第 40 卷 第 24 期　　中 国 电 机 工 程 学 报　　Vol.40 No.24 Dec. 20, 2020
8058 2020 年 12 月 20 日　　Proceedings of the CSEE　　© 2020 Chin.Soc.for Elec.Eng.

DOI：10.13334/j.0258-8013.pcsee.200119　**文章编号**：0258-8013 (2020) 24-8058-09　**中图分类号**：TK 224

劣质烟煤低氮燃烧模式下水冷壁高温腐蚀与硫化物沉积形成分析

王毅斌[1]，张思聪[1]，谭厚章[1*]，王萌[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(西安交通大学)，陕西省 西安市 710049；2. 国家能源集团榆次发电分公司，山西省 晋中市 030600；3. 西安格瑞电力科技有限公司，陕西省 西安市 710043)

Analysis of High-temperature Corrosion and Sulfide Deposits Formed on Water-wall Tubes under Low-NO_x Combustion Mode for Low-qualities Bituminous Coal

WANG Yibin[1], ZHANG Sicong[1], TAN Houzhang[1*], WANG Meng[1], ZHANG Xiaodong[2], YANG Zuwang[3]

(1. MOE Key Laboratory of Thermo-Fluid Science and Engineering (Xi'an Jiaotong University), Xi'an 710049, Shaanxi Province, China; 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, 710043, Shaanxi Province, China)

ABSTRACT: Air-staged combustion and low-NO_x burner retrofitting are commonly adopted for reducing the formation of NO_x in furnace by most of large-scale coal-fired units with ultra-low pollution emission. However, the risk of slagging and high-temperature corrosion on water-wall tubes which are exposed in a strongly reducing atmosphere, is sharply increased when the unit is operated under low-NO_x combustion condition. Because sulfur and ash content in the feeding bituminous coal are higher and different from that of the designed coal. Some corrosion layer and deposits adhered on water-wall tubes at the location between separated over fire air (SOFA) nozzle and F burner level, were sampled from an actual boiler. The deposits show a layered structure which is distinguished by its color. Each layer of deposits after physically detaching was characterized by X-Ray fluorescence spectrometer (XRF) and X-Ray diffraction (XRD). The morphology and elemental content of corrosion layer were analyzed by Scanning Electron Microscope (SEM) instrument. The results show that the corrosion layer is mainly consisted of various iron sulfides and oxides, and PbS. It also contains minor of As, Ge, Ga, Se and Zn elements. Fe, S, Zn and Pb elements are enriched in the innermost and middle layers of deposits, and they mainly exist as FeS, FeS_2, PbS, ZnS and $ZnAl_{1.04}S_{2.13}$. However, Pb element is found only in the innermost of deposits. The outermost layer of deposits contains large amounts of aluminosilicates and aluminates, minor of sulfides. The Pb and Zn enrichment in deposits could be well explained via the reaction pathway that is the gaseous Pb and Zn colliding with high H_2S concentration giving birth to gaseous ZnS and PbS. Theses gaseous sulfides are transported to the surface of water-wall tubes via condensation and thermophoresis deposition. Enrichments of Zn and Pb in deposits are about three to four orders of magnitude higher than that of Zn and Pb in raw coal, which would be an index for evaluating the sulfide corrosion behavior of water-wall tubes.

KEY WORDS: ultra-low emission; coal-fired boilers; low-NO_x combustion; water-wall tube; high-temperature corrosion

摘要：大型燃煤机组超低排放改造中普遍采用炉内空气分级燃烧+低氮燃烧器改造技术，以显著降低炉内氮氧化物的生成。但随着入炉煤品质不断变差，煤中灰分与硫含量偏高，严重偏离设计煤种，低氮燃烧模式下水冷壁发生结焦与高温腐蚀的风险骤增。对某台 330 MW 热电机组炉内分离燃尽风(seperated over fire air, SOFA)喷口与 F 层燃烧器之间水冷壁管表面的腐蚀层与沉积层样品进行了收集，发现管壁粘附的沉积物呈层状结构，物理剥离各层后分别进行了元素含量测定和矿物相表征，以及腐蚀层的形貌与元素能谱分析。结果表明：腐蚀层主要为多种铁的硫化物与氧化物和 PbS，还含有少量 As、Ge、Ga、Se 和 Zn 等元素；水冷壁管沉积物内层和中层富集 Fe、S、Pb 和 Zn 元素，主要以 FeS、FeS_2、PbS，ZnS 和 $ZnAl_{1.04}S_{2.13}$ 形式存在，但 Pb 仅在内层富集；外层以硅铝酸盐、铝酸盐为主，含有少量硫化物。结合热力学计算可知，沉积层中 Pb 和 Zn 元素的富集，主要源于烟煤燃烧中析出的气态含 Pb 和 Zn 组分同 H_2S 反应生成的，它们主要以冷凝和热泳沉积的方式到达壁面。沉积物中 Zn

基金项目：国家自然科学基金项目(51876162，51906198)。

Project Supported by National Natural Science Foundation of China (51876162, 51906198).

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

和 Pb 富集量约是煤中 Zn 和 Pb 含量的 3~4 个数量级，可以用于评估炉内水冷壁管材硫化物的腐蚀程度。

关键词：超低排放；燃煤锅炉；低氮燃烧；水冷壁；高温腐蚀

0　引言

我国火电燃煤机组已经基本完成了超低排放改造，当前各省市机组的污染物排放值严格执行超低排放标准(NO_x<50mg/m^3、SO_2<35mg/m^3、颗粒物<10 甚至<5mg/m^3)[1]。2019 年，全国电力行业烟尘、二氧化硫、氮氧化物排放量分别约为 18 万 t、89 万 t、93 万 t，同 2015 年相比 3 大污染物排放量下降率分别达 55%、55.5%和 48.3%[2]，这充分表明火电机组超低排放改造后污染物减排成效显著，对大气污染防治具有重要意义。大型电站机组普遍采用空气分级燃烧+低氮燃烧器的技术以减少炉内氮氧化物的生成，再辅助尾部 SCR 脱硝技术以达到氮氧化物超低排放。但是，超低排放改造后燃煤机组运行中也遇到了新的难题，如炉内结焦与高温腐蚀增加、氨逃逸率高、引风机叶片积灰、空预器和低温省煤器严重堵塞等[1,3-8]。其中，由于机组入炉煤煤质多变且持续变差，煤中灰分和硫含量增加，低氮燃烧改造后水冷壁结焦和高温腐蚀现象频发，俨然已经成为大部分燃煤电厂亟待解决的共性问题。

