



洁净煤技术
Clean Coal Technology
ISSN 1006-6772, CN 11-3676/TD

《洁净煤技术》网络首发论文

题目：低氮燃烧模式下燃煤锅炉水冷壁沉积物与腐蚀层成分分析
作者：王毅斌，王萌，谭厚章，张思聪，张晓东，杨祖旺
网络首发日期：2020-04-24
引用格式：王毅斌，王萌，谭厚章，张思聪，张晓东，杨祖旺. 低氮燃烧模式下燃煤锅炉水冷壁沉积物与腐蚀层成分分析. 洁净煤技术.
<http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3676.TD.20200423.1911.002.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。

低氮燃烧模式下燃煤锅炉水冷壁沉积物与腐蚀层成分分析

王毅斌¹, 王 萌¹, 谭厚章^{*1}, 张思聪¹, 张晓东², 杨祖旺³

(1 热流科学与工程教育部重点实验室 能源与动力工程学院 西安交通大学, 陕西 西安市 710049; 2 国家能源集团榆次发电分公司, 山西 晋中市, 030600; 3 西安格瑞电力科技有限公司, 陕西 西安市, 710049)

摘要：低氮燃烧改造后煤粉炉内最上层燃烧器同燃尽风喷口之间区域水冷壁附近的还原性气氛变强，管壁发生硫化型高温腐蚀的风险骤增。本文对某台 330MW 四角切圆煤粉锅炉炉内多处水冷壁区域进行了灰渣与腐蚀层取样收集，采用 X 射线荧光光谱仪和 X 射线衍射仪对样品进行元素与矿物相表征，详细讨论并分析炉内水冷壁结焦的原因以及管壁高温腐蚀机制。结果表明：不同位置水冷壁所粘附熔渣中 Si 和 Al 元素均主要以莫来石 ($Al_6Si_2O_{13}$) 和硅线石 (Al_2SiO_5) 形式存在，它们能够提高灰颗粒的熔融温度；而 Fe 元素主要以 Fe_2O_3 存在，其富集度显著高于碱金属或碱土金属。然而，B 层和 F 层燃烧器高度区域水冷壁所粘附层状沉积物中高度富集 S 和 Zn 元素，Zn 元素含量高达 20%，同时还含有少量 Pb 元素，它们主要以 PbS 、 ZnS 和 $ZnAl_{1.04}S_{2.13}$ 的形式存在。F 层燃烧器高度收集灰渣表面所附着的浮灰中仍含有约 7% 未燃尽碳，说明该区域旋转气流存在刷墙行为；该灰样由 Si、Al、Fe、C、S 和 Zn 元素构成，它们主要以莫来石、赤铁矿、硫化物形式存在。管壁硫化氢腐蚀层以 $Fe_{1-x}S$ 、 Fe_7S_8 、 Fe_9S_{10} 和 Fe_3O_4 为主，还含有少量 PbS 和 $PbO_{1.57}$ 。腐蚀层中 $Fe_{1-x}S$ 存在多种晶型结构，可能源于不同的当地 H_2S 分压和温度。粘附灰渣中的含 Zn 和 Pb 组分主要通过气化-冷凝和所粘附未燃尽碳颗粒释放析出两种方式富集，而富硅铝酸盐和富铁颗粒则主要是通过惯性撞击和热泳沉积的方式发生粘附。

关键词：低氮燃烧；结渣；硫化氢；高温腐蚀；

Compositional analyses of deposits and corrosive layer on water-walls inside a coal-fired Boiler under low-NO_x combustion mode

WANG Yibin¹, WANG Meng¹, TAN Houzhang^{*1}, ZHANG Sicong¹, ZHANG Xiaodong², YANG Zuwang³

(1 School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an, 710049, Shaanxi Province, China;

基金项目：国家自然科学基金资助项目（项目编号：51876162, 51906198）；

作者简介：王毅斌（1990-），男，甘肃人，助理研究员，固体燃料燃烧及灰颗粒撞击与粘附。E-mail: ybwang6639@mail.xjtu.edu.cn

通讯作者：谭厚章（1965-），男，江西人，教授，博导，煤粉燃烧、固体废弃物热化学利用及烟气相变凝聚节水。E-mail: hzt@mail.xjtu.edu.cn

