaseous species from coal combustion and the release from the unburned carbon particle that adhered to water-wall tube surfaces. Moreover, some of condensed trace elements may re-vaporize and then diffuse into deeper corrosion layer, which would further cause the growth of the crack opening size in corrosion. During the corrosive process, the oxidation and sulfidation reactions of iron matrix occurred simultaneously and competed with each other. The cracks were first formulated at the corrosive layer adjacent to iron matrix and then as the cracks developed, it started to break into small patches. Various kinds of pyrrhotite with different crystal sizes would be generated and some gaseous sulfur would be released as the pyrite migrated toward the outer layer, which suggests that gaseous sulfur may play an important role in corrosive process. Additionally, the migration and diffusion of fine particles and gaseous trace elements into iron matrix side may further accelerate the rate of internal stress cracking, to promote the diffusion of corrosive gases and aggravate the corrosion.

This work is supported by National Natural Science Foundation of China (No.51876162, No.51906198).

Key words: low-NO_x combustion; hydrogen sulfide; high-temperature corrosion; zinc sulfide; lead sulfide; trace elements

0 引言

为了达到氮氧化物超低排放的要求，中国大型燃煤锅炉普遍采用了空气分级+低氮燃烧器改造的技术路线[1-2]，以显著降低炉膛出口氮氧化物排放浓度约至 550mg/Nm^3，再结合尾部 SCR 非选择性脱硝技术，最终实现 NO_x 排放浓度小于 50mg/Nm^3。但是，低氮燃烧改造后势必会引起炉内局部特定区域水冷壁出现高温腐蚀，其腐蚀速率快慢同入炉煤含硫量、近壁面气体浓度(H_2S、O_2、CO、CO_2、H_2O 等)等因素直接相关[3-6]。为了实现更高的炉内 NO_x 减排量，炉内燃烧器喷口若选择过低的过量空气系数（α低于 0.85~0.95），燃尽风喷口与上层燃烧器区域之间易形成强还原气氛，高浓度的 H_2S、CO 气体和低浓度 O_2 的瞬时交变将对水冷壁向火侧材料造成严重的高温腐蚀，尤其在响应电网大幅度调峰时近壁面气氛变化更为显著。而且，当前大部分火电机组已失去燃用优质煤种的主动权，电厂入炉煤的煤质不断变差，远远偏离设计煤种，燃烧器喷口燃烧状况变差，若入炉煤中硫份进一步提高，水冷壁区域典型性硫化氢腐蚀将更加显著。更严重地，硫化氢腐蚀造成水冷壁爆管，甚至会威胁锅炉安全运行以及机组经济性，尤其是爆管引发锅炉骤停将严重影响电网安全稳定运行。因此，超低排放改造燃煤机组应该密切关注炉内硫化氢高温腐蚀问题，进而间接减少机组检修频率、换管根数以及预防机组非正常停运。

一般而言，燃煤锅炉炉内受热面高温腐蚀主要分为硫酸盐型、氯化物型和硫化物型[7-10]。相应地，不同类型的高温腐蚀发生的区域也存在差异，硫酸盐型高温腐蚀易出现在屏式过热器和高温再热器表面，而硫化物型腐蚀一般发生在水冷壁。而且，燃油和燃气锅炉内也存在硫化物型的高温腐蚀，尤其是高温高压条件下 H_2S 诱发的腐蚀机理研究仍然具有一定挑战。国内外对燃煤锅炉内水冷壁管的硫化氢高温腐蚀展开了实验研究，但仍未能清晰地揭示其腐蚀发展机理。文献[11]发现 O_2-H_2S 交替气氛下 T91 管材的腐蚀速率明显高于还原气氛。文献[12]发现 SA213-T2 型水冷壁管材的管壁温度每提高 50℃，腐蚀速率提高约 0.89 倍。对于高硫煤炉内掺烧方式，文献[13]通过模拟计算研究发现炉内下层燃烧器掺烧高硫煤

后高 H_2S 浓度区域占比相较于中上层燃烧器掺烧较小。针对上述高温腐蚀，部分学者也提出了加装贴壁风、运行调整、水冷壁管合金喷涂处理和掺烧低硫煤等相关措施[14-17]，通过减少壁面还原气体浓度或提高管壁耐腐蚀性能的方式以减弱高温腐蚀。但是，水冷壁高温腐蚀过程中气态痕量元素、未燃尽碳颗粒和沉积细颗粒的影响研究仍较少。

本文在某 440t/h 锅炉内最下层燃烧器区域水冷壁管表面收集了腐蚀层，采用 X 射线荧光分析仪、X 射线衍射分析仪、扫描电镜和能谱分析仪对腐蚀层进行了元素含量及分布、结晶相和微观形貌表征分析，详细探讨了高温腐蚀机制与元素富集特性，同时结合炉内燃烧器安装角以及设计切圆测定等结果，综合分析了炉内水冷壁发生严重腐蚀的根本原因以及元素富集行为。

1 机组概况

该机组锅炉为上海锅炉厂有限公司生产的 SG－440／13.7－M 782 型超高压中间再热自然循环锅炉，平衡通风，∏型露天布置，四角切圆燃烧，固态排渣方式。锅筒布置在锅炉上前方，距前水冷壁中心距 2660mm，锅筒标高为 42750mm。炉膛接近于正方形其宽深度比为 1.086，假想切圆直径为Φ 800 mm。如图 1 所示，燃烧器设三层一次风喷口，三层二次风喷口，一层三次风喷口，一、三次喷口四周与周界风喷口组成一个整体喷口，一次风喷口周界风宽度为 28~35mm，炉膛内燃烧器整体布置方式从炉膛上部至下部依次为：三、二、一、二、一、一、二。锅炉设计风速为：一次风 25.8 m/s，二次风 41.2m/s，三次风 53 m/s。锅炉采用钢球磨中间储仓式热风送粉制粉系统，一、二次风嘴由耐热耐磨铸钢或不锈钢板制成。基于改造后的炉内燃烧器布置方式，当前锅炉初始 NO_x 在两台磨煤机同时运行工况下约为 550mg/Nm^3（干基，6%O_2），单台磨煤机运行工况下约为 450mg/Nm^3（干基，6% O_2），无磨煤机投运工况下约为 300mg/Nm^3（干基，6% O_2）。三次风风量对炉内 NO_x 生成较为显著，现有机组已由原来单热风送粉模式灵活改造为热风送粉与乏气送粉相互切换运行模式，可以实现灵活调节炉内 NO_x 的生成。

