某 330MW 燃煤锅炉低温过热器积灰行为分析

西安交通大学热流科学与工程教育部重点实验室
王毅斌　李良钰　王萌　谭厚章
华能新疆阜康热电有限责任公司　陈来文
国家能源集团榆次发电分公司　张晓东
山西河曲发电有限公司　侯荣利

摘要: 换热器积灰显著影响其换热效率。本文对某 330 MW 燃煤机组低温过热器管壁表面积灰层进行了收集,采用 X 射线荧光、X 射线衍射、热重分析和粒径分析对收集样品的元素含量、矿物相、失重特性和粒径范围进行了详细表征,重点讨论现场积灰层的颜色变化原因、灰颗粒粘附与沉积行为。结果表明: 积灰样品主要由 Si、Al、Fe、S 和 O 元素组成,它们以莫来石($Al_6Si_2O_{13}$) 、铁堇青石($Fe_2Al_4Si_5O_{18}$) 、Fe_2O_3、SiO_2、$Fe(OH)_2 \cdot 2Fe_2(SO_4)_3 \cdot 20H_2O$ 和 $FeSO_4 \cdot Fe_2(SO_4)_3 \cdot 22H_2O$ 的形式存在,还包括少量硫酸钙和亚硫酸钙。富集硫酸盐的积灰层具有强吸湿性,105 ℃烘干后浅黄色消失,480 ℃灼烧后变为褐色,继续灼烧至 1 000 ℃时失重率高达 37.5%,其烧失量主要来自于外在水、结晶水失去和硫酸盐的分解。积灰样品的粒径呈三峰分布,各峰值所对应的颗粒粒径分别为 10.6 μm、35.4 μm 和 183 μm。

关键词: 低温过热器; 积灰; 硫酸盐; 燃煤电厂
DOI 编码: 10.16641/j.cnki.cn11-3241/tk.2021.05.003

Fouling Behavior on Walls of Low-temperature Superheater in a 330 MW Coal-fired boiler

MOE Key Laboratory of Thermo-Fluid Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University
Wang Yibin, LI Liangyu, Wang Meng, Tan Houzhang
Xi'anGeRui Power Science and Technology Limited Company　Chen Laiwen
China Energy Investment Corporation Branch Company ofYuci Power Generation
ZhangXiaodong
ShanxiHequ Power Generation Limited Company　Hou Rongli

Abstract: Fouling on walls remarkably affects the heat transfer efficiency of heat exchangers. Some fouling deposits were collected from walls of low temperature superheaters in a 330MW coal-fired power plant. Various techniques including X-ray fluorescence spectrum (XRF) and X-Ray powder diffraction (XRD), thermal gravimetric analyzer (TG) and particle diameter analyzer were used for characterizing the elemental content, phase mineral, weight loss character and particle size

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

distribution of fouling deposits. Sticking behavior of particles and causes for fouling were also discussed. The results shown that Si, Al, Fe, S and O elements were mainly contained in deposits, which existed as the forms of mullite, sekaninaite, Fe_2O_3, SiO_2, $Fe(OH)_2 \cdot 2Fe_2(SO_4)_3 \cdot 20H_2O$ and $FeSO_4 \cdot Fe_2(SO_4)_3 \cdot 22H_2O$. Moreover, the deposits contained minor of calcium sulfate and sulfite. Enrichment of sulfates in fouling deposits made them very hygroscopic. After heating the deposits to 480℃, its color became brown from pale yellow. The weight loss was approximate to 37.5% when the fouling samples was heated to 1000℃, which was mainly from the loss of external moisture and crystal water, and decomposition of sulfates. The deposits had a trimodal peak size distribution, where the diameter corresponding to each peak was 10.6μm, 35.4μm and 183μm, respectively.