2 China Energy Investment Corporation Branch Company of Yuci Power Generation, Jinzhong, 030600, Shanxi Province, China;

3 Xi'an GeRui Power Science and Technology Limited Company, Xi'an, 710049, Shaanxi Province, China)

Abstract: The strong reducing atmosphere is appeared at these regions between the top burner and the SOFA nozzle after the low-NO_x combustion retrofit for a coal-fired boiler. Under this condition, the risk in high-temperature corrosion on water-walls will be sharply increased. Some slags and corrosive layer were collected from water-walls surface at different position in a 330MW tangentially coal-fired boiler. Elemental content and mineral phases of the collected samples were respectively characterized by X-ray fluorescence spectrum(XRF) and X-Ray powder diffraction(XRD), to analyze and discuss in detail the reason for slagging on water-walls and its high-temperature corrosion mechanism. The results showed that Si and Al elements in slags mainly existed as Al₆Si₂O₁₃ and Al₂SiO₅, which may increase the fusion temperature of ash particles. Fe in slags existed as Fe₂O₃ and its enrichment was significantly higher than alkali or alkali earth metals. However, S and Zn elements were highly enriched in the layered deposits on water-walls which were located at the central height of B and F layer burners. Moreover, about 20% of Zn element and minor of Pb were contained in these layered deposits, which were appeared as the forms of PbS, ZnS and ZnAl_{1.04}S_{2.13}. The fly ashes deposited on the surface of slags collected at the central height of F layer burner, contained about 7% of unburnt carbon, which suggested the swirling flue gas may scour the water-walls. These fly ashes were mainly consisted of Si, Al, Fe, C, S and Zn elements, in which mullite, hematite and sulfides were formed. The corrosive layer found on the water-walls contained Fe_{1-x}S, Fe₇S₈, Fe₉S₁₀ and Fe₃O₄, minor of PbS and PbO_{1.57}. The formation of Fe_{1-x}S with varied crystal structure may be attributed to the difference in the local H₂S partial pressure and temperature. Zn- and Pb-containing species were enriched in layered deposits via vaporization-condensation and the release from unburnt carbon particles adhered on depositing surfaces. While aluminosilicate-rich and iron-rich ash particles stucked to the surfaces of water-walls via inertial impaction and thermophoresis deposition.

Key words: low-NO_x combustion; slagging; hydrogen sulfide; high-temperature corrosion;

0 引 言

燃煤锅炉水冷壁表面的结焦与高温腐蚀严重影响蒸汽介质的传热效率,尤其是锅炉经低氮燃烧改造后高比例混燃劣质烟煤、高硫和高灰煤种时,强还原气氛下灰熔融温度降低和壁面附近 H₂S 和 CO 浓度显著提高(甚至高达 20%_v)^[1],炉内水冷壁发生结焦与硫化氢型高温腐蚀的风险加剧。而且,低氮燃烧改造方案中均期望炉内形成风包粉气流旋转结构,但如果偏转二次风喷口与主燃烧器喷口气流的偏转角度选择过大,经常会造成炉内切圆变大,煤粉火焰刷墙,水冷壁附近富集高浓度 H₂S、CO 组分,结渣与高温腐蚀骤增。实际上,水冷壁表面的结渣过程较为复杂,主要受制于颗粒状态参数(颗粒成份、粒径、浓度、温度、速度、熔融度、表面张力等)、壁面条件(温度、清洁度、粗糙度、粘附能力等)和连续相特性(温度、湿度、层流/湍流等)等因素,不同的颗粒沉积环境条件下颗粒粘附/反弹的决定因素也明显不同。国内外学者对受热面的积灰/结渣/腐蚀问题,进行了广泛的实验与模拟研究。大量文献已经认为^[2-6],换热器表面的颗粒沉积机理主要由惯性撞击、涡街沉积、热泳沉积、气相组分冷凝和化学反应组成。Barroso 等^[6]同时考虑了各种因素(炉膛壁面温度、炉膛内飞灰含量、炉渣在炉膛内的停留时间、燃煤的成分、炉膛内的烟气温度、炉膛飞灰的含

碳量)对锅炉受热面积灰结渣的影响,认为管束壁面积灰结渣是多种因素综合作用的结果。此外,强还原气氛下煤粉颗粒燃烧中痕量金属元素的气化特性明显不同于氧化性气氛,更多的金属元素会以气态形式提前挥发并生成更多细颗粒物^[7-9],进而对较高温梯度区域水冷壁表面灰沉积行为产生影响。

燃煤机组进行低氮燃烧改造后,上层燃烧器与 SOFA 间水冷壁同时遭受还原性气氛、氧化性气氛和高温携灰烟气冲刷的严峻条件,水冷壁管材料的腐蚀将更加严重。研究发现, O 与 S 互相促进的腐蚀模式比纯 H₂S 腐蚀更为严重^[10]。烟气中 CO 可能会削弱氧化层和 Cr 元素的保护^[11],腐蚀速率更高,但其具体的作用机制仍较为模糊。Xiong 等^[12]详细表征了燃煤炉膛内已腐蚀的水冷壁管材样品,发现层状腐蚀层主要由大量铁的硫化物和氧化物以及 ZnS 构成。实际炉内燃烧过程中水冷壁附近氧化性/还原性气体、灰颗粒撞击和可凝结气相同时存在且瞬态变化,但有关高温复杂强还原气氛下水冷壁表面的颗粒沉积形成与管材硫化氢腐蚀行为的研究仍然较少。

空气分级模式下炉内燃烧过程复杂多变,水冷壁表面灰渣粘附和管材腐蚀特性仍需要展开进一步的研究与讨论,从而为解决应用问题和工程设计与安装提供符合实际的建议与参考。本文对某台 330MW 燃煤机组炉膛内多处水冷壁区域进行了灰渣与腐蚀层取样收集,分别采用 X 射线荧光光谱仪(简称, XRF)和 X 射线衍射仪(简称, XRD)对固体样品进行元素和矿物相表征分析,详细讨论并分析了灰渣中元素富集特点和矿物相形成原因,以及水冷壁高温腐蚀问题,以进一步阐明该机组炉内水冷壁结渣与腐蚀的原因。

1 机组概况

该机组为东方锅炉股份有限公司制造的 DG1164/17.5-II 12 型亚临界、一次再热、切圆燃烧的固态排渣锅炉,空冷和供热凝汽式汽轮发电机组。锅炉炉膛四周为全焊式膜式水冷壁,炉膛截面为正方形。该机组于 2013 年完成了低氮燃烧器改造。图 1 为炉内样品收集位置的示意图。分别在 B 层、F 层和 FF-SOFA 区域水冷壁区域进行了灰渣样品采集。F 层高度左墙水冷壁区域收集的样品包括浮灰、层状沉积物和熔渣三种,层状沉积物基本呈两层,分别为灰色和浅黄绿色。在 FF-SOFA 之间区域还采集了管壁腐蚀层样品,其主要取自于炉膛右墙区域。图 1 中渣体表示较高熔融分数或融化颗粒积聚形成的沉积物,而焦样则为沉积层中存在少量烧结,积聚颗粒间粘附强于粉状颗粒。