炉内空气动力场、温度场和浓度场以及水冷壁壁面性质、入射颗粒尺度与物化性质等共同决定水冷壁结焦的发展趋势。切圆燃烧方式中若各角喷口一/二次风风率分配不均或燃烧器安装角度存在差异，易发生炉内旋转气流偏斜和火焰刷墙，高温火焰携带高浓度熔融灰颗粒和含碳颗粒，极易沾污水冷壁。切圆燃烧和对冲燃烧锅炉低氮燃烧改造后，顶层燃烧器与 SOFA 喷口之间水冷壁近壁面区域形成强还原气氛，H_2S+CO 浓度甚至高达 20%，硫化物型高温腐蚀风险骤增。该气氛也会降低富铁颗粒的熔点，幅度可达 100°C。由二元相图可知，FeS-FeO 生成低温共融体的熔点为 940°C，火焰刷墙过程中极易粘附水冷壁金属表面，并诱发含碳颗粒连续粘附。裴建军等[6]提出增设墙式风燃烧辅助系统，以减小实际炉内切圆，有效缓解水冷壁高温腐蚀和结焦。

我国燃煤电厂水冷壁管材主要采用 12Cr1MoVG、15CrMoG 和 SA-210C(ASME 标准钢号)[7-9]，低氮燃烧模式下金属管壁高温腐蚀导致壁厚快速减薄会潜在危及机组运行安全，其腐蚀机理亟需探明，以进一步探寻有效且可实施的解决方案。国内外学者对上述问题开展了一定研究，认为壁温和气氛是 2 个最主要的影响因素。壁温 500°C 时水冷壁管材腐蚀速率基本同 H_2S 浓度呈线性增长趋势。邹磊等[10]实验研究发现 H_2S+CO+N_2 气氛下水冷壁管材的腐蚀性强于 H_2S+N_2 气氛。许伟刚等[11]发现 300MW 机组水冷壁近壁面 H_2S 浓度同 CO 浓度呈正相关，CO 浓度一般小于 5%，最高达 20%，相应 H_2S 浓度处于 0~760mg/m^3，最高可达 3000mg/m^3。Xiong 等[12]详细分析了某 330 MW 机组炉内 SA-210C 水冷壁管材的高温腐蚀产物，发现腐蚀层存在大量含 Fe/Zn 硫化物和 Fe_3O_4。同样，日本学者 Najima 等[13]在 3 台超临界机组和九台超超临界机组锅炉内强还原气氛区域水冷壁表面沉积灰样中也发现高浓度 Zn 元素，并认为其主要源于气相 ZnS 的连续沉积。Yu 等[14]分析了某台 300 MW 机组炉内水冷壁管材腐蚀产物，认为其属于典型气态 H_2S 和 S 的腐蚀，腐蚀产物呈层状分布且主要是硫和铁元素。然而，上述研究主要集中于揭示 H_2S 气氛下水冷壁管材的腐蚀速率与腐蚀产物分析，但是对于强还原气氛下水冷壁表面沉积物的初始形成与动态发展机制较为模糊，仍需要结合实验与理论分析进一步阐明。

本文对某台 330MW 热电机组炉膛内顶层燃烧器与 SOFA 喷口之间区域水冷壁的腐蚀层与沉积物进行了收集与处理，分别采用 X 射线荧光光谱仪(X-ray fluorescence，XRF)和 X 射线衍射光谱仪(X-ray diffraction，XRD)对样品进行元素与矿物相表征，同时采用扫描电子显微镜对腐蚀层纵向剖面进行形貌与元素分析，并结合热力学计算，详细讨论了沉积物中元素富集、矿物相形成的原因以及硫化氢的腐蚀过程。

1　机组概况

该 330MW 机组为东方锅炉股份有限公司制造的 DG1164/17.5-II12 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。冷灰斗倾角 55°，炉底开口尺寸为 1200mm 与炉底除渣装置相接。

燃烧设备为四角布置，切向燃烧。燃烧器 F 层喷口中心到屏底距离为 21.154m，A 层喷口中心到冷灰斗拐点距离为 4.017 m。如图 1 所示，锅炉布置 6 层一次风喷口，7 层二次风喷口，4 层单独布

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

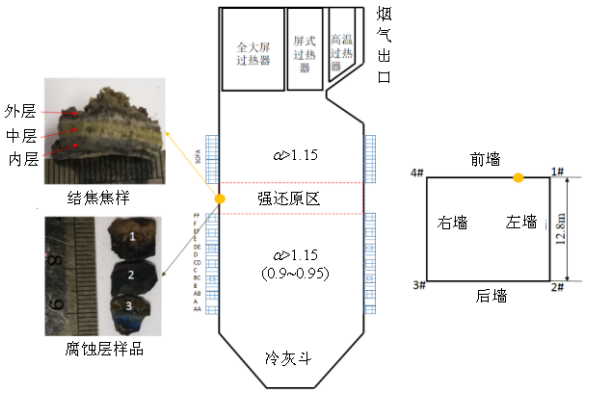

图 1 锅炉燃烧器示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the boiler

置的 SOFA 喷口。A 层一次风喷口采用中心浓淡燃烧器，B、C、D、E、F 层一次风喷口采用上下浓淡分离、中间带稳燃钝体的燃烧器。全部燃烧器采用整体上下摆动机构，一次风喷口在±20°摆动范围，二次风喷口在±30°摆动范围。一次风喷口四周布置有偏置周界风。主燃烧器区域下端布置的 AA、BC、DE 二次风、一次风以及 SOFA 风为逆时针方向旋转，切圆直径 790mm，AB、CD、EF、FF 二次风与一次风为 5°角偏置。

表 1 为上述机组的设计煤种、校核煤种和入炉煤 3 个煤种的煤质工业分析结果，各成分含量以质量百分数表示。其中，对于入炉煤，其各项工业分析均为机组连续运行 9 个月煤质数据的平均值。相比于设计煤种和校核煤种，机组入炉煤的灰分接近 40%，含硫量高达 1.75%，热值较低，属于劣质烟煤。维持相同炉内放热量，劣质烟煤需提高投送量，这样不仅影响燃烧器出口煤粉着火和燃尽，也会显著提高炉内灰颗粒浓度，增加换热器结焦与积灰风险。而且，入炉煤的硫含量较高，接近高硫煤范畴($S_{t,ad}$>2%)。虽然硫作为一种可燃物质也能放出热量，但空气分级燃烧模式下 S 组分释放后在还原区域易转变为 H_2S 且浓度较高，相应地，水冷壁发生高温腐蚀的风险也骤增。