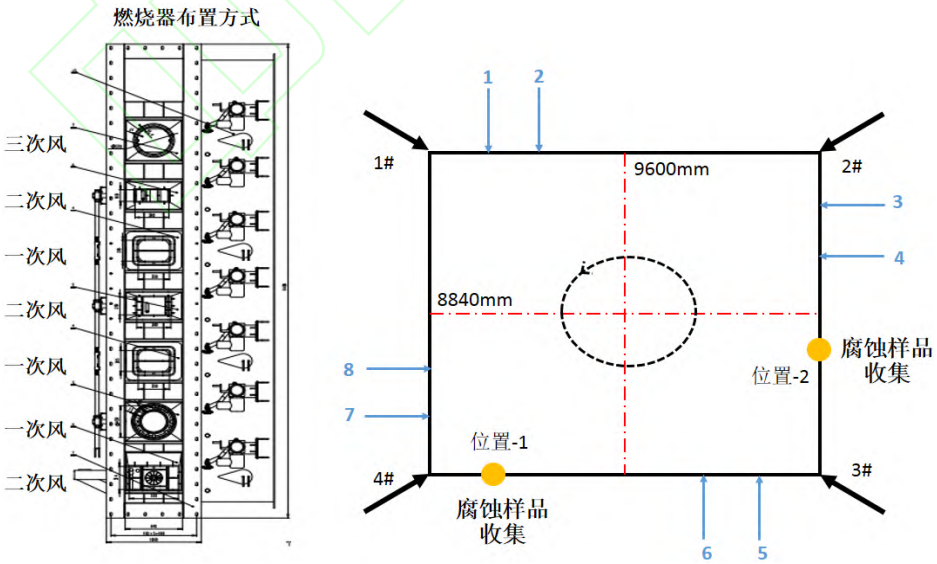

图 1 燃烧器布置与腐蚀样品收集位置

Fig.1 Burner arrangement and collection position for corrosion samples

表 1 为该机组的设计煤种和校核煤种，可以发现煤种的收到基硫含量均低于 1%，属于低硫煤。设计煤和校核煤煤灰的软化温度分别为 1390 ℃ 和 1260 ℃，属于易结渣煤种。水冷壁管材为 12Cr1MoVG，其相关元素含量见表 2。

表 1 电厂燃用煤种元素分析与工业分析

Table 1 Proximate and ultimate analysis of coal used in this unit

煤种	C_{ar}/%	H_{ar}/%	O_{ar}/%	N_{ar}/%	S_{ar}/%	M_t/%	A_{ar}/%	V_{daf}/%	FC_{daf}/%	$Q_{net,ar}$/（MJ·kg^{-1}）
设计煤	53.40	4.08	8.04	1.00	0.96	9.44	23.08	24.71	75.29	21.3
校核煤	52.32	3.20	4.86	0.91	0.73	7.51	30.47	17.21	82.79	20.4

表 2 水冷壁管材元素含量

Table 2 Elemental content of water-wall tube materials

管材	C/%	Mn/%	Cr/%	Ni/%	Mo/%	V/%
12Cr1MoVG	0.107	0.48	1.14	0.21	0.27	0.18

图 2 为该机组锅炉下层燃烧器燃烧器区域水冷壁高温腐蚀现象。机组停炉后，稍加施力于水冷壁表面就可以剥离层状腐蚀层，腐蚀程度较为严重。所研究的腐蚀层均从该区域管壁剥离收集，位置如图 2 中红色矩形区域。此外，该机组燃尽风喷口布置于水冷壁墙侧，上层燃烧器与燃尽风喷口也存在高温腐蚀现象。

图 2 炉内水冷壁管腐蚀照片

Fig.2 Pictures on the corrosive water-wall tubes in a real boiler

2 分析方法

将炉内收集的腐蚀层样品根据颜色差异剥离为内外两层，分别采用玛瑙研钵研磨至一定细度后，分别放置于干燥器皿以待进行元素与矿物相种类表征。样品的元素分析采用 S4PIONEER 型荧光光谱仪进行元素分析，测量精度约为 0.008°。矿物相分析先采用 X 射线光谱仪进行测定，扫描角度为 10°~80°，扫描步长为 0.02°，测试图谱采用 Jade 软件进行结晶相甄别。对于腐蚀层剖面形貌观测，先将腐蚀层用树脂进行镶嵌、抛光、酒精超声波清洗等预处理后，再采用日立 SU3500 型钨灯丝扫描电镜对样品进行微观形貌观察和能谱分析。

3 腐蚀层成分分析

3.1元素含量分析

3 号角-2 号角之间区域水冷壁采集样品（详见图 1 中取样位置-2）的元素分析结果，如表 3 所示。可以发现，腐蚀层中 Fe、Pb、Zn、Si、Al 和 Ga 元素含量差异显著。但是，腐蚀内、外层中均包含约 4%的未燃尽碳，说明炉内旋转火焰存在一定刷墙行为和未燃尽煤粉颗粒持续发生壁面粘附。腐蚀内层富集 Fe、S、Pb 和 O 元素，可能主要以硫化物和氧化物形式存在。内层中较少量 Si 和 Al 元素也说明该过程参数条件下较少的未燃尽颗粒或灰颗粒粘附于腐蚀层表面。腐蚀外层富集 S、Zn 和 O 元素，且含有更高含量的 Si 和 Al 元素。这意味着更多的硫化锌和硅铝酸盐颗粒沉积于腐蚀层，说明不同成分的颗粒粘附在不同温度梯度下存在一定的选择性。依据文献[18]和文献[19]将燃煤中痕量元素挥发性的分组特征，Pb 和 Zn 属于部分挥发性，它们的熔点分别为 327.4℃ 和 419℃，其析出形式同煤焦内 S、Cl 元素分布