表 1 给出了机组运行期间燃用煤种的工业分析,可以发现入炉煤煤质较差,煤中总硫量和灰分很高。一般认为燃用煤的总硫量高于 0.6%就会发生高温腐蚀^[13],可以知道燃用该煤种炉膛水冷壁近壁面区域 H₂S 浓度较高,炉内发生高温腐蚀的风险高。机组水冷壁的管材为 12Cr1MoV。

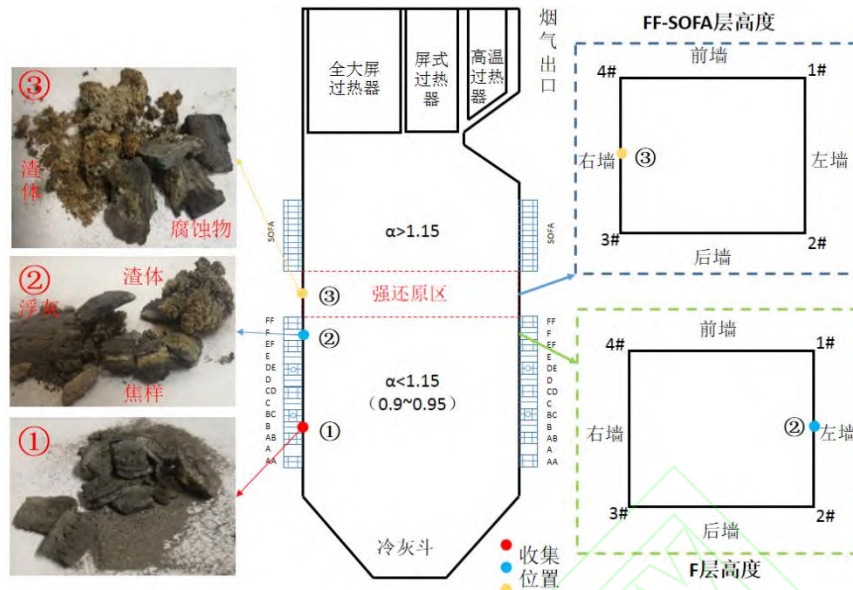


图 1 炉内样品收集示意图

Fig.1 Schematic diagram of ash samples collected from the water-wall in furnace

表 1 燃料工业分析

Table 1 Proximate analysis of the feeding coal in this unit

煤样	M_{ad}	V_{ad}	A_{ad}	FC_{ad}	$S_{t,ad}$	$Q_{net,ar}$
入炉煤	0.7	14.7	39.7	44.9	1.8	17.4

2 分析方法

首先，采用玛瑙研钵将样品破碎至粉末状。然后，采用 S4PIONEER 型荧光光谱仪对样品进行元素分析，测量精度约为 0.008° 。灰样于腐蚀层中矿物相组分的分析先采用 X 射线光谱仪进行测定，扫描角度为 $10^\circ \sim 80^\circ$ ，扫描步长为 0.02° ，所得到的测试图谱再采用 Jade 软件进行结晶相的甄别。

3 沉积物分析

3.1 元素成分

图 2 为炉内不同中心高度区域水冷壁壁面灰渣的元素含量分析结果。可以发现，所收集灰渣的主要元素均为 Si、Al、S、Zn 和 O，但其相对含量存在一定差异。B 层燃烧器高度位置收集的灰样中含有高达 20% 的 Zn 元素，其可能主要源于煤颗粒缺氧燃烧下气态含 Zn 组分的大量析出并在温度梯度作用下扩散于冷壁面发生冷凝沉积。Lane 等^[4]对比研究氧化和还原气氛下飞灰中元素的挥发性，也发现 Zn 元素更易于还原性气氛下挥发析出。结合灰样的 XRD 分析可知，Zn 元素主要以硫化物的形式存在，可能主要来自于气态 Zn 和 ZnO 同 H_2S 与 S 反应生成或者气态 ZnS 的壁面异相冷凝沉积，其反应如表 2 所示。各反应的吉布斯自由能在水冷壁壁温 ($400^\circ C$) 下反应物和产物的焓熵值计算得到，平衡常数为反应的吉

布斯自由能和温度的函数。可以发现，这些反应在 400℃均为热力学自发过程，气态 Zn 元素更易同 O₂、H₂S 和 S 分子发生反应且存在一定竞争，反应向正方向进行的较为彻底。平衡常数越大，说明所发生的反应向正方向进行的越彻底，可以忽略考虑逆向反应影响。虽然较低温度下气态 ZnS 的冷凝反应也较为显著，但是热力学平衡计算可知该温度下气态 ZnS 不是稳定相，因此沉积层中 ZnS 的富集主要来自于气态 Zn 的硫化反应和 ZnS 细颗粒的热泳沉积。一定量的 Pb 元素也存在于灰中，但它通常不会以单质形式出现，而是会同部分灰形成元素相互反应，依据灰样品的元素种类分布，可以认为 Pb 元素可能会以氧化物和硫化物形式存在。此外，灰样中碳元素含量较低，这说明该区域所沉积的未燃尽碳颗粒的燃尽率较高，它们的存在可能主要是由于旋转火焰动态瞬时刷墙在惯性作用下撞击水冷壁壁面发生粘附所形成。