表 1 机组燃用煤煤质特性

Tab. 1 Properties of coal used in this unit

煤质	全水分 M_{ar}/%	水分 M_{ad}/%	灰分 A_{ad}/%	挥发分 V_{ad}/%	固定碳 FC_{ad}/%	硫份 $S_{t,ad}$/%	低位发热量 $Q_{net,ar}$/(MJ·kg^{-1})
设计煤	6.00	1.02	27.04	9.35	62.54	0.91	22.19
校核煤	8.00	1.54	33.15	7.50	57.70	1.18	20.10
入炉煤	7.48	0.65	39.58	15.75	44.03	1.75	17.58

2 研究方法

2.1 样品收集

如图 2 所示，可以看出炉膛内 SOFA 喷口和 F 层二次风之间大面积区域水冷壁表面附着灰黑色沉积物。本文沉积物收集于 SOFA 喷口和 F 层二次风喷口之间区域(如图 1 所示)，靠近 1 号燃烧器角区域的水冷壁表面。如图 1 所示，从该区域水冷壁表面收集的样品厚度约 6~7 mm，呈层状结构，根据沉积物颜色区别分为内层、中层和外层，并进行物理剥离。

图 2 SOFA 喷口-F 层燃烧器之间前墙水冷壁结焦照片

Fig. 2 Pictures of deposits on tube walls located at the front wall between SOFA nozzle and F burner

2.2 分析方法

根据收集沉积物纵向剖面的颜色差异，采用物理剥离的方式将样品分为内、中和外 3 层，并采用玛瑙研钵磨至粉末状。然后，采用 S4PIONEER 型 XRF 和 X'pert Pro 型 XRD 对沉积物内层、中层和外层以及腐蚀层(图 1 中标注编号 1 与 2 的样品)样品分别进行元素与晶相矿物组分分析。XRF 的角度重现性小于±0.001°，测量精度为 0.008°。XRD 测量精度为 0.008°，样品扫描角度为 10°~80°，扫描步长为 0.02°。对 X 射线衍射光谱得到的晶相衍射峰，采用软件 Jade6.5 与标准矿物质 PDF 卡片数据进行对比分析，得到各特征峰对应的晶相矿物。腐蚀层(图 1 中标注编号 3 的样品)首先采用树脂进行镶嵌预处理，腐蚀层纵向剖面进行打磨抛光，然后采用日立 SU3500 型扫描电镜与能谱仪(scanning electron microscope with energy disperse spectroscopy，SEM-EDS)对样品截面进行微观形貌与元素分析。

3 沉积物成分分析

图 3 为 SOFA 喷口与 F 层燃烧器之间水冷壁沉积物和腐蚀层的元素含量分析结果。对比沉积物各层元素含量，可以发现，沉积物内层含有较高比例

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

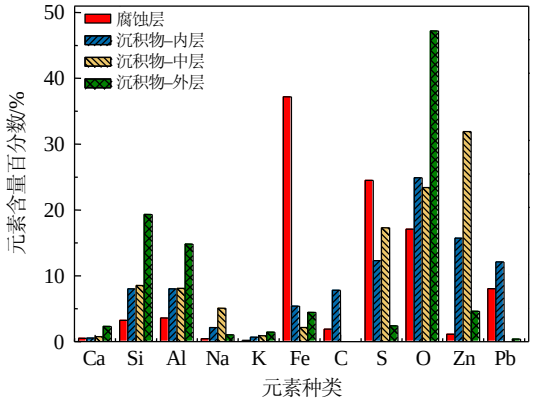

图 3　水冷壁沉积物渣体与腐蚀层的元素含量分析

Fig. 3　Elemental content of deposits and corrosive layer collected from water-wall tubes

的未燃尽碳，接近 8%，这表明该区域炉内旋转火焰气流存在刷墙行为，部分未燃尽碳颗粒惯性撞击水冷壁表面并发生粘附。而且，Pb 元素仅富集于腐蚀层和沉积物内层，再次说明烟气中气态含 Pb 组分更倾向于低温壁面冷凝沉积。然而，Zn 元素富集于沉积物内层与中层，Zn 含量在中层高于 30%说明含 Zn 组分的壁面沉积行为略滞后于含 Pb 组分。外层中 Si、Al 元素较高，它们同 O 元素主要以硅酸盐、铝酸盐和硅铝酸盐的形式存在。此外，沉积物中还含有微量 Cu、Ba、Se、Sn、Ga、Mn 等元素。

腐蚀层和沉积物内、中层存在高比例的硫元素同近壁面烟气中 H_2S 浓度密切相关。可以知道，入炉煤中硫含量越高，空气分级燃烧模式下顶层燃烧器与 SOFA 喷口间近水冷壁区域 H_2S 浓度越高，相应地，该区域硫化物型高温腐蚀程度越严重。煤中硫元素主要以有机硫和无机硫形式存在，有机硫主要以 H_2S 的形式在脱挥发分阶段释放，此外也会以 COS 和 CS_2 的形式释放；而无机硫主要以黄铁矿(FeS_2)的形式作为外来矿物存在于原煤中，受热转变后以 Fe_xS 和 S_2 为主。炉内顶层燃烧器与 SOFA 喷口之间基本上发生焦炭中无机硫的释放和旋转气流中含硫组分的转变。沉积层中较高碳含量也说明部分无机硫可能未完全析出而直接随未燃尽煤粉颗粒粘附管壁。

煤中 Pb 主要以水溶态、离子交换态、有机态、碳酸盐、硅酸盐和硫化物结合态六种形式存在，有机态的 Pb 含量随煤种阶级升高而降低[15]。表 2 给出了 5 个不同国家原煤中 Pb 和 Zn 元素的含量，可以发现，煤中 Pb 元素含量在 0.8~110μg/g 范围内，而我国煤中铅含量的平均值为 13μg/g。腐蚀层和沉积物中 Pb 组分的富集量约是煤中 Pb 含量水平的

表 2　部分国家煤种中 Zn 和 Pb 含量对比

Tab. 2　Contrast of Zn and Pb content in coal from different state

国家	参考文献	Zn/(μg·g^{-1})	Pb/(μg·g^{-1})(a-测试值;b-平均值)
中国	[15-16]	15	16^a/13^b
德国	[17]	1.5~3.6	0.8~1.8
美国	[18]	272/39	—
比利时	[19]	—	7~110
英国	[18]	25	10~50