Keywords: low-temperature superheater; fouling; sulfates; coal-fired boiler

0 引言

燃煤电站锅炉和工业锅炉燃用煤种品质不断变差，入炉煤中含硫量和灰分较高，严重偏离锅炉设计煤种，极易造成燃煤锅炉受热面发生积灰、结渣、腐蚀和磨损问题。积灰一般发生在中低温烟气环境下，属于粉状颗粒碰撞沉积。管束表面积灰会显著降低换热器的整体换热系数，若不能及时有效进行吹扫，严重时也会发生管束间积灰搭桥并形成“烟气走廊”，减少烟气有效通流面积，造成局部烟气流速过高，管壁磨损加剧，机组存在被迫停机检修的风险。因此，明确烟尘气流中受热面的积灰形成与增长行为对未来换热器设计与运行具有重要意义。

国内外学者长期研究认为，换热器表面的积灰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[1-5]。颗粒沉积主要是由颗粒撞击壁面前的输运行为和撞击壁面后颗粒的粘弹行为共同决定的。前者主要依赖于外力作用，而后者则取决于颗粒的物理性质（动能、粘性、表面张力等）与撞击壁面的表面属性（光滑、玷污层等）。煤粉燃烧后生成的灰颗粒粒径分布从亚微米尺度变化到几百微米，基本呈双峰或多峰分布特点[6]。对大于 10 μm 灰颗粒，惯性撞击是重要的；粒径小于 10 μm 且大于 1 μm 的灰颗粒，湍流涡街撞击是重要的；对于小于 1 μm 灰颗粒，涡街扩散和热泳力是主要的输运机理[7]。在含尘烟气横掠管排流动中，粗颗粒撞击换热管迎风面的可能性较高，其中滞止位置的惯性撞击速率最大，当撞击角度超过 50 °时惯性撞击速率基本趋于零。微细颗粒拥有较好的气流跟随性，通常在热泳或涡街作用下随涡街耗散过程中跟随流体旋转而撞击换热管背风面[8-11]。但是，由于湍流涡街描述的困难性，涡街撞击对于沉积速率贡献的定量评估仍然需要模拟计算进行研究。综上可知，掌握换热器表面沉积颗粒的物理性质对于未来实际运行指导、评估与计算积灰发展速率均非常重要。

本文对某 330 MW 低温过热器表面黏附的浅黄色且具有较强吸湿特性的积灰层进行了研究，通过多种表征手段表征灰样的元素成分和矿物相及形貌分析，详细解释实际机组停运后积灰层逐渐变为浅黄色原因。通过灼烧处理样品，对比处理前后样品的元素含量、矿物相种类的差异，分析了灰中硫酸盐所携带结晶水的来源。并结合积灰原样的失重特性和颗粒粒径等表征，详细分析了积灰样品中的元素富集特点与管束积灰原因，主要是由于灰中硫酸盐受潮吸水，转变为带有结晶水的含铁硫酸盐和铝钙硫酸盐。本文对积灰层变色的研究为现场提供了有力的指导，并对积灰中颗粒的沉积行为研究有了进一步的认识。

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

1　现场取样

该机组锅炉为东方锅炉生产的亚临界参数切圆燃烧的煤粉锅炉。低温过热器位于后竖井的后烟道内，分为水平段和垂直段，低过水平段通过固定块保证管子的纵向节距，其载荷由省煤器吊挂管承受。在 BMCR（Boiler Maximum Continuous Rating）工况下，低温过热器进口烟气流速处于 12 m/s。从锅筒中分离出来的饱和蒸汽依次经顶棚过热器、包墙过热器、低温过热器、全大屏过热器、屏式过热器和高温过热器吸热，达到所需温度后，过热蒸汽从锅炉左侧引出，经主蒸汽管道，进入汽机高压缸。表 1 为机组燃烧运行数月时入炉煤的工业分析结果的平均值，可以发现该煤种中含硫量较高，灰分接近 40%，属于劣质烟煤范畴。

表 1　机组入炉煤的工业分析

煤质	全水 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}）
入炉煤	7.48	0.65	39.58	15.75	44.03	1.75	17.58

图 1 为低温过热器管壁粘附的浅黄色沉积物，而且其他管束多个位置均存在该类型沉积物。现场样品收集时发现管壁的粘附物具有一定的吸湿性，但其可被轻拭除去。由入炉煤中硫元素含量可猜测，管壁粘附沉积物中可能含有一定量的硫酸盐，但是否对管材表面存在腐蚀仍需进一步表征分析。

图 1　低温过热器壁面浅黄色积灰层

2　样品分析方法

采用德国布鲁克生产 S4PIONEER 型荧光光谱仪和荷兰帕纳科生产的 X'pert Pro 型 X 射线衍射光谱仪对积灰样品进行元素与晶相矿物组分分析。X 射线荧光光谱仪角度重现性小于±0.001 °，测量精度未 0.008 °，最低角度可达 0.1 °。X 射线衍射光谱仪测量精度为 0.008 °，X 射线管在电压 40 kV 和电流 40 mA 下工作，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 Jade.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。为了进一步了解低温受热面积灰样品的物化特性，采用热重分析仪对原灰样进行了热重分析。热重升温方式：称量 10 mg±0.1mg 原样，放入样品坩埚，由室温升至 105 ℃，停留 1 h，然后以 15 ℃/min 升至 480 ℃，停留 1 h，再以相同升温速率升至 1 000 ℃。对于积灰原样品的粒径分析，采用粒度分析仪（欧美克生产），分散介质采用水。