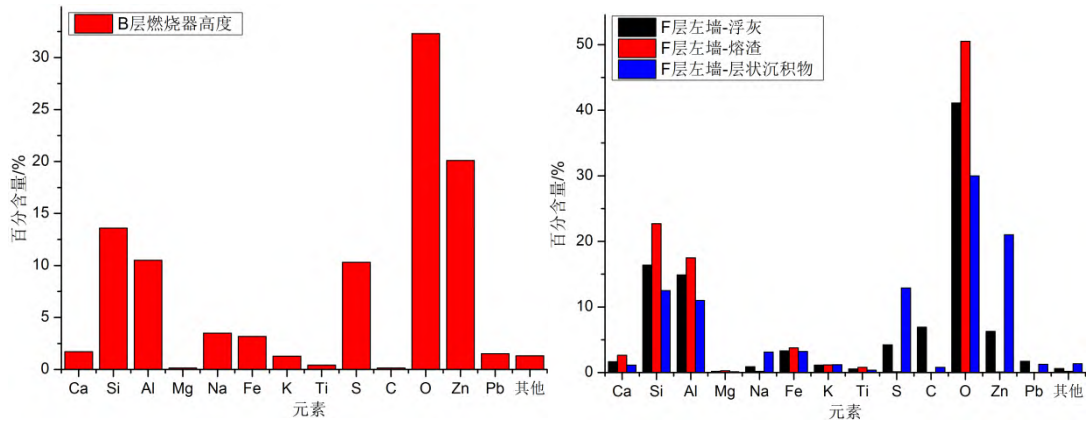
表 2 各反应的吉布斯自由能与平衡常数 (T=400℃)

Table .2 Gibbs free energy and equilibrium constant for reactions at 400℃

No.	反应	吉布斯自由能ΔG/kJ	平衡常数 K _{eq}
1	$Zn_{(g)}+H_2S_{(g)}=ZnS_{(s)}+H_2_{(g)}$	-198.6	2.59e+15
2	$Zn_{(g)}+0.5O_{2(g)}=ZnO_{(s)}$	-333.9	8.3e+25
3	$ZnO_{(s)}+H_2S_{(g)}=ZnS_{(s)}+H_2O_{(g)}$	-73.3	4.88e+5
4	$ZnS_{(g)}=ZnS_{(s)}$	-281.3	6.91e+21
5	$Zn_{(g)}+S_{(g)}=ZnS_{(s)}$	-429.5	2.12e+33

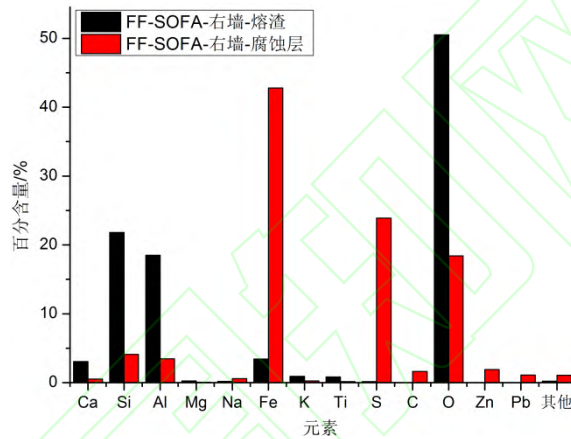
图 2.b 为 F 层燃烧中心高度水冷壁区域收集的三种灰样。可以知道，浮灰样品中含有较高的碳元素，这主要是因为锅炉在低氮燃烧模式运行时该炉膛高度处于欠氧燃烧条件，煤焦颗粒的未燃尽比率较高。高含碳颗粒的粘附可能主要是由于炉内实际切圆大造成旋转气流的刷墙，颗粒撞击粘附后也可能存在二次燃烧行为。同时，浮灰样品也存在较高含量的 S 和 Zn 元素，它们也主要以硫化物形式存在，其主要可能源于烟气降温过程中气态 Zn 组分的异相冷凝于硅铝颗粒表面形成的。层状沉积物中高度富集 S 和 Zn 元素，且含量远高于浮灰灰样，这说明该区域沉积层表面由于温度的变化气态组分发生了选择性沉积，其主要源于特定温度区间下气态含 Zn 和 Pb 组分的均相或异相冷凝沉积。该区域粘附的熔渣中富集 Si、Al、Fe、Ca 和 O 元素，可能主要以硅酸盐和硅铝酸盐形式存在。但是，三种灰样中 Fe 元素含量水平相近，这说明该气氛环境下灰样中 Fe 元素不易发生气相转移。

图 2.c 为 FF-SOFA 之间水冷壁区域收集的灰样和腐蚀层。由图可知，熔渣主要由 Si、Al、Fe、O 元素构成，含有非常少量的碱金属元素且不含有 Zn 元素，这说明灰渣熔融时易挥发元素已发生逃逸。腐蚀层主要以 Fe、S 和 O 元素构成，Fe 元素高于 40%，可能存在铁的硫化物和氧化物。但腐蚀层中也含有低比例的 Si 和 Al 元素，这说明少量富硅铝细颗粒在沉积初期发生粘附。