3~4 个数量级，这表明该区域的硫化氢浓度较高，高温腐蚀相当严重。

水冷壁沉积物内层含有较高比例的 Zn 及 Pb 元素，两者含量水平相当。Zn 和 Pb 单质的熔点均较低，分别为 419℃和 327.4℃，在煤粉颗粒燃烧过程中，尤其是还原气氛下它们极易以气态形式析出。可以认为，水冷壁沉积物内层中较高比例的 Zn、Pb 元素可能主要源于劣质烟煤在富燃料气氛下析出的气相含 Zn 及含 Pb 组分，如 $Pb_{(g)}$、$PbO_{(g)}$、$Zn_{(g)}$，它们同高浓度硫化氢反应生成 $PbS_{(g)}$和 $ZnS_{(g)}$，气态 PbS 及 ZnS 主要以冷凝和热泳沉积的方式到达水冷壁管壁面。

沉积物内、中和外层 Pb 元素的含量水平进一步证实了含 Pb 组分最先粘附于管壁的推测。还原气氛下含 Zn 组分的蒸气分压低于含 Pb 组分，仅在沉积物中高度富集。虽然 ZnS 的熔点高达 1700℃，显著高于炉内燃烧温度 1300℃，但 ZnS 会在 1180℃发生升华[8]。相同温度下 PbS 的饱和压力比 ZnS 的饱和压力高，更倾向于在低温水冷壁壁面发生沉积，随着壁温增加气态含 Zn 组分的冷凝沉积速率开始逐渐增加。但是，Zn 是否以气态 ZnS 形式发生冷凝仍需要更充足的证据。

图 4 为沉积物内层渣体的 XRD 分析结果，可

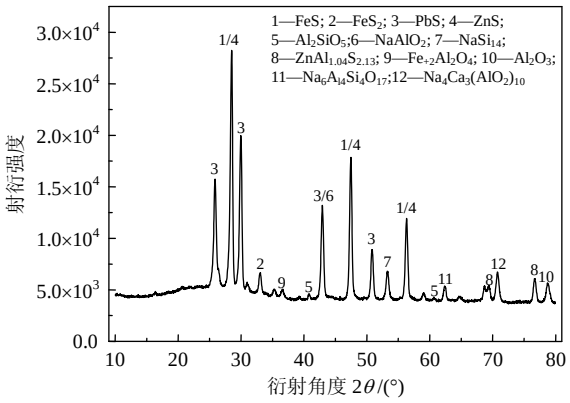

图 4　沉积物内层矿物相的 XRD 表征

Fig. 4　XRD analysis of mineral phase in the innermost layer of deposits

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

以发现内层沉积物中主要是 FeS、FeS_2、PbS、ZnS 和 Al_2SiO_5(莫来石)。FeS 的晶胞结构为立方体，是最常见的硫化氢腐蚀产物。沉积层中 FeS_2 的晶胞结构包括立方晶和斜方晶，前者的轴长和轴角相同，后者的轴长和轴角不等。由于煤粉燃烧过程中碱金属的释放温度区间较低，大部分硅铝元素仍未发生还原气化反应，主要于煤焦颗粒中转变为莫来石。

图 5 为沉积物中层的 XRD 矿物相分析结果。可以发现，中层沉积物的矿物相主要为 FeS、FeS_2、ZnS、$ZnAl_{1.04}S_{2.13}$、$Na_2Al_{20}S_{31}$ 和硅铝酸盐。沉积物 Zn 元素主要以 ZnS 和 $ZnAl_{1.04}S_{2.13}$ 的形式存在，它们同 FeS 和 FeS_2 可能会形成低温共融物，提高灰颗粒的粘附可能性。

图 6 为沉积物外层渣体的 XRD 矿物相分析结果。结合沉积物外层元素含量(见图 3)分析，可以发现，沉积物外层主要是硅铝酸盐、硅酸盐和铝酸盐，还含有少量硫化物。随着水冷壁沉积层的不断增厚，沉积层表面温度不断提高，气态含 Zn 组分的热泳沉积和冷凝行为减弱，更多的硅铝酸盐和硅酸盐颗粒粘附于沉积层。

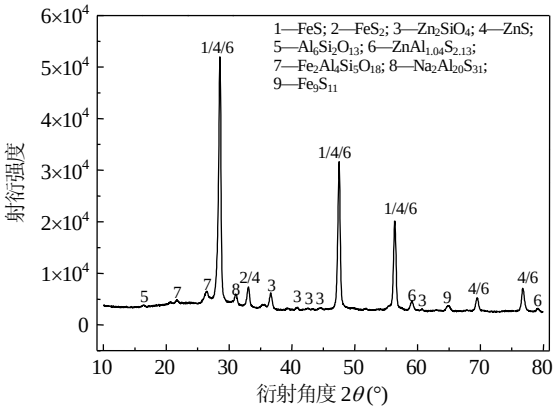

图 5 沉积物中层矿物相的 XRD 表征

Fig. 5 XRD analysis of mineral phase in the middle layer of deposits

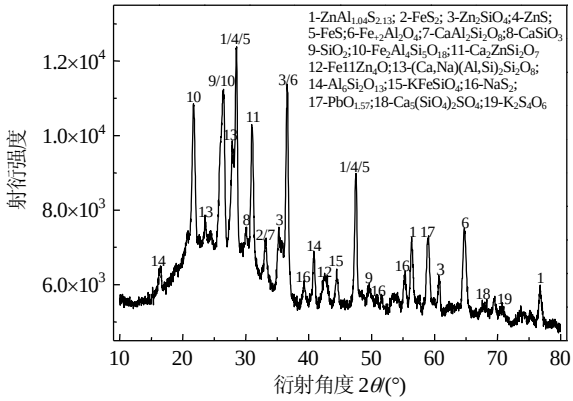

图 6 沉积物外层结晶矿物相的 XRD 表征

Fig. 6 XRD analysis of mineral phase in the outermost layer of deposits

4 腐蚀层成分分析

由图 4 可以知道，腐蚀层中含有接近 25%S 元素和 37%Fe 元素，充分说明硫化物型腐蚀较为严重。而且，腐蚀层中高含量 Pb 元素和低含量 Zn 元素，也进一步验证气态含 Pb 组分更易于低温水冷壁基体表面发生冷凝。