密切相关。但是，在燃煤锅炉中煤粉颗粒升温速率高于 10^5K/s，Pb 和 Zn 在快速升温条件下更易大量析出[20]。文献[21]在某台空气压力流化床气化炉内发现温度低于 727 ℃ 时硫化锌是稳定的，而温度高于 827 ℃ 时 $Zn_{(g)}$为主要稳定形式；而铅元素在温度高于 627 ℃ 后主要以 $PbCl_{2(g)}$、$PbO_{(g)}$和 $Pb_{(g)}$形式存在。外层中 Ga 元素含量约是内层的 4.3 倍，说明强还原气氛下煤中 Ga 元素的析出增加和腐蚀过程中气态含 Ga 组分的冷凝沉积行为较为明显。此外，腐蚀层中还存在少量 Se、Sn 和 Ge 元素，它们可能主要以气态形式扩散冷凝至管壁表面。煤中 Se 主要以硫铁矿和有机形式赋存[22]，Se 元素的沸点仅为 217 ℃，燃烧过程中更易以气态单质形式析出。内层中 Se、Sn 和 Ge 元素较高，说明这些气态元素更易于较大温度梯度下最先到达管壁表面。研究发现，痕量元素在还原性气氛下析出温度低于氧化性气氛，且碳热还原反应会显著提高煤焦颗粒中金属元素的释放[20]。煤质灰分含量也影响痕量元素的析出特性，高灰分煤质的 Pb 和 Zn 析出温度将会提前。

表 3 腐蚀层元素含量分析结果

Table 3 Analytical results for composition content of corrosion layer

名称	Fe	S	O	Pb	Zn	C	Al	Si	Na	Se	Ga	Sn	Ge	其他
内层	33.2	19.3	18.9	8.68	5.65	3.55	3.26	2.67	1.08	0.84	0.74	0.55	0.31	1.27
外层	2.44	13.8	24.7	4.11	27.7	3.92	8.04	6.93	3.02	0.33	3.19	0.09	-	1.73

3.2 结晶矿物相分析

图 3 为腐蚀内层的结晶矿物相分析结果。可以看出，腐蚀产物主要由 FeS、ZnS、PbS、FeS_2、Fe_2O_3、Al_2O_3和 $Zn_{1.0}Al_{1.04}S_{2.13}$构成。样品中铁的硫化物包括 FeS 和 FeS_2，FeS 晶型为立方晶体，而 FeS_2存在立方晶系和斜方晶系两种晶型，这说明腐蚀过程是多阶段的。内层中铁的氧化物仅以 Fe_2O_3 存在，意味着基体铁同 H_2S 和 O_2 的反应处于相互竞争，均会发生如下反应。

$$Fe+H_2S_{(g)}=FeS+H_{2(g)}(\Delta G=-59.96\ kJ，400\ ℃)$$

$$Fe+2H_2S_{(g)}=FeS_2+2H_{2(g)}(\Delta G=-51.38\ kJ，400\ ℃)$$

$$Fe+0.75O_{2(g)}=0.5Fe_2O_3(\Delta G=-320.7\ kJ，400\ ℃)$$

$$Fe_2O_3+H_2S_{(g)}=Fe_2S_3+H_2O_{(g)}(\Delta G=-117.2\ kJ，400\ ℃)$$

$$Fe_2S_3+4O_{2(g)}=2FeO+3SO_{2(g)}(\Delta G=-1080.3\ kJ，400\ ℃)$$

$$FeO+H_2S_{(g)}=FeS+H_2O_{(g)}(\Delta G=-49.97\ kJ，400\ ℃)$$

这些反应均为热力学自发过程，其中基体铁同氧气分子的反应更易发生。Pb 和 Zn 元素主要以硫化物的形式存在，其可能来自气态 Pb 和 Zn 的硫化反应或气态 PbS 和 ZnS 的冷凝。但是 Pb 组分的分压高于 Zn 组分，更易于低温表面率先发生冷凝。当然，也存在一定量未燃尽碳颗粒粘附于水冷壁管壁，其仍包含