(a) B 层燃烧器高度

(b) F 层燃烧器高度



(c) FF-SOFA 区域

图 2 不同区域沉积物的元素含量分析

Fig.2 Elemental analysis of deposits from different position

3.2 矿物相成分

图 3 为 B 层燃烧器中心高度水冷壁区域收集灰样的 XRD 分析结果。结合元素分析，可以认为该灰样主要由 ZnS 、 $Zn_{1.0}Al_{1.04}S_{2.13}$ 、硅线石(Al_2SiO_5)和莫来石($Al_6Si_2O_{13}$)为主。灰样中包括闪锌矿型和纤维锌矿型 ZnS ，它们拥有不同晶体结构，闪锌矿型 ZnS 为立方晶体结构，纤维锌矿型 ZnS 为六方晶体，且存在两种晶体尺寸 ($a \times b \times c = 3.82 \times 3.82 \times 24.96$ ； $a \times b \times c = 3.82 \times 3.82 \times 31.20$)。它们主要是由多种路径形成硫化锌的冷却结晶条件不同所致。灰样中还含有少量 FeS 和 FeS_2 ，这说明煤焦燃烧过程中通过碳热还原反应挥发的含铁蒸气，再经氧化形成的 FeO 和 Fe_2O_3 ，又可能会同 H_2S 反应转变为硫化物。硅线石主要由 SiO_2 和 Al_2O_3 生成的，也更易于在高温下同 Al_2O_3 与 SiO_2 结合转变为莫来石。莫来石的熔融温度高，可以减弱灰颗粒的熔融粘附。 Zn 和 Pb 元素除了以硫化物的形式存在，还可能会以 $Pb_2ZnSi_2O_7$ 、 Zn_2SiO_4 、 $PbSiO_3$ 、 $PbGa_{12}O_{19}$ 、 PbO_2 的形式少量出现。

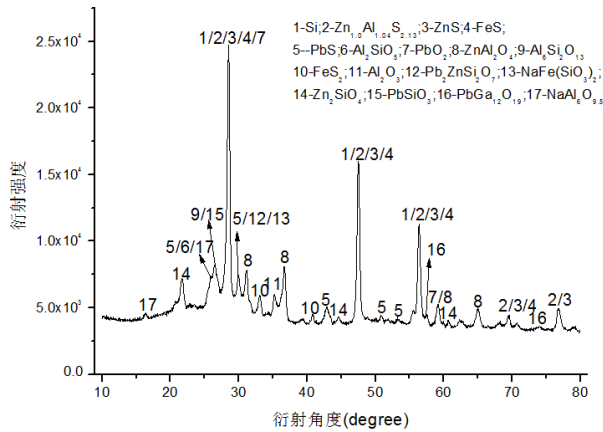


图3 B层燃烧器高度水冷壁焦样分析结果

Fig.3 XRD analytical results of slags on water-wall at the central height of B layer burner

图4为F层燃烧器中心高度水冷壁区域所收集浮灰的XRD矿物相分析结果。由图可以知道，浮灰灰样主要由硅线石、莫来石、 SiO_2 、赤铁矿、磁铁矿、铁堇青石和铁/锌/铅硫化物构成。硫化物的存在说明该区域还原性气氛较强，含硫组分可由气相转移至固相颗粒中。浮灰样品中存在约7%碳含量，意味着部分未燃尽碳颗粒撞击并粘附到水冷壁表面，同时焦炭颗粒中也存在一定量未发生还原气化的Si、Al、Fe、Mg等元素。Pb元素除了以PbS形式存在外，也会以 PbO_2 、 Pb_2CO_4 和 $\text{PbO}_{1.55}$ 出现于固相灰中，其主要源于气态Pb单质的氧化与硫化反应，当然也存在未燃尽碳颗粒中焦炭组分中所含Pb元素的气化与冷凝。

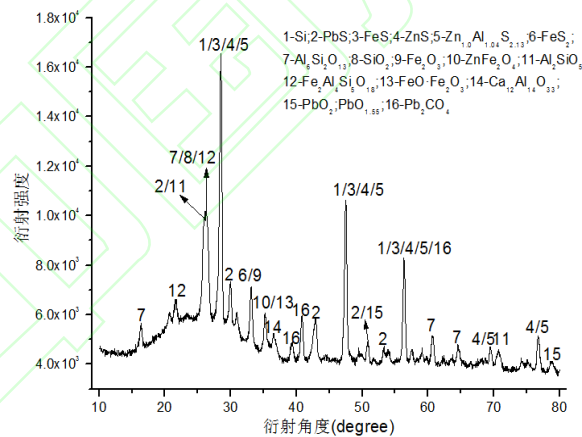


图4 F层燃烧器高度水冷壁表面浮灰的XRD分析结果

Fig.4 XRD analytical results of ashes on water-wall at the central height of B layer burner

图5为F层燃烧器中心高度水冷壁区域所收集熔渣的XRD矿物相分析结果。可以发现，在衍射图谱 $15^\circ\sim 40^\circ$ 之间存在较大的衍射峰，这说明熔渣中存在一定量的无定型玻璃相。该熔渣主要由Si、Al、Fe和O元素构成，它们以莫来石、 SiO_2 、硅线石、铁堇青石、赤铁矿和 Al_2O_3 形式存在。熔渣中 SiO_2 存在三种晶体结构，包括石英（六方晶系）、磷石英（面心正交晶系）和正方硅石（四方晶系）。石英更易于温度低于 $800\sim 900$ 时生成，正方硅石则是在高温环境（ $>1500^\circ\text{C}$ ）中 SiO_2 的稳定相，而磷石英的生成温度介于上述两者之间。熔渣中还含有钙的硅酸盐、铝酸盐和铁酸盐。此外，熔渣中还包括金属钛的化合物，主要以 Ti_2O_3 、