图 7 为水冷壁管腐蚀层的结晶矿物相分析。可以发现，腐蚀层中主要以 Pb 和 Fe 的硫化物和氧化物存在。FeS 为最为常见的硫化氢腐蚀产物，最易于管材基体区域反应生成。其他腐蚀产物 Fe_7S_8、$Fe_{1-x}S$ 和 Fe_9S_{10} 均为六方晶系，仅是晶胞特征尺寸存在差异，可能主要通过 $S_{(g)}$、$S_{2(g)}$等气体攻击管材初级腐蚀产物 FeS 所生成的，在管壁温度下这些反应为热力学自发过程。但是，$S_{(g)}$同基体单质铁的反应在壁温 400~500℃内更易发生。多种含铁组分存在于腐蚀层也进一步揭示了管壁硫化氢腐蚀过程是多阶段的，但 FeS 是该气氛条件下稳定存在的腐蚀产物。壁面腐蚀层内 Pb 组分主要以 PbS、$PbO_{1.37}$ 和 $PbO_{1.57}$ 的形式存在，可能源于烟气中气态含铅组分(如 $Pb_{(g)}$、$PbO_{(g)}$、$PbS_{(g)}$等)的冷凝与热泳沉积以及相互反应。

图 8 为 3 号腐蚀层纵向剖面的 EDS 能谱分析结果。由图 8 可以发现，腐蚀层中 S 元素渗透迁移能力很强，S 和 Fe 元素分布较为一致。此外，腐蚀层中还包括 Si、Al 和 Ca 元素，其可能主要是通过未燃尽碳颗粒携带和硅铝酸盐细颗粒撞击的方式到达壁面。由能谱图可知，腐蚀层中 Pb 比 Zn 元素更易渗透至腐蚀层深处。由于 PbS 的蒸气分压高于 ZnS，腐蚀过程中可能存在 Pb 蒸气通过腐蚀裂缝向腐蚀层深处的扩散以及二次硫化或氧化反应。腐蚀

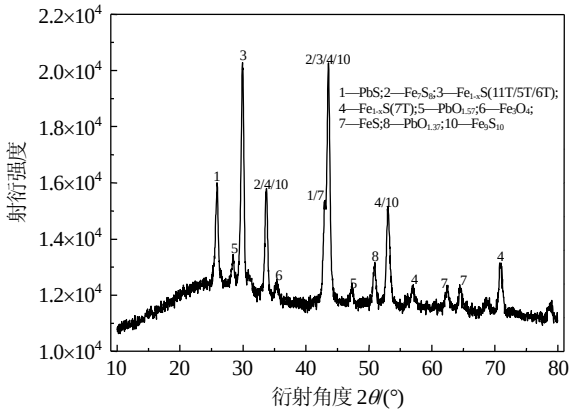

图 7 腐蚀层结晶相的衍射表征结果分析

Fig. 7 XRD analysis of mineral phase in corrosive layer

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

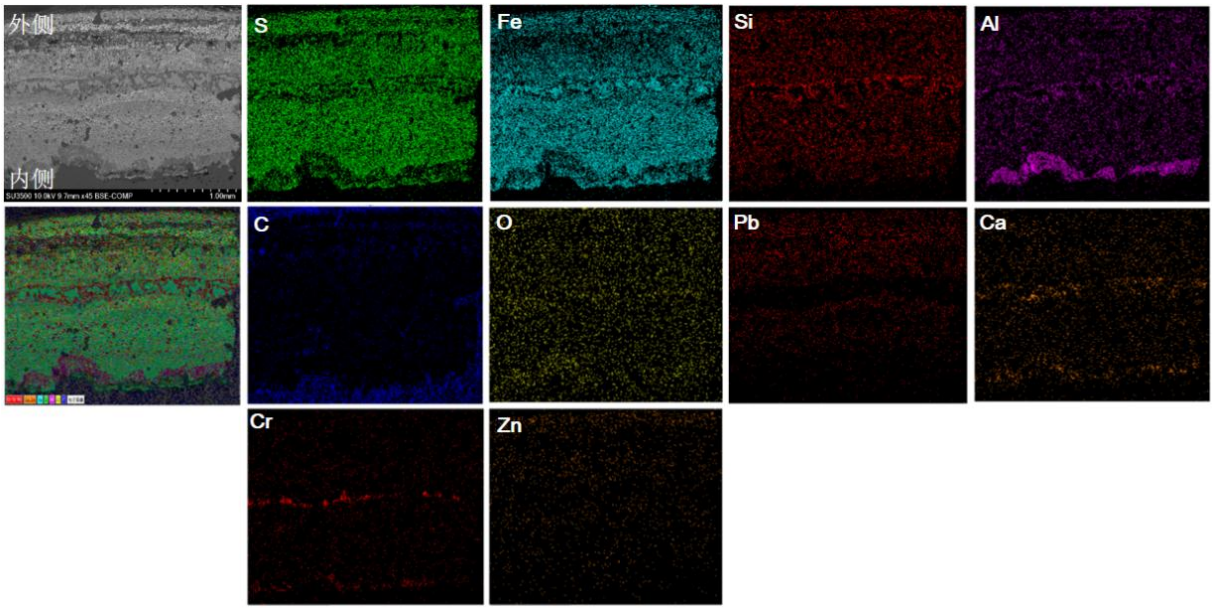

图 8　腐蚀层纵向剖面的 EDS 分析

Fig. 8　EDS analysis for longitudinal profile of corrosive layer

层中 Cr 元素的存在说明管材基体中 Cr 的向外转移，但 Cr_2O_3 同 H_2S 的化学反应不是热力学自发过程。Cr 元素最有可能通过单质 Cr 同 $S_{(g)}$和 $H_2S_{(g)}$生成 Cr_2S_3，再同 O_2 反应生成 Cr_2O_3，或直接同 O_2 反应生成 Cr_2O_3，进而向外迁移，加剧基体的硫化物型腐蚀。

图 9 为 3 号腐蚀层纵向剖面的背散射扫描图。结合能谱分析图，可以发现，腐蚀层纵向剖面微观形貌呈现多层分布，白色带状层基本为 PbS(结合图 8 元素谱图分析)，外侧为 ZnS 组分，腐蚀产物 FeS 交错分布在 Al-Si-O 和 Ca-Al-Si-O 氧化物之间。图 9 中灰黑色圆形形貌为 Ca/K/Al-Si-O 灰颗粒，但其中还含有未燃尽碳。实际运行中，水冷壁附近为强还原性气氛，H_2S 腐蚀气体首先攻击管壁氧化层，