少量未挥发的 Pb、Zn、Se、Ga、Sn 等元素，在壁面二次燃烧过程中析出。

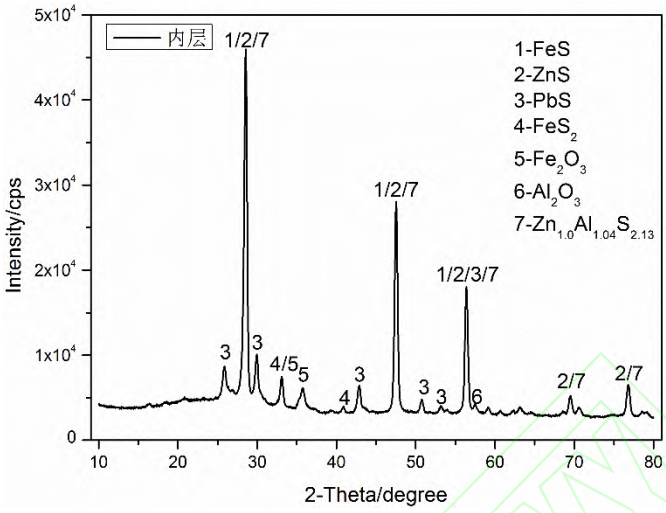

图 3 腐蚀内层 XRD 分析

Fig.3 XRD analysis for inner corrosive layer

图 4 为腐蚀外层的结晶矿物相分析结果。可以发现，腐蚀层外层主要由 PbS、ZnS、Fe_7S_8、$Fe_{1-x}S$、GaS 和 FeS 组成。铁的硫化物主要以 Fe_7S_8、$Fe_{1-x}S$ 和 FeS 形式存在，其中 FeS 为立方晶体，而剩余两种硫化物均为六方晶系，仅晶体特征尺度存在一定差异。腐蚀过程中也会产生一定量的气态硫，在内侧腐蚀产物 FeS 向外侧转移中进一步反应转变为 Fe_7S_8，该过程更倾向于低温下热力学自发进行（ΔG（400℃）=-30.6kJ；ΔG（450℃）=-29.5kJ）。XRD 分析结果显示，斜方晶系磁黄铁矿 $Fe_{1-x}S$ 的下标 x 代表晶胞中带正电空位（$0<x<0.223$）[23]，该物质存在多种晶型尺寸，包括 $Fe_{1-x}S$-4H（晶胞 a×b×c：6.88×6.88×22.9）、$Fe_{1-x}S$-5T（6.888×6.888×28.67）、$Fe_{1-x}S$-6T(6.898×6.898×34.519)、$Fe_{1-x}S$-7T（6.894×6.894×40.15）和 $Fe_{1-x}S$-11T（6.897×6.897×63.222）。该物相可能是黄铁矿 FeS_2 向外侧转移中释放出气态硫所生成的。此外，该层还存在 GaS 组分，其主要由煤颗粒析出的气态 Ga 同气态 S 或 H_2S 反应生成，再通过热泳或湍流扩散达到水冷壁沉积层表面。

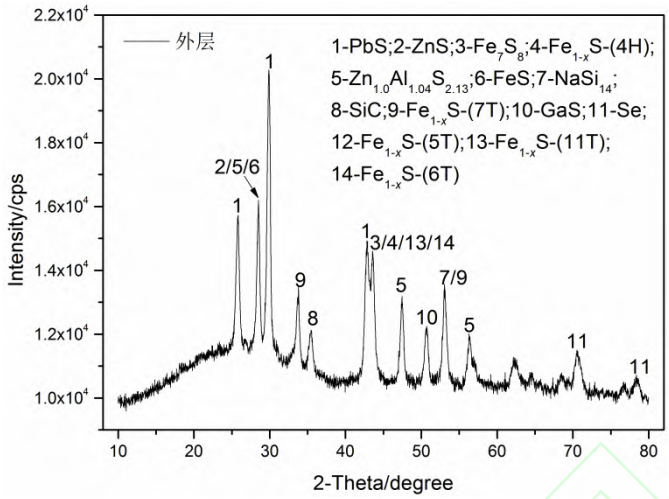

图 4 腐蚀外层 XRD 分析

Fig.4 XRD analysis for outer corrosive layer

3.3 微观形貌表征

图 5 为腐蚀层剖面的元素能谱分析结果。可以看出 S 和 Fe 元素分布位置较为一致，进一步证明硫化物型腐蚀。腐蚀层剖面的 Zn 和 Ga 元素分布更靠近外侧，Pb 元素更靠近腐蚀内侧。沿腐蚀层高度方向元素富集的差异意味着含 Pb 组分比含 Zn 或 Ga 组分更先达到水冷壁管表面。由腐蚀层元素和矿物相分析可知，腐蚀层产物主要为铁的硫化物，也存在一定量的 ZnS 和 PbS。Pb 和 Zn 元素的大量富集也说明了煤焦颗粒燃烧过程中析出释放行为显著，气态组分的壁面冷凝沉积效应占据主导。

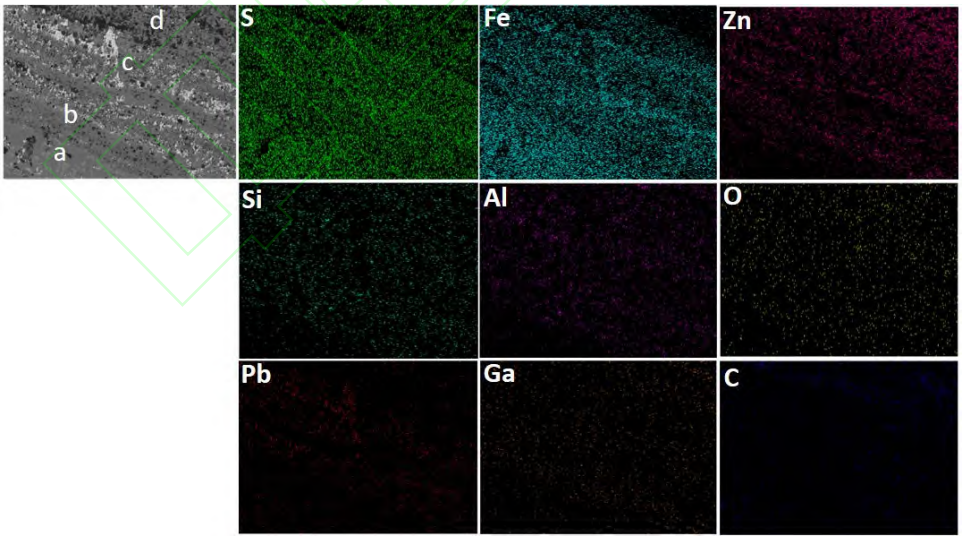

图 5 腐蚀层剖面元素能谱

Fig.5 Elemental mapping of longitudinal crossing-section of corrosive layer

一定温度梯度下，气态组分的冷凝速率同管壁外侧的组分浓度与管壁表面组分浓度的差值呈正相关。

结合腐蚀层元素与矿物相分析，可以认为，炉内旋转气流内气态含 Zn、Pb、Ga 等痕量元素到达水冷壁表面可能存在以下途径[24-27]。（1） 在一定温差驱动下气态组分直接扩散到壁面发生直接冷凝；（2）气态组分在热边界层中发生成核形成超细颗粒，在扩散、涡街或热泳力作用下撞击并沉积腐蚀层表面；（3）气态组分异相冷凝于未燃尽颗粒或灰颗粒表面，在惯性和涡街作用下表面已发生气态组分冷凝的飞灰颗粒撞击并粘附壁面；（4）未燃尽碳颗粒粘附壁面后气化析出。此外，腐蚀层表面 Si 和 Al 元素的分布特点也较为相似，但未发现碱土/碱金属富集，这说明还原性气氛下含 Ca/Mg/Na/K 组分更易通过气化还原反应以气态形式析出[28-30]，不易于直接扩散冷凝至水冷壁表面。该烟气条件下焦炭颗粒内 Si 和 Al 更易以莫来石、硅化盐、铝酸盐和硅/铝氧化物的形式存在。