TiSi、Ti₅Si₃ 和 Al₃Ti 形式存在。

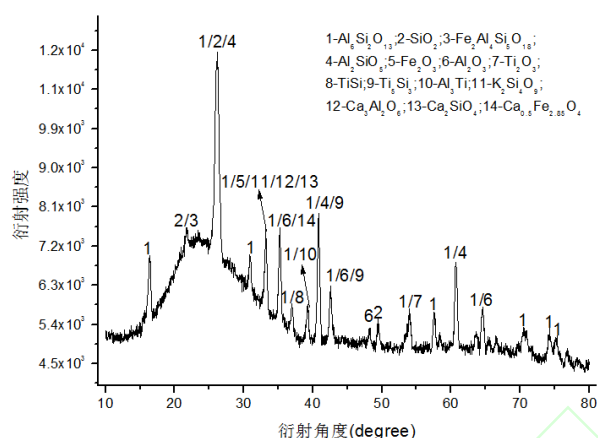


图 5 F 层燃烧器高度水冷壁表面熔渣的 XRD 分析结果

Fig.5 XRD analytical results of slags on water-wall at the central height of F layer burner

图 6 为 F 层燃烧器中心高度水冷壁区域所收集层状沉积物的 XRD 矿物相分析结果。由图可以发现，层状沉积物中不存在无定型固相，主要由 ZnS、Zn_{1.0}Al_{1.04}S_{2.13}、硅线石和莫来石组成。沉积物中碱金属 K 和 Na 元素含量高于熔渣和浮灰中相应元素含量，这表明水冷壁沉积过程中存在更多含钠/钾硅铝酸盐和硅酸盐的灰颗粒的粘附沉积，它们可能主要通过惯性撞击和热泳沉积的方式达到沉积层表面。

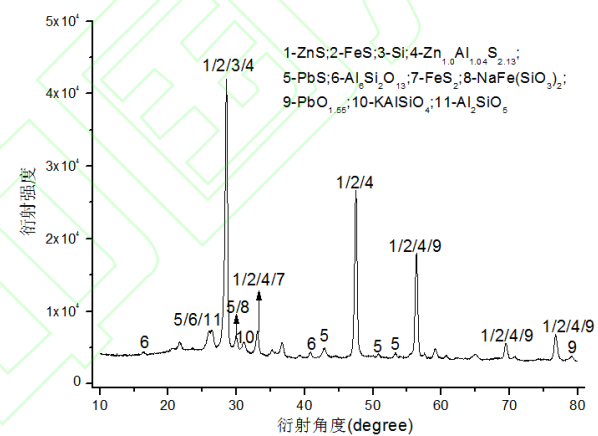


图 6 F 层燃烧器高度水冷壁表面层状沉积物的 XRD 分析结果

Fig.6 XRD analytical results of layered deposits on water-wall at the central height of F layer burner

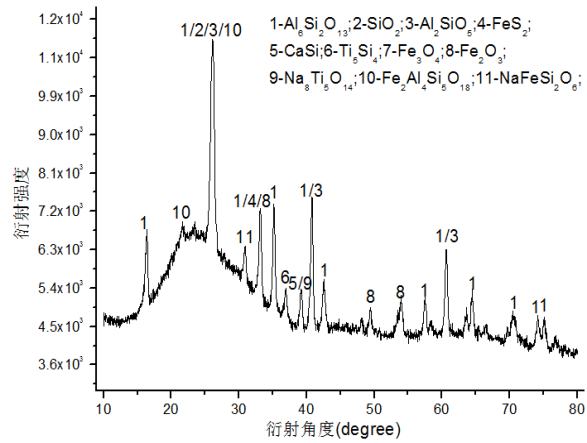


图 7 FF-SOFA 间区域水冷壁表面渣体的 XRD 分析结果

Fig.7 XRD analytical results of slags on water-wall between FF and SOFA

图 7 为 FF-SOFA 间水冷壁区域所收集渣体的 XRD 矿物相分析结果。可以发现，该渣体也主要由莫来石、 SiO_2 、硅线石、铁堇青石、赤铁矿和磁铁矿组成。结合渣体中元素含量分析可知，渣体中 $\text{Na}_3\text{Ti}_5\text{O}_{14}$ 、 $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ 矿物组分含量较低。

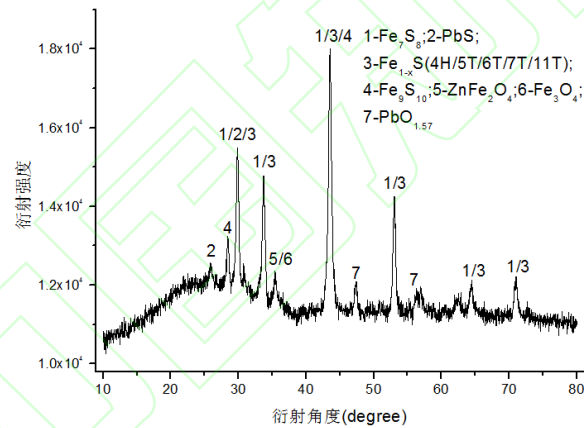


图 8 FF-SOFA 间区域水冷壁腐蚀层的 XRD 分析结果

Fig.8 XRD analytical results of corrosive layer on water-wall between FF and SOFA