3　积灰样品分析

3.1　样品的成分分析

图 2 为积灰样品灼烧前后的元素含量分析结果。可以发现，积灰原样经灼烧处理后，由浅黄色转变为褐红色。原积灰样品中主要富集 Si、Al、Fe、S 和 O 元素，S 元素含量约为 10.1%，说明灰中存在硫酸盐。经过 480 ℃灼烧后灰样中 S 和 O 元素降低，S 元素相对含量降低至 7.8%，其余元素的相对百分含量均有所增加。这意味着样品灼烧过程中存在 S 和 O 元素以 SO_2 或 SO_3 形式的析出现象。而且，积灰原始样品具有吸湿能力，灼烧处理还存在水的蒸发。图 2 中其他代表相对质量分数为 0.3%以下的元素，包括 Mg、P、Mn、Sr 等元素。

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

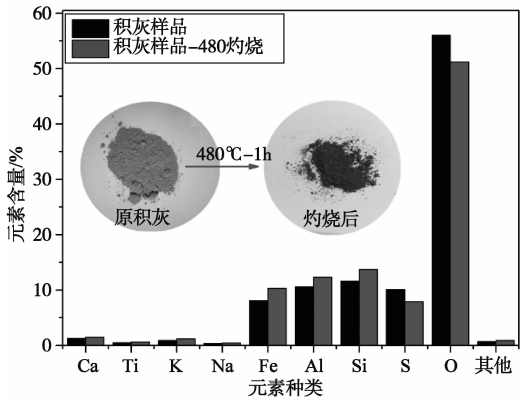

图 2　积灰样品元素含量分析

图 3 为积灰原样经灼烧处理前后的 XRD 分析结果。可以发现，原积灰样品主要由莫来石（$Al_6Si_2O_{13}$）、铁堇青石（$Fe_2Al_4Si_5O_{18}$）、石英（SiO_2）、三氧化二铁、硫酸钙、亚硫酸钙以及带结晶水的硫酸铁。原积灰样品经过灼烧处理后，灰样中外水和各矿物相所携带结晶水均已失去，包括半水亚硫酸钙、含结晶水的多种铁硫酸盐和铝钙硫酸盐。同时，灼烧处理中还存在部分硫酸铁的吸热分解。可以知道，硫酸盐的形成同 SO_2 和 O_2 的分压直接相关，一般炉膛燃烧后若忽略漏风则烟气中氧气浓度变化不大，若烟气中 SO_2 浓度越高，烟气降温过程中灰中 Fe_2O_3 同 SO_2 反应转变为硫酸铁的温度也就越高。

由灰样的元素组成，灼烧前后的矿物相分析可以推测，灰层变色的原因主要是灰样中的硫酸铁受潮吸水，转变为带有结晶水的多种铁硫酸盐和铝钙硫酸盐，但是由低温过热器进出口烟气温度（400 ℃<T_g<750 ℃）可知，机组正常运行过程时烟气中含硫酸盐灰颗粒可能未携带结晶水。由于收集的灰样取自停炉后管束表面，结合原灰样矿物相表征分析，可以认为原灰样中硫酸盐所携带的结晶水可能均来自机组计划停炉降负荷时烟气降温阶段硫酸盐对水蒸气的吸附以及未清理积灰的管束暴露于空气中所形成的。