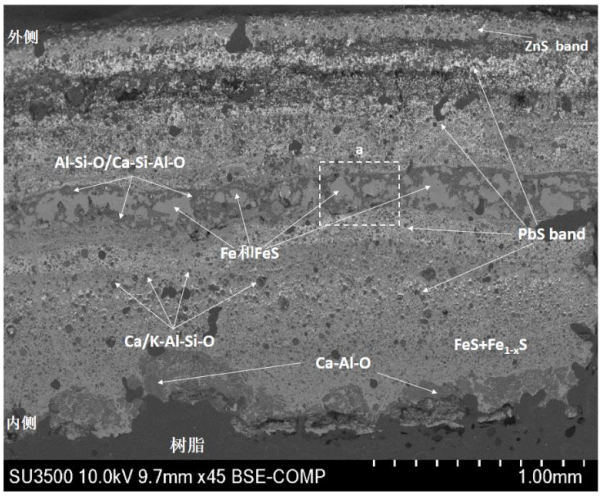

图 9　腐蚀层纵向剖面背散射电子图

Fig. 9　BSE(Back Scattered Electron) image of longitudinal profile of corrosive layer

生成 FeS 腐蚀产物。结合腐蚀层中含铁硫化物的存在形式，和图 9 中 FeS 的分布位置，可以推测为金属基体的初级腐蚀产物主要为 FeS，其他含铁组分如 FeS_2、$Fe_{1-x}S$、Fe_7S_8 和 Fe_9S_{10} 等均为铁元素向外侧迁移过程中同 $S_{(g)}$、$S_{2(g)}$反应生成的。CO 可以直接同 Fe 和 Cr 氧化物发生还原反应，被还原的 Fe 可同 $S_{(g)}$或 $S_{2(g)}$直接生成 FeS，加剧腐蚀反应。O_2 同 H_2S 一方面是相互竞争扩散至基体，同 Fe 发生反应，另一方面是相互促进加速基体氧化和硫化，提高腐蚀速率。

图 10 为腐蚀层纵向剖面局部区域-a 的进一步放大，这里选择五个位置进行元素含量和种类分析。标记 1 主要为 Fe、Cr 和 Al 的氧化物，Fe 和 Cr 主要来自于金属基体，而 Al 元素可能主要来自沉积壁面的未燃尽碳颗粒，其包含的 Al 元素未气化释放。标记 2 主要为 Fe 和 S，根据摩尔质量之比(Fe/S≈1.9)可以认为是 Fe 和 FeS，此外还含有少量 As 元素。标记 3 为白色带状硫化物的分布，主要为 Pb 和 Fe 的硫化物。此外，该白色区域还含有少量 Zn、Ge、Se 元素，其主要来自两方面：1)由于还原气氛下煤粉颗粒中相应元素的气化析出增强，冷凝扩散至沉积层进而以气相形式渗透至腐蚀层；2)源于未燃尽碳颗粒，在沉积层二次燃烧过程中释放析出后以气相形式扩散至腐蚀层后冷凝。标记 4 区域主要为 Si、Al 和 O 元素，可能主要以莫来石的形式存在。标记 5 同标记 2 区域的元素成分相似，主要以 Fe 和 S 元素为主，除去 As、Zn 和 Ge 对应的硫含量，这里 Fe 和 S 的摩尔质量之比接近于 1，可

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

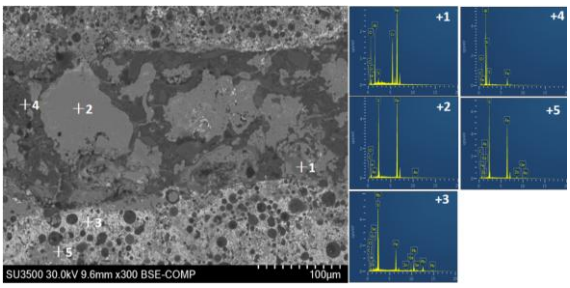

图 10 腐蚀层中区域-a 背散射电子图与元素能谱分析

Fig. 10 BSE image and elemental mapping of section-a in corrosive layer

以认为以 FeS 的形式存在。根据 FeS 分布位置，可以推测 H_2S 同基体反应最先生成 FeS，而 FeS_2 可能是由气态 S 同腐蚀产物 FeS 反应生成的($\Delta G<0$，400~500℃)。

5 水冷壁结焦与腐蚀原因分析

锅炉进行低氮燃烧模式改造后，顶层燃烧器与 SOFA 喷口之间水冷壁区域 H_2S+CO 还原气氛最强，甚至高达 20%左右[11]，最易发生高温腐蚀和结焦，造成大量的硫化物产生并沉积于水冷壁表面。根据上述沉积层中元素与矿物结晶相的表征分析，这里采用软件 HSC 计算得到了 Pb 和 Zn 组分在不同烟气温度下的平衡组分分布。其中，计算的温度范围为 150~1500℃，温度步长为 25℃，计算气氛为 N_2+CO+CO_2+H_2+H_2O+H_2S=65%+8%+14%+4%+9%+0.1%，压力为常压，PbS 和 ZnS 初始输入摩尔比例为 1:1。

图 11 为 Zn 和 Pb 平衡组分分布的计算结果。可以发现，400~500°C 范围内 Zn 和 Pb 的平衡组分形式为 ZnS 和 PbS，还原性气氛下 Zn 主要以 $Zn_{(g)}$ 形式存在，而 Pb 主要以 $PbS_{(g)}$和 $Pb_{(g)}$形式存在。同时，也进一步证明气态含铅组分更易于低温表面发生冷凝沉积。当然，高温(>1000℃)下 $ZnS_{(g)}$和 $PbO_{(g)}$ 也存在，但是摩尔质量浓度非常小(约为 10^{-6}~10^{-5})。