图 8 为 FF-SOFA 间水冷壁区域所收集腐蚀层的 XRD 矿物相分析结果。由图可以发现，腐蚀层主要由 Fe_7S_8 、 Fe_{1-x}S 、 Fe_9S_{10} 和 Fe_3O_4 构成。斜方晶系磁黄铁矿 Fe_{1-x}S 多种晶型尺寸，这意味着基体腐蚀过程为多阶段的。由于腐蚀层收集于水冷壁管外侧，多种铁的硫化物可能主要源于管材基体铁的高温腐蚀产物 FeS 向外迁移中由于当地温度和气态 S 、 H_2S 组分分压差异所形成，其反应参数见表 3。可以发现反应 1-4 和反应 6/7/9 均为热力学自发过程的，由于真实环境中烟气中 H_2S 和 O_2 浓度是瞬变的，腐蚀层中腐蚀产物同 H_2S 、 S 和 O_2 存在竞争反应，腐蚀层中 H_2S 、 S 和 O_2 三种组分向管壁基体的扩散取决于当地各自组分的分压和腐蚀层裂纹尺度。对比反应 5/6/8/9 的吉布斯自由能可以发现，腐蚀层中气态 S 的生成对腐蚀层产物生成途径和腐蚀产物晶型的影响较为明显。

表 3 各反应的吉布斯自由能与平衡常数 (T=400℃)

Table .3 Gibbs free energy and equilibrium constant for reactions at 400℃

No.	反应	吉布斯自由能ΔG/kJ	平衡常数 K _{cq}
1	$\text{FeS}_{(s)} + 1/7\text{S}_{(g)} = 1/7\text{Fe}_7\text{S}_{8(s)}$	-29.36	1.9e+02
2	$\text{FeS}_{(s)} + 1/9\text{S}_{(g)} = 1/9\text{Fe}_9\text{S}_{10(s)}$	-22.97	6.07e+01
3	$\text{FeS}_{(s)} + 0.75\text{O}_{2(g)} = 0.5\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)} + \text{S}_{(g)}$	-26.95	1.23e+02
4	$\text{FeS}_{(s)} + 1.5\text{O}_{2(g)} = \text{FeO}_{(s)} + \text{SO}_{2(g)}$	-413.30	1.19e+32
5	$\text{FeS}_{(s)} + 0.5\text{O}_{2(g)} = \text{FeO}_{(s)} + \text{S}_{(g)}$	+72.14	2.52e-06
6	$\text{FeS}_{(s)} + 0.5\text{O}_{2(g)} = \text{FeO}_{(s)} + \text{S}_{(s)}$	-116.52	1.10e+09
7	$\text{FeO}_{(s)} + \text{H}_2\text{S}_{(g)} = \text{FeS}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$	-49.97	7.55e+03
8	$\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)} + 3\text{H}_2\text{S}_{(g)} = 2\text{FeS}_{(s)} + 3\text{H}_2\text{O}_{(g)} + \text{S}_{(g)}$	+123.11	2.79e-10
9	$\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)} + 3\text{H}_2\text{S}_{(g)} = 2\text{FeS}_{(s)} + 3\text{H}_2\text{O}_{(g)} + \text{S}_{(s)}$	-65.54	1.22e+05

4 水冷壁表面颗粒沉积与高温腐蚀原因分析

B 层燃烧器周围区域水冷壁表面灰样中含碳量较低，而 F 层燃烧器周围区域水冷壁表面灰样中含碳量较高，由于该机组锅炉采用空气分级燃烧模式，F 层燃烧器区域氧气浓度更低，燃烧器喷口煤粉脱挥发分后煤焦颗粒燃烧不完全，部分未燃尽碳颗粒随火焰气流冲刷在惯性作用下撞击水冷壁表面并发生粘附。该机组为固态排渣炉单切圆布置，假想切圆直径与炉膛宽度的比值(应在 0.05~0.139 范围内)为 0.062，说明假想切圆直径选择较为合理。但是，炉内实际切圆直径会随旋转气流上升而逐渐增加，而且若选择较大的二次风偏转角度，也会加剧一次风射流偏转，增大炉内实际切圆直径^[15]。此外，F 层燃烧器以上至 SOFA 喷口区域的还原性气氛较强，灰熔融温度可能存在一定程度的降低，熔融颗粒的粘附趋势增强。而且，在强还原气氛中，煤焦颗粒中的 Zn、Pb 等痕量元素的析出温度会提前，它们的析出速率也会增强。ZnS 和 PbS 在固相灰组分的富集也说明该区域气态 Zn、Pb 组分与会形成元素的化学反应以及气态组分的气固转变行为较为显著。气态含 Zn 组分的分压小于含 Pb 组分，在相同烟气降温过程中气态 Zn 元素组分最先发生成核长大行为，而含 Pb 组分更易于发生异相冷凝。在壁温小于煤灰的流动温度时，灰颗粒的持续撞击与粘附造成水冷壁沉积层表面温度在不断增加，如果水冷壁沉积表面温度小于含 Zn 组分饱和压力对应的温度，但大于含 Pb 组分饱和压力对应的温度，气态含 Zn 组分会发生均相成核与异相冷凝，但该过程中的成核速率和冷凝速率同含 Zn 组分浓度密切相关。水冷壁表面的灰沉积和基体腐蚀是同时发生的，首先腐蚀性组分 H₂S 会攻击壁面氧化层 Fe₂O₃ 和 Fe₃O₄，破坏氧化层结构，腐蚀生成的气体组分向外输出会加剧腐蚀层疏松性的形成；同时沉积层外侧持续存在颗粒的撞击与粘附，H₂S、O₂、CO 等气态组分扩散至腐蚀深处需要克服更大阻力，它们同管壁基体铁的反应相互竞争且相互促进。