3.2　样品的电镜分析

图 4 为收集原始灰样的微观形貌。可

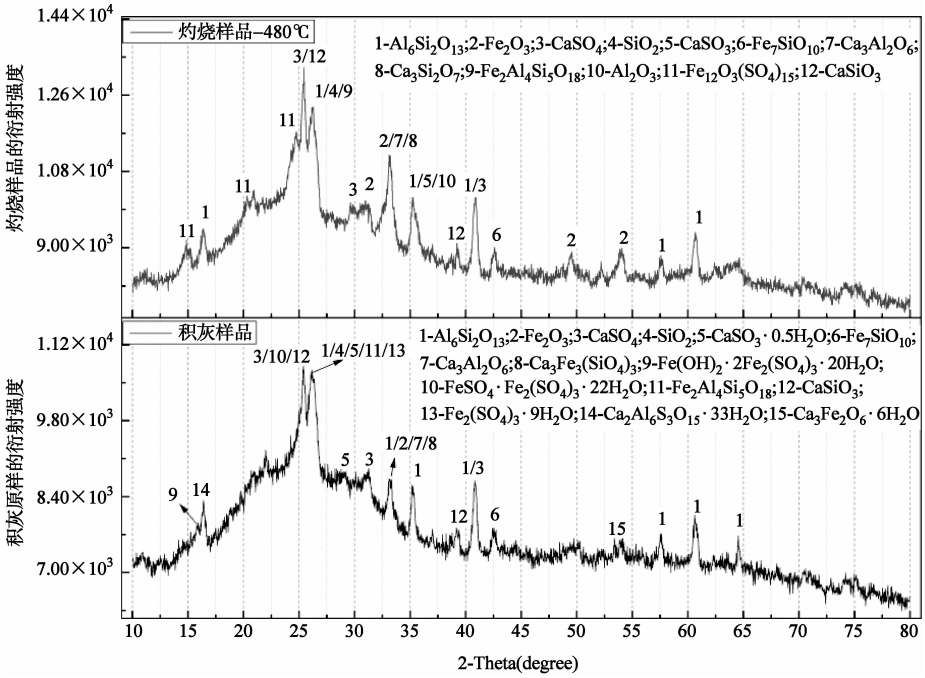

图 3　积灰样品热处理前后的 XRD 分析结果

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

以发现，图中 2、3、5 点形貌为 15~30 μm 球状颗粒，1、4 点形貌为不规则结构。图 5 是积灰在不同点的元素分析。谱图 1 的元素分析中，主要元素为 Fe、O 和 S，可以认为谱图 1处颗粒的主要成分为硫酸盐，谱图 3 的元素分析中，Si、Al 的质量分数几乎为零，主要元素为 O、K、Zn、Ca 和 S，可以认为谱图 4 处颗粒物主要成分为金属氧化物及其硫酸盐。谱图 2 和谱图 3 主要元素为 O、Si 和 Al，可能成分为硅铝酸盐，谱图 4 主要成分为 O、Fe 和 Si，可能是硅酸盐。谱图 1 处相对于其他点处硫酸盐含量最高，熔融的比例可能相对较高，进一步提高了球形颗粒黏附的可能。球状颗粒的元素组成 S 含量普遍较低，Si、Al、O 含量较高，主要成分可能为硅铝酸盐。