图 6 为腐蚀层纵向剖面不同位置的微观形貌。图 6a）、图 6b）、图 6c）和图 6d）的选取位置逐渐向腐蚀层剖面外侧递进。在图 6a）中选择了 4 个点域和 4 个面域进行元素成分分析。由表 3 可知，面域 1 和面域 2 基本由 Fe 和 S 元素组成，根据 Fe/S 摩尔比(≈1.8 和≈1.7)，可以认为腐蚀产物主要以 FeS 形式存在，氧元素的存在也说明少量 Fe_2O_3 已生成。图 6a）中面域 4 中 Fe、S 和 Zn 元素表明 FeS 和 ZnS 的存在，此外其他元素中还包括 As（2.1%）、Bi（6.4%）和 Sb（8.6%）。点域 5 为腐蚀裂缝中颗粒主要为 Fe 和 FeS，而点域 6 中还含有高比例的 Pb 元素。点域 7 和 8 均为亮白色颗粒，但点域 7 还含有 Pb、Zn、Mn 和 Sn 元素。腐蚀微观形貌中裂纹一侧大量富集亮白色颗粒，这说明腐蚀过程中气态金属组分的扩散可能会增加基体侧腐蚀物的裂纹速率，加剧腐蚀产物破碎化。

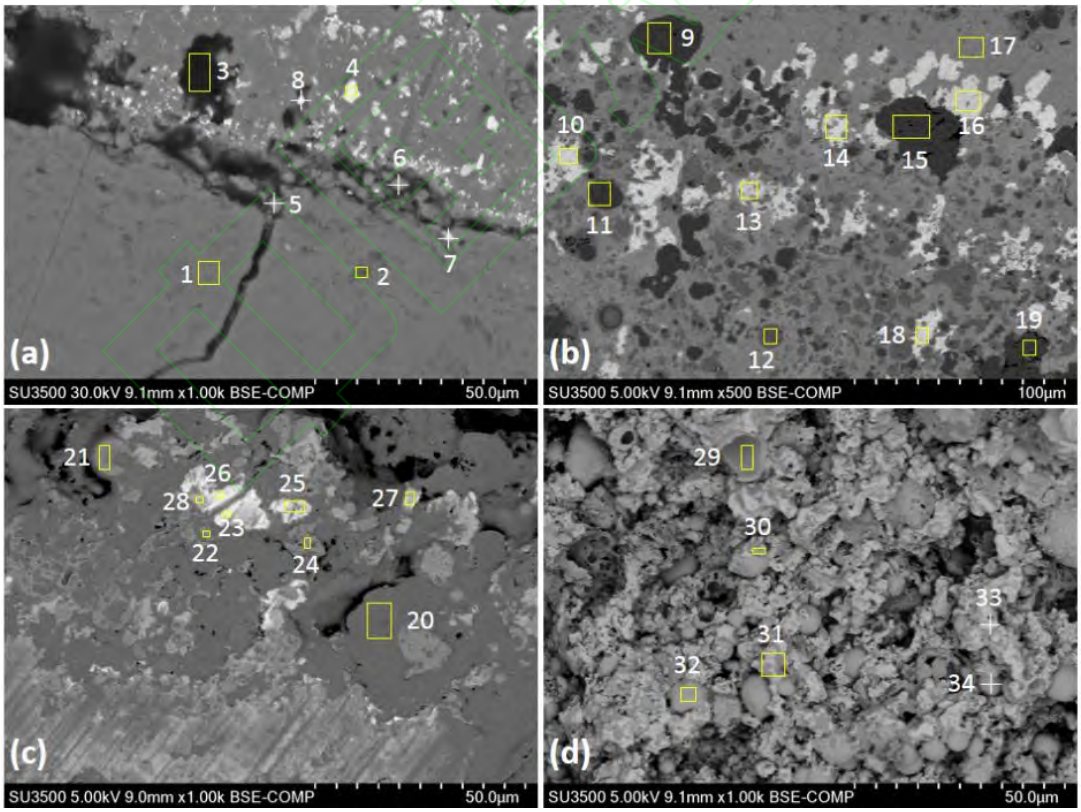

图 6 腐蚀层纵向剖面的微观形貌

Fig.6 Microscope morphology of longitudinal crossing-section of corrosive layer

表 4 图 6a）中点/面区域的元素含量

Table 4 Elemental content in point or section selected in Fig.6-a

元素	点/面区域编号							
	1	2	3	4	5	6	7	8
S	23.5	23.4	12.6	23.1	21.2	22.9	20	21.2
Fe	75	70.9	47.7	54.2	55.3	51.2	56.8	77.5
C	-	2.5	35.8	2.4	17.8	2.3	2.7	-
O	1.5	2.3	3.9	-	4.2	0.9	2.7	0.8
Zn	-	-	-	3.2	-	5.3	4.8	-
Pb	-	-	-	-	-	17.5	10.6	-
其他	0	0.9	0	17.1	1.4	0	2.5	0.5

由图 6-b 微观形貌存在较大差异，出现了更多亮白色、黑色和灰色区域。由表 4 可以知道，区域 10、13、14、16 和 18 均为亮白色，其中 13 区域主要由 Th、Fe 和 S 元素，而其他编号区域主要由 Pb 和 Se 元素构成，会以 PbSe 存在[31-32]，甚至区域 18 存在单质 Pb 颗粒，这意味着腐蚀产物中存在气态 Pb、As 元素的扩散传递。区域 9、11、15、19 均为黑色，其主要由 C 和 O 元素构成，可以认为其为煤颗粒热解析出的气态碳氢组分的冷凝相。区域 17 主要由 S 和 Fe 元素组成，根据元素摩尔比可以确定该腐蚀产物基体为 FeS_2。区域 12 为球型，主要为硅铝酸盐组分。