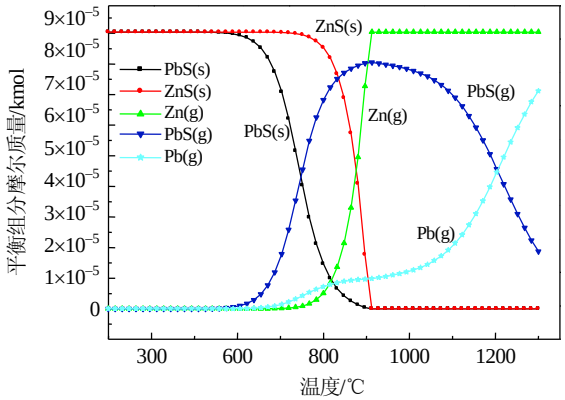

图 11 不同温度下 Zn 和 Pb 平衡组分分布

Fig. 11 Distribution of Zn- and Pb-containing species at different temperatures

图 12 为水冷壁近壁面的颗粒沉积与腐蚀过程简图。煤粉颗粒脱挥发分和焦炭燃烧过程中释放气态 $Zn_{(g)}$和 $Pb_{(g)}$，它们会同 H_2S 或 O_2 发生反应生成气态硫化物或气态氧化物。炉内旋转烟气携带大量气态组分和含碳颗粒，在近壁面高温度梯度内气态组分主要以热泳沉积和冷凝的方式达到壁面，而含碳颗粒在惯性作用下撞击壁面并发生粘附或反弹。旋转烟气同水冷壁壁面存在较大温度梯度，气态 PbS 和 Pb 最先快速直接冷凝或沉积于低温水冷壁表面，同时气态含硫组分扩散至金属表面并攻击水冷壁管材氧化膜。$PbS_{(g)}$或 $Pb_{(g)}$的直接凝结和 $Pb_{(g)}$的硫化作用是沉积物富集 Pb 的主要沉积机制。高温还原气氛中 $Zn_{(g)}$为热力学稳定存在形式，所以沉积物中 ZnS 可能主要源于两方面：1）气态 Zn 的冷凝沉积，然后同 H_2S 发生硫化反应；2）固相 ZnS 颗粒的热泳沉积。腐蚀层和沉积物中 Zn 和 Pb 元素主要以硫化物形式存在((Zn+Pb)/S 摩尔比等于 1)，它们能够与 Fe 的氧化物与硫化物共存。Zn 的硫化物和氧化物可以同单质铁共存，这说明 Zn 最先被氧化或硫化。Pb 单质同 Fe 和 Zn 的氧化物共存说明 Pb 更易发生氧化。但是 Zn 和 Pb 的氧化物一般不会同铁的硫化物共存，这说明沉积的 Zn 和 Pb 单质或氧化组分相较于 Fe 会最先被 H_2S 或其他含硫气体硫化。因此，管壁表面沉积物中(Zn+Pb)与 S 的相对比例可以粗略评估管壁的硫化腐蚀程度。若沉积物中(Zn+Pb)摩尔质量大于 S 元素，这说明沉积层仍可消耗一定的含硫组分并减弱腐蚀气体向内部扩散管壁金属的硫化腐蚀程度中等；若(Zn+Pb)摩尔质量等于或远远小于 S 元素，这说明沉积层中含 Zn 与 Pb 物质对气态含硫组分的消耗与固留较弱，仅存在对气相扩散的阻碍效应，管壁金属硫化腐蚀严重。此外，沉积表面 PbS 组分也可能会被 CO 还原，进一步扩散至腐蚀层内侧，影响腐蚀行

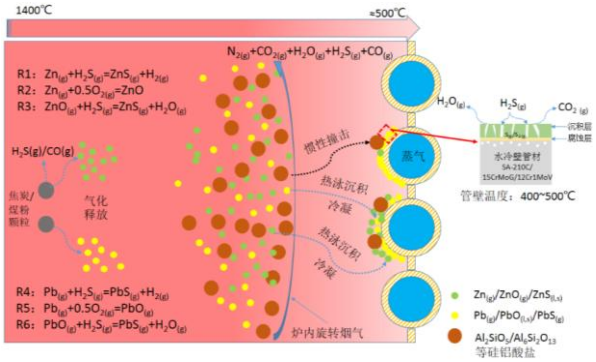

图 12 水冷壁壁面灰颗粒沉积与腐蚀过程

Fig. 12 Process of ash particle deposition and corrosion on water-wall tubes

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

为。但沉积层硫化物中硫组分的转变以及对高温腐蚀机制的影响仍需要结合实验进一步探究。

此外，水冷壁结焦同炉内气流刷墙、还原气氛下灰熔点降低、煤质和炉内运行水平直接相关。炉内火焰中心偏斜、设计切圆偏大均会引起炉内气流刷墙，引起水冷壁发生结焦。这主要由于火焰携带大量熔融或半熔融且含一定未燃尽碳颗粒，在冲刷到低温水冷壁表面时极易发生粘附。对于低氮燃烧模式下炉内大面积发生结焦的现象，需要在冷态动力场试验中严格检查炉内设计切圆与冷态动力场切圆大小，及时调整偏大的设计切圆直径，降低火焰刷墙的概率。煤灰中铁含量对灰熔点影响显著[20]，尤其是还原性气氛下灰中 FeO 会显著降低灰熔点，水冷壁结焦的可能性更高，低氮燃烧模式下应关注入炉煤煤灰中铁含量水平。对冲燃烧锅炉中也会出现类似腐蚀行为，分级燃烧模式下顶层燃烧器同 SOFA 层之间同样会形成强还原气氛，尤其是两侧墙水冷壁区域。而 W 型火焰燃烧炉内为保证无烟煤稳定燃烧与较好的燃尽率，燃尽风供给率一般小于 20%[21]，燃尽风喷口布置于上炉膛拱上喉口处，或拱上垂直墙位置，这决定了炉内还原区的大小以及硫化腐蚀发生的位置。

6　结论

本文对某台 330MW 热电机组炉内 SOFA 喷口与 F 层燃烧器之间水冷壁腐蚀层与表面粘附的结焦沉积物进行了收集，根据颜色差异发现沉积物呈明显分层结构，物理剥离各层沉积物后分别对腐蚀层和沉积物进行了元素含量和矿物相表征。得到以下结论：

1）水冷壁腐蚀层富集 Fe、S、Pb 元素，它们主要是 FeS、FeS_2、Fe_7S_8、Fe_9S_{10}、$Fe_{1-x}S$、Fe_3O_4 和 PbS，其中 PbS 和 ZnS 呈散点带状分布，且含 Pb 组分向基体的迁移渗透能力更强；此外，腐蚀层还含有微量 As、Ge、Ga、Se 和 Zn 等元素，其主要源于未燃尽颗粒携带和金属蒸气的扩散冷凝沉积两方面。