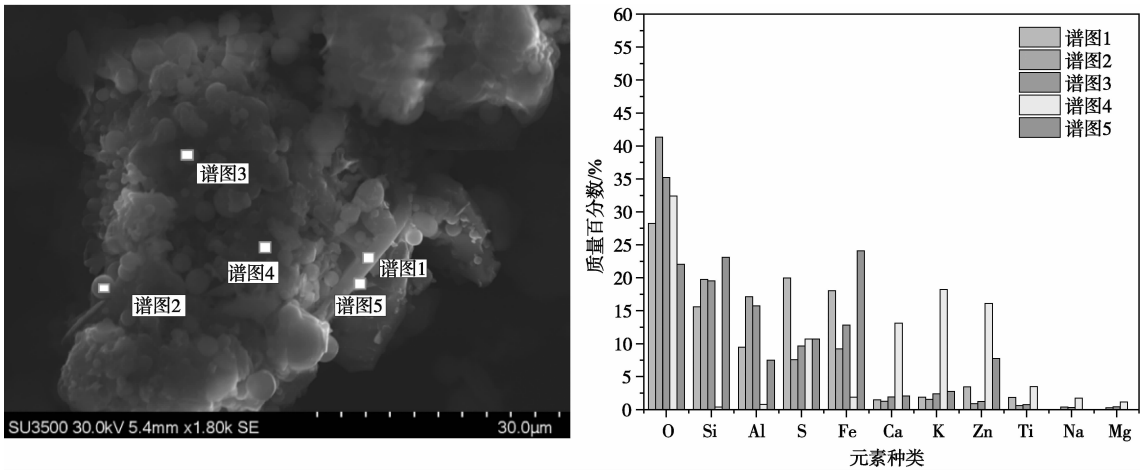

图 4　积灰样品的分析结果

图 5 为 5.00 μm 灰样的微观形貌。可以发现，谱图 5 形貌为 20 μm 的球状颗粒，谱图 6、7 形貌为絮状颗粒。图 8 是积灰样品在不同点的谱图元素分析。可以发现，谱图 5、谱图 6、谱图 7 的 O，Si，Al 含量均较高，显著高于其他元素含量，可以认为其主要成分为硅铝酸盐。其中谱图 6 的 Fe，S 含量相对较高，Si 和 Al 含量低于谱图 7、谱图 8，可以认为谱图 6 处的絮状颗粒硫酸盐（主要是硫酸铁盐）的含量明显相对于其他两点较高，硅铝酸盐含量相对于其他两点低。

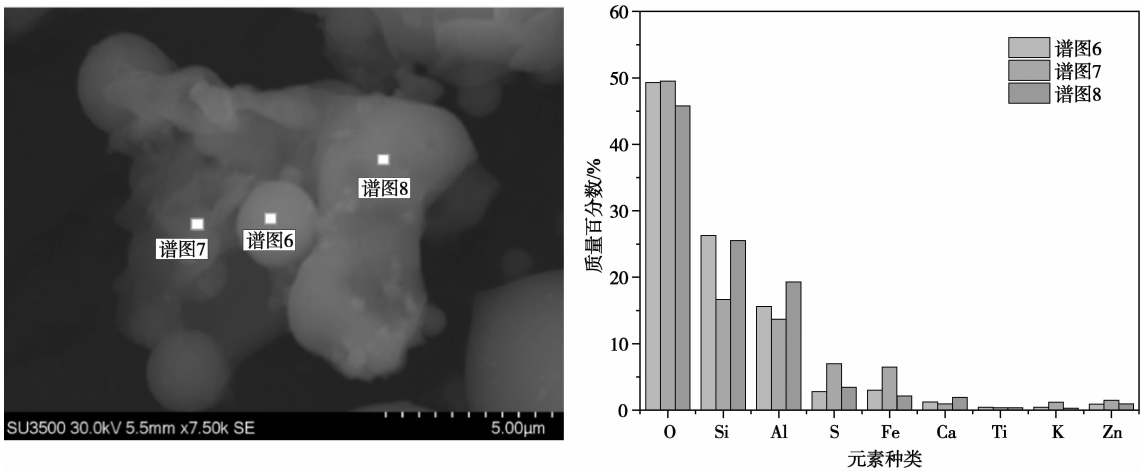

图 5　积灰样品电镜下 5.00 μm 分析结果

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

3.3　样品的失重特性

图 6 为所收集积灰原样品的失重曲线。可以发现，温度由室温升至 1 000 ℃后，样品总失重约 37.46%，样品失重曲线存在五个明显的失重阶段。第一阶段失重质量百分比为 11.66%，其主要为外在水分的失去和硫酸亚铁的少量结晶水。第二阶段失重率为1.36%，起始失重温度约为 154 ℃，约为亚硫酸钙的失水；第三阶段失重率约为 3.06%，温度区间约为 200～480 ℃，可以认为硫酸铁结晶水的失去；第四阶段失重率约为 0.79%，加热温度约为 480 ℃，其主要为硫酸铁的熔融和少量的分解；第五阶段失重约为 20.59%，其主要为硫酸铁和硫酸铝的分解。