表 5 图 6-b 中点/面区域的元素含量

Table 5 Elemental content in point or section selected in Fig.6-b

元素	点/面区域编号										
	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
S	-	-	-	-	15.1	-	-	-	56.5	-	-
Fe	-	-	-	-	7.3	-	-	-	43.5	-	-
C	79.2	3.6	79		3.6	-	77.9	3.9	-	-	74.3
O	20.8		21	37.3	3.7	-	22.1	-	-		25.7
Pb	-	88.6	-	-	-	92.8	-	85.7	-	100	-
其他	-	7.8-Se	-	20.2-Al /18.9-Si	70.4-Th	7.2-Se	-	10.4-Se	-	-	-

图 6-c 中区域 21 和 24 包含高含量 Si 和 Al 元素，其主要以硅铝酸盐形式存在。由表 5 可知，区域

22 中存在高含量的 C 和 Th 元素，其主要为未燃尽颗粒。区域 23、25、26 和 27 均为亮白色，Pb 元素含量高于 87%，甚至高达 100%。这些 Pb 元素可能主要由气态 Pb 冷凝和未燃尽碳颗粒中未挥发的 Pb 的气化-冷凝两种方式形成的。区域 23 中还含有少量 S 元素，说明存在一定硫化物。此外，区域 27 中还存在一定量的 Se，主要来自于气态 Se 的冷凝，可能会以 Se 或 PbSe 的形式存在[32]。区域 28 中主要为 S、Zn、C 和 O 元素，这说明存在 ZnS。

表 6 图 6-c 中点/面区域的元素含量

Table 6 Elemental content in point or section selected in Fig.6-c

元素	点/面区域编号								
	20	21	22	23	24	25	26	27	28
S	-	-	-	8.9	-	-	-	-	22.3
C	77.8	9.6	48.3	3.2	13.5	7.8	-	6.3	16.8
O	22.2	40.7	3.2	-	40.4	-	-	-	3.8
Zn	-	-	-	-	-	-	-	-	57
Pb	-	-	-	87.8	-	92.2	100	88.5	-
Al	-	22.9	-	-	20.9	-	-	-	-
Si	-	26.8	-	-	25.1	-	-	-	-
Th	-	-	48.4	-	-	-	-	5.1(Se)	-

图 6-d 为腐蚀层外侧硅铝酸盐颗粒形貌，这里选择六个区域进行元素差异表征。由表 6 可知，区域 29 中含有较高比例的 Zn 元素和少量 S 元素，这可能存在单质相 Zn，同时也存在少量 Ga 和 Al 的硫化物。可以发现，该区域为破碎煤焦颗粒的内侧面，Zn 和 Ga 元素可能通过气态冷凝方式达到。区域 30、31 和 33 的微观形貌较为相似，含有较高含量的 Zn 元素，主要作为球型空心珠的粘附介质。区域 32 和 34 均为球型颗粒，含有较高比例的 Si 和 Al 元素，同时也存在一定量的 ZnS 组分。而且，这些球型颗粒基本均为空心，它们可能在特定燃烧温度下通过可燃物燃烧-气化释放-熔融-膨胀等方式生成[33]。

表 7 图 6-d 中点/面区域的元素含量

Table 7 Elemental content in point or section selected in Fig.6-d

元素	点/面区域编号					
	29	30	31	32	33	34
S	1.0	9.8	19.0	5.4	24.7	9.2
Fe	-	1.6	0.9	-	0.6	4.1

C	-	11.3	13.4	9.8	9.5	-
Ga	6.7	4.9	2.7	2.2	2.8	6.4
Zn	90.8	63.7	54	14.3	56.4	48.4
Al	1.4	1.6	2.0	17.2	1.1	12.0
Si		3.3	2.0	25.8	1.2	10.5

4 高温腐蚀原因分析

在该机组停炉检查中，对炉内各层燃烧器安装角度下实际切圆大小进行了测定。低氮燃烧改造后 1 号-3 号角设计假想切圆为Φ 200，2 号-4 号角设计假想切圆Φ 800。通过在炉内测量各层各角燃烧器现有安装角度下的切圆大小，发现下一次风和上一次风的#3 角燃烧器的设计切圆大于Φ 200，下二次风、中一次风和上一次风的 4 号角燃烧器的设计切圆均大于Φ 800，这意味着热态运行中 4 号角火焰气流易出现刷墙行为，下次机组检修中应该调整这些燃烧器的安装角度。可以知道，下层燃烧器安装角度切圆过大，容易造成喷口火焰贴壁，近壁面还原气氛浓度较强，典型硫化氢高温腐蚀现象亦严重。

此外，煤种含硫量和壁温是影响燃煤锅炉内水冷壁高温腐蚀的关键因素。严格控制入炉煤中含硫量，可以直接减少水冷壁附近 H_2S 浓度。硫化氢最先会同管壁含铁氧化物（Fe_2O_3、FeO 和 Fe_3O_4）发生反应，产生气体迫使管壁氧化层发生裂缝，腐蚀气体开始持续扩散至基体表面，同铁发生反应并生成多种不同晶型结构的硫化铁。燃煤机组超低排放改造后应该重视入炉煤的含硫量，停炉后应对水冷壁管进行检查与管径测量，明确管壁腐蚀裕量。在腐蚀较为严重区域，如果现场施工时间充裕，可以安装壁面 H_2S 和 CO 实时测点，若个别换热管减薄显著，需仔细核算是否能维持到下个大修期。实际燃烧过程中，水冷壁附近的气体组分是瞬时变化的，低含量 O_2 和高比例 H_2S 与 CO 均会渗透扩散至腐蚀层并参与基体元素的腐蚀。若炉内燃烧组织较差，造成未燃尽煤粉颗粒刷墙并形成水冷壁表面的二次燃烧，消耗近壁面氧气使还原气氛更强，煤焦内痕量元素析出会更为显著。由腐蚀层的分析结果可知，实际腐蚀过程夹杂更多物理化学行为，如气态金属或化合物的扩散冷凝，细颗粒物的热泳沉积和熔融焦炭颗粒的粘附/反弹等。