2）贴近水冷壁管沉积物层呈黑色，含约 8%未燃尽碳，富集 Fe、S、Pb 和 Zn 元素，主要以 FeS、FeS_2、PbS 和 ZnS 形式存在；中间层呈浅绿色，富集 Fe、S、Zn 元素，主要为 FeS、ZnS、$ZnAl_{1.04}S_{2.13}$、$Na_2Al_{20}S_{31}$ 和硅铝酸盐；外层呈浅灰色，富集 Si 和 Al 元素，以硅铝酸盐、铝酸盐为主，还含有少量硫化物。

3）沉积物中 Pb 和 Zn 元素的富集主要源于劣质烟煤燃烧析出的气态 Pb 和 Zn 组分同硫化氢的反应，它们主要以冷凝与热泳沉积的方式达到壁面，热力学计算得到气态 PbS 更易于低温条件中发生冷凝沉积，而 ZnS 可能更易以热泳沉积的方式达到壁面。

4）水冷壁结焦沉积物中 Pb 与 Zn 元素含量约是煤中 Pb 和 Zn 含量的 3~4 个数量级，其富集水平可以反映炉内强还原气氛下水冷壁管材的硫化物型腐蚀程度。

参考文献

[1] Wang Yibin，Tan Houzhang，Dong Kun，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] 中国电力企业联合会．中国电力行业年度发展报告 2020[M]．北京：中国市场出版，2020．
China Electricity Council．Annual development report of China's power industry 2020[M]．Beijing：China Market Press，2020(in Chinese)．

[3] 马大卫，何军，张其良，等．SCR 脱硝系统性能及空气预热器阻力上升分析[J]．中国电力，2019，52(6)：187-192．
Ma Dawei，He Jun，Zhang Qiliang，et al．Analysis and research on SCR system performance and resistance increase of air preheater in ultra-low emission unit[J]．Electric Power，2019，52(6)：187-192(in Chinese)．

[4] Chen Heng，Pan Peiyuan，Shao Huaishuang，et al．Corrosion and viscous ash deposition of a rotary air preheater in a coal-fired power plant[J]．Applied Thermal Engineering，2017，113：373-385．

[5] 萧嘉繁，谭厚章，刘鹤欣，等．某 1000 MW 超超临界燃煤机组尾部烟道硫酸铵盐沉积分析[J]．中国电力，2018，51(4)：67-74．
Xiao Jiafan，Tan Houzhang，Liu Hexin，et al．Analysis on ammonium sulfate deposition in tail flue of a 1000MW ultra-supercritical coal-fired unit[J]．Electric Power，2018，51(4)：67-74(in Chinese)．

[6] 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．
Pei Jianjun，Zhang Ze，You Changfu．Improving the combustion organization of furnace by wall wind injections in pulverized coal-fired boiler[J]．Proceeding of the CSEE，2018，38(16)：4792-4798(in Chinese)．

[7] 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-

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

temperature corrosion properties of water wall material 15CrMoG under reducing atmosphere[J]. Journal of Zhejiang University：Engineering Science，2018，52(8)：1535-1541，1550(in Chinese).

[8] 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(in Chinese)．

[9] 王健，黄亚继，邹磊，等．气固相硫协同作用下水冷壁的高温腐蚀特性[J]．化工进展，2018，37(2)：452-458．
Wang Jian，Huang Yaji，Zou Lei，et al．Characteristic for high temperature corrosion of water wall tube under gas-solid phase sulfur[J]．Chemical Industry and Engineering Progress，2018，37(2)：452-458(in Chinese)．

[10] 邹磊，岳峻峰，张恩先，等．超超临界锅炉水冷壁管材高温腐蚀特性研究[J]．中国电机工程学报，2018，38(21)：6353-6359．
Zou Lei，Yue Junfeng，Huang Enxian，et al．Study on characteristics of high temperature corrosion for water wall tube material in ultra supercritical boiler[J]．Proceedings of the CSEE，2018，38(21)：6353-6359(in Chinese)．

[11] 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(in Chinese)．

[12] Xiong Xiaohe，Liu Xing，Tan Houzhang，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] Najima S，Morinaga M，Hayashi S．Method for identifying areas of sulfidation on water-wall tubes in coal-fired boilers[J]．Oxidation of Metals，2016，85(3-4)：283-296．

[14] Yu Xuehai，Gong Bengeng，Gao Quan，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．

[15] 方婷．煤矿区中铅的环境地球化学研究[D]．合肥：中国科学技术大学，2015．
Fang Ting．Environmental geochemistry of lead in coal mining area[D]．Hefei：University of Science and Technology of China，2015(in Chinese)．

[16] Huang Yaji，Jin Baosheng，Zhong Zhaoping，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．

[17] Heinrichs H．Emissions of 22 elements from brown-coal combustion[J]．Naturwissenschaften，1977，64(9)：479-481．

[18] Xu Minhou，Yan Rong，Zheng Chuguang，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] Block C，Dams R．Lead contents of coal，coal ash and fly ash[J]．Water，Air，and Soil Pollution，1975，5(2)：207-211．

[20] 魏博，谭厚章，王学斌，等．煤燃烧过程中复杂气氛下的灰熔融特性[J]．燃烧科学与技术，2017，23(4)：320-324．
Wei Bo，Tan Houzhang，Wang Xuebin，et al．Ash fusion characteristics under complex atmosphere in coal combustion process[J]．Journal of Combustion Science and Technology，2017，23(4)：320-324(in Chinese)．

[21] 徐鹏志，廖永浩，杨超，等．W 型火焰锅炉低氮燃烧改造技术研究[J]．锅炉制造，2017(6)：1-5．
Xu Pengzhi，Liao Yonghao，Yang Chao，et al．Research of low NO_x combustion reconstruction technology for W-flame boiler[J]．Boiler Manufacturing，2017(6)：1-5(in Chinese)．

王毅斌

在线出版日期：2020-07-28。
收稿日期：2020-01-17。

作者简介：
王毅斌(1990)，男，工学博士，助理研究员，主要从事煤粉/生物质固体燃料洁净燃烧与灰颗粒粘附反弹的研究工作，ybwang6639@mail.xjtu.edu.cn；
*通信作者：谭厚章(1965)，教授，博士生导师，主要从事煤粉洁净燃烧、生物质燃烧与结焦模拟、大型火电厂锅炉与关键辅机节能理论与应用等方面教学、科研工作，tanhz@mail.xjtu.edu.cn。

(责任编辑 王庆霞)

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net