5 结 论

1) 低氮燃烧模式下炉膛内不同高度位置水冷壁所粘附熔渣中 Si 和 Al 元素主要以莫来石和硅线石形式存在, Fe 元素主要以 Fe_2O_3 存在, 其富集度显著高于碱金属或碱土金属。S 和 Zn 元素在 B 层和 F 层燃烧器高度区域的层状沉积物中高度富集, Zn 元素含量高达 20%, 还含有少量 Pb 元素, 它们主要以 PbS 、 ZnS 和 $\text{ZnAl}_{1.04}\text{S}_{2.13}$ 的形式存在。

2) 灰渣表面附着的浮灰主要由 Si、Al、Fe、S 和 Zn 元素构成, 它们主要以莫来石、赤铁矿、硫化物形式存在, 且含有一定量的未燃尽碳。

3) 水冷壁粘附的层状沉积物中的富 Zn 和 Pb 组分主要通过气化-冷凝和所沉积的未燃尽碳颗粒释放析出的两种方式先后富集管壁, 而硅铝酸盐和含铁灰颗粒主要通过惯性撞击和热泳沉积的方式。

4) 管壁硫化氢腐蚀层以 Fe_{1-x}S 、 Fe_7S_8 、 Fe_9S_{10} 和 Fe_3O_4 为主, 还含有少量 PbS 和 $\text{PbO}_{1.57}$, 磁黄铁矿 Fe_{1-x}S 存在多种晶型结构, 可能源于不同的当地 H_2S 分压和温度。腐蚀产物同气态 H_2S 、S 和 O_2 存在竞争反应, 各组分向管壁基体的扩散取决于当地各自组分的分压和腐蚀层裂纹尺度, 气态 S 的生成可能对腐蚀产物生成途径和晶型的影响较为明显。

参考文献(References):

- [1] 许伟刚, 谭厚章, 刘原一, 等. 水冷壁高温腐蚀倾向判断及 H_2S 近壁面许用浓度研究[J]. 中国电力, 2018, 51(7): 113-119.
Xu Weigang, Tan Houzhang, Liu Yuanyi, et al. Research on determination of high temperature corrosion tendency of water walls and limiting concentration range of H_2S near walls[J]. Electric Power, 2018, 51(7): 113-119.
- [2] Mueller C, Selenius M, Theis M, et al. Deposition behaviour of molten alkali-rich fly ashes-development of a submodel for CFD applications[J]. Proceedings of the combustion institute, 2005, 30(2): 2991-2998.
- [3] Weber R, Mancini M, Schaffel-Mancini N, et al. On predicting the ash behaviour using Computational Fluid Dynamics[J]. Fuel Processing Technology, 2013, 105: 113-128.
- [4] Laursen K, Frandsen F, Larsen O H. Ash deposition trials at three power stations in Denmark[J]. Energy & fuels, 1998, 12(2): 429-442.
- [5] Forstner M, Hofmeister G, Joller M, et al. CFD simulation of ash deposit formation in fixed bed biomass furnaces and boilers[J]. Progress in computational fluid dynamics, an international journal, 2006, 6(4-5): 248-261.
- [6] Barroso J, Ballester J, Ferrer L M, et al. Study of coal ash deposition in an entrained flow reactor: Influence of coal type, blend composition and operating conditions[J]. Fuel processing technology, 2006, 87(8): 737-752.
- [7] Kovacs H, Szemmelveisz K, Koós T. Theoretical and experimental metals flow calculations during biomass combustion[J]. Fuel, 2016, 185: 524-531.

- [8] Bartoňová L, Raclavská H, Čech B, et al. Behavior of Pb During Coal Combustion: An Overview[J]. Sustainability, 2019, 11(21): 6061.
- [9] Liu J, Falcoz Q, Gauthier D, et al. Volatilization behavior of Cd and Zn based on continuous emission measurement of flue gas from laboratory-scale coal combustion[J]. Chemosphere, 2010, 80(3): 241-247.
- [10] 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(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(4):14-19.
- [11] 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.
- [12] Xiong X, Liu X, Tan H, 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.
- [13] 李戈, 朱海宝, 陈志荣, 等. 电站锅炉水冷壁高温腐蚀防治对策的研究[J]. 全面腐蚀控制, 2020, 34(1):127-130.
- Li Ge, Zhu Haibao, Chen Zhirong, et al. Research on the prevention measures of boiler water-wall high-temperature corrosion[J]. Total Corrosion Control, 2020, 34(1):127-130.
- [14] Lane D J, Sippula O, Koponen H, et al. Volatilisation of major, minor, and trace elements during thermal processing of fly ashes from waste-and wood-fired power plants in oxidising and reducing gas atmospheres[J]. Waste Management, 2020, 102: 698-709.
- [15] 丁彪. 锅炉水冷壁结渣及高温硫腐蚀对策[J].电力与能源, 2018, 39(1): 118-120+138.
- Ding Biao. Countermeasure for slagging and high temperature sulfur corrosion of boiler water wall[J]. power & energy, 2018, 39(1): 118-120+138.