5 结论

本文对某 440t/h 燃煤锅炉炉内水冷壁腐蚀层进行了多种表征分析，详细讨论了腐蚀层内硫化物的形成原因和 Pb、Zn、Ga、Se、As、Ge 等痕量元素的富集特性，得到以下结论。

（1）炉内下层燃烧器区域发生高温腐蚀主要由于下层燃烧器现有安装角下设计切圆直径较大，旋转火焰刷墙造成该区域还原气体浓度较高，且未燃尽颗粒会粘附壁面进一步加剧高温腐蚀速率；

（2）腐蚀内层主要以 FeS、FeS_2、Fe_2O_3、PbS 和 ZnS 为主，Pb 元素富集程度高于 Zn，Si 和 Al 元素含量较低；腐蚀外层主要以 ZnS、PbS、$Fe_{1-x}S$ 和 $Zn_{1.0}Al_{1.04}S_{2.13}$ 为主，Zn 和 Ga 元素含量显著高于内层，Si 和 Al 元素含量较高；腐蚀内、外层中均含有少量 Ga、Se、Sn 等元素；

（3）腐蚀层中 Pb、Zn、Ga、Se、Ge、As、Bi、Th、Sn、Sb 等元素，主要通过煤粉颗粒燃烧中气化-冷凝和未燃尽碳颗粒撞击粘附水冷壁壁面后释放析出两种方式达到管壁，部分元素仍存在二次气化迁移至腐蚀层深处，以进一步增加腐蚀层裂纹尺度；

（4）基体铁元素的氧化及硫化反应交替和相互竞争，含铁化合物向外迁移过程中可能会发生释放 $S_{(g)}$。沉积细颗粒和气化元素的向内渗透可进一步增加腐蚀裂缝速率，提高腐蚀性气氛的向内扩散和加剧腐蚀过程。

参考文献：

[1] WANG Y B, TAN H Z, DONG K, *et al*. Study of ash fouling on the blade of induced fan in a 330 MW coal-fired power plant with ultra-low pollutant emission[J]. Applied Thermal Engineering, 2017, 118: 283-291.

[2] LIU X, TAN H Z, WANG Y B, *et al*. Low NO_x combustion and SCR flow field optimization in a low volatile coal fired boiler[J]. Journal of Environmental Management, 2018, 220: 30-35.

[3] 吕洪坤,童家麟,刘建忠,等. 1000MW 超超临界锅炉高温腐蚀分析及对策[J].北京工业大学学报,2017,43(3):481-488.

LV Hongkun, TONG Jialin, Liu Jianzhong, *et al*. Analysis and solution of high-temperature corrosion for a 1 000 MW ultra-supercritical boiler[J]. Journal of Beijing University of Technology, 2017,43(3):481-488.

[4] XIONG X, LIU X, TAN H Z, *et al*. Investigation on high temperature corrosion of water-cooled wall tubes at a 300 MW boiler[J]. Journal of the Energy Institute, 2020, 93(1): 377-386.

[5] 徐力刚,黄亚继,王健,等.还原性气氛下水冷壁材料 15CrMoG 的高温腐蚀特性[J]. 浙江大学学报(工学版), 2018, 52(8): 1535-1541,1550.

XU Ligang, HUANG Yaji, WANG Jian, *et al*. High-temperature corrosion properties of water wall material 15CrMoG under reducing atmosphere[J]. Journal of Zhejiang University (Engineering Science), 2018, 52(8):1535-1541,1550.

[6] 冯强,张志刚,张世平,等.四角切圆锅炉 H_2S 分布特性及贴壁风喷口研究[J]. 华北电力大学学报(自然科学版), 2018, 45(6): 91-99.

FENG Qiang, ZHANG Zhigang, ZHANG Shiping, *et al*. Research on H_2S distribution characteristics in tangentially fired boiler and nozzle of near-wall air[J]. Journal of North China Electric Power University (Nature Science Edition), 2018, 45(6): 91-99.

[7] PRIYANTO D E, MATSUNAGA Y, UENO S, *et al*. Co-firing high ratio of woody biomass with coal in a 150 MW class pulverized coal boiler: Properties of the initial deposits and their effect on tube corrosion[J]. Fuel, 2017, 208: 714-721.

[8] ZHANG S, LI H, JIANG Z, *et al*. Chloride-and sulphate-induced hot corrosion mechanism of super austenitic stainless steel S31254 under dry gas environment[J]. Corrosion Science, 2020, 163: 108295.

[9] YU X, GONG B, GAO Q, *et al*. Investigation of fireside corrosion at water-cooled wall from a coal-fired power plant in China[J]. Applied Thermal Engineering, 2017, 127: 1164-1171.

[10] KAWASE M, IDO A, MORINAGA M. Development of $SiO_2/TiO_2/Al_2O_3$-based/TiO_2 coating for preventing sulfide corrosion in thermal power plant boilers[J]. Applied Thermal Engineering, 2019, 153: 242-249.

[11] 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, 2011(4): 14-19.

ZHANG Zhixiang, CHENG Dingnan, BIAN Bao, *et al*. Study on high temperature corrosion of water wall materials in simulated furnace atmosphere[J]. Journal of Materials Engineering, 2011, 2011(4): 14-19.

[12] 刘昕昶, 张新闻, 昌小朋, 等. 温度对超临界锅炉水冷壁高温腐蚀影响的实验研究[J]. 工业炉, 2019 (4): 26-31.

LIU Xinchang, ZHANG Xinwen, CHANG Xiaopeng, *et al*. Experimental study on influence of temperature for high temperature corrosion on waterwall of supercritical boiler[J]. Industrial Furnace, 2019 (4): 26-31.

[13] 童家麟, 齐晓娟, 吕洪坤. 掺烧高硫煤对某 600MW 机组锅炉的影响及运行优化[J]. 热力发电, 2019 (10): 128-133.

TONG Jialin, QI Xiaojuan, LV Hongkun. Influence of co-firing high sulfur coals on operation of a 600 MW unit boiler and the operation optimization[J]. Thermal Power Generation, 2019, 48(10): 128-133.

[14] 岳峻峰, 邹磊, 张恩先, 等. 1000 MW 超超临界二次再热锅炉降低水冷壁高温腐蚀影响的试验研究[J]. 动力工程学报, 2018, 38(10): 773-781.

YUE Junfeng, ZOU Lei, ZHANG Enxian, *et al*. High-temperature corrosion tests for the water wall of a 1000MW ultra supercritical coal-fired boiler with double reheat cycles[J]. Journal of Chinese Society of Power Engineering, 2018,38(10):773-781.

[15] 裴建军, 张泽, 由长福. 墙式风射流改善煤粉炉内燃烧组织的研究[J]. 中国电机工程学报, 2018,38 (16): 4792-4798,4984.

PEI Jianjun, ZHANG Ze, YOU Changfu. Improving the combustion organization of furnace by wall wind injections in pulverized coal-fired boiler[J]. Proceedings of the CSEE, 2018,38 (16): 4792-4798,4984.

[16] 张锋, 宋立斌, 严俊山, 等. W 火焰锅炉高温腐蚀问题分析及调整策略[J]. 洁净煤技术, 2016 (5): 41-47.

ZHANG Feng, SONG Libin, YAN Junshan, *et al*. Solutions to sulfide high temperature corrosion problem in W flame boiler[J]. Clean Coal Technology, 2016 (5): 41-47.

[17] KAWAHARA Y. An overview on corrosion-resistant coating technologies in biomass/waste-to-energy plants in recent decades[J]. Coatings, 2016, 6(3): 34.

[18] XU M, YAN R, ZHENG C, *et al*. Status of trace element emission in a coal combustion process: a review[J]. Fuel Processing Technology, 2004, 85(2-3): 215-237.

[19] HUANG Y, JIN B, ZHONG Z, *et al*. Trace elements (Mn, Cr, Pb, Se, Zn, Cd and Hg) in emissions from a pulverized coal boiler[J]. Fuel Processing Technology, 2004, 86(1): 23-32.

[20] FRANDSEN F, DAM-JOHANSEN K, RASMUSSEN P. Trace elements from combustion and gasification of coal-an equilibrium approach[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 1994, 20(2): 115-138.

[21] WANG J, TOMITA A. A chemistry on the volatility of some trace elements during coal combustion and pyrolysis[J]. Energy & Fuels, 2003, 17(4): 954-960.

[22] SENIOR C L, ZENG T, CHE J, *et al*. Distribution of trace elements in selected pulverized coals as a function of particle size and density[J]. Fuel Processing Technology, 2000, 63(2-3): 215-241.

[23] 刘佳, 黄菲, 孟林, 等. 水热条件下生长 FeS_2-$Fe_{1-x}S$ 异质结构的光吸收特征研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2015, 35(05): 1290-1293.

LIU Jia, HUANG Fei, MENG Lin, *et al*. Light absorption characteristics of FeS_2-$Fe_{1-x}S$ heterostructures synthesized under hydrothermal conditions[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2015, 35(05): 1290-1293.

[24] VEJAHATI F, XU Z, GUPTA R. Trace elements in coal: Associations with coal and minerals and their behavior during coal utilization–A review[J]. Fuel, 2010, 89(4): 904-911.

[25] WANG Y, TAN H Z. Condensation of $KCl_{(g)}$ under varied temperature gradient[J]. Fuel, 2019, 237: 1141-1150.

[26] ZENG T, SAROFIM A F, SENIOR C L. Vaporization of arsenic, selenium and antimony during coal combustion[J]. Combustion and Flame, 2001, 126(3): 1714-1724.

[27] SENIOR C L, BOOL III L E, SRINIVASACHAR S, *et al*. Pilot scale study of trace element vaporization and condensation during combustion of a pulverized sub-bituminous coal[J]. Fuel Processing Technology, 2000, 63(2-3): 149-165.

[28] LEE C M, DAVIS K A, HEAP M P, *et al*. Modeling the vaporization of ash constituents in a coal-fired boiler[J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2000, 28(2): 2375-2382.

[29] QUANN R J, SAROFIM A F. Vaporization of refractory oxides during pulverized coal combustion[C]//Symposium (international) on combustion. Elsevier, 1982, 19(1): 1429-1440.

[30] NEVILLE M, SAROFIM A F. The fate of sodium during pulverized coal combustion[J]. Fuel, 1985, 64(3): 384-390.

[31] FINKELMAN R B, PALMER C A, WANG P. Quantification of the modes of occurrence of 42 elements in coal[J]. International Journal of Coal Geology, 2018, 185: 138-160.

[32] BARTOŇOVÁ L, RACLAVSKÁ H, ČECH B, *et al*. Behavior of Pb during coal combustion: an overview[J]. Sustainability, 2019, 11(21): 6061.

[33] SMITH R D. The trace element chemistry of coal during combustion and the emissions from coal-fired plants[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 1980, 6(1): 53-119.

作者简介：

王毅斌（1990—），男，博士，助理研究员，从事固体燃料燃烧中积灰、结渣与腐蚀行为的实验与模拟研究，E-mail: ybwang6639@mail.xjtu.edu.cn；

谭厚章（1965—），男，通信作者，博士，教授，从事火电厂煤粉高效低氮燃烧、系统节能节水及烟气多污染物脱除与控制研究，E-mail: hzt@mail.xjtu.edu.cn。

基金项目及重大科研攻关项目

国家自然科学基金资助项目(51876162, 51906198)。

收稿日期：2020-04-20

修回日期：2020-12-06