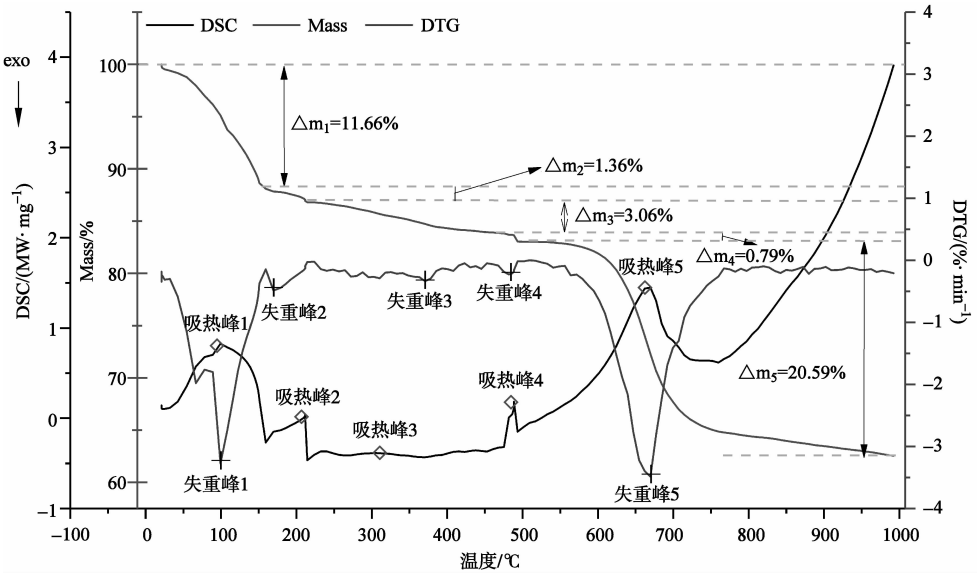

图 6　积灰灰样的热重曲线分析

3.4　样品的颗粒粒径分析

图 7 为积灰原样的粒径分布分析结果。低温过热器管束表面粘附的积灰中颗粒基本呈三峰分布，各峰值对应的颗粒粒径分别为 10.9 μm、35.4 μm 和 183 μm。由累积质量分数可知，沉积灰样中 75%的沉积颗粒粒径小于 23.3 μm，说明主要以细小颗粒的沉积为主。

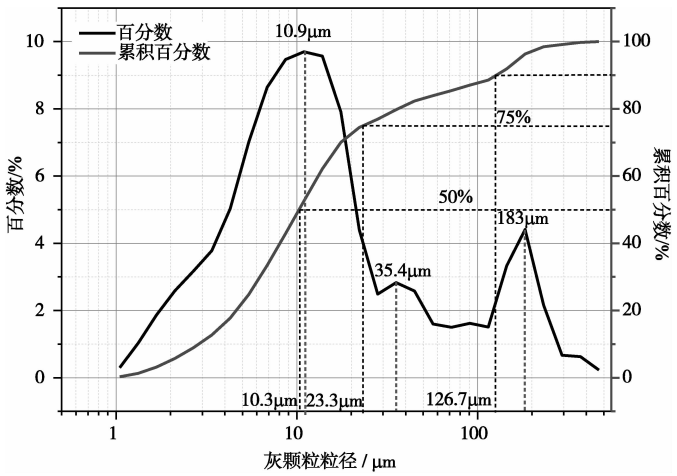

图 7　积灰原样中颗粒粒径分布

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

4　低温过热器壁面积灰层变色与颗粒沉积行为分析

由于机组燃用高灰分的劣质烟煤，煤粉燃烧后烟气中灰浓度大幅增加，增加受热面积灰风险。根据沉积灰样的矿物相与形貌表征分析可以知道，沉积颗粒成分主要分为硫酸盐和硅铝酸盐两大类。沉积灰样 50%的沉积颗粒粒径在 10.3 μm 以下，故颗粒沉积过程中湍流涡街和热泳沉积起到主导作用，剩下颗粒沉积过程中惯性撞击起重要作用。颗粒沉积过程中收到多种作用力的影响，包括惯性力、热泳力、范德华力、静电力等，由于所用灰样的矿物相分析结果显示颗粒熔融比例较低，故分析颗粒沉积行为时不考虑表面张力、液桥力等粘附力。这里可采用 Waclawiak 等[12]的颗粒黏附判定的假设，仅考虑颗粒的反弹力和范德华力及重力在灰沉积行为中的作用，即当范德华力和重力的法向分量大于法向弹性反弹力，颗粒黏附，否则反弹；在绕管流动时，流动方向与重力方向一致时重力同迎风面沉积呈正相关，同背风面沉积呈负相关，流动方向与重力方向相反时重力同迎风面沉积呈负相关，同背风面沉积呈正相关。

灰样沉积过程可概括如下[13-20]：灰颗粒沉积过程主要包括颗粒-颗粒撞击和颗粒-壁面的撞击。如图 8 所示，沉积初期，在扩散和热泳力作用下细颗粒输运到清洁管壁表面形成初始层，更大粒径的灰颗粒在惯性作用下输运至管壁表面，由于拥有较大的撞击速度未能发生直接沉积，即撞击颗粒的动能不能通过与沉积层的撞击而完全消耗，即发生反弹。由于粉状沉积层中没有液相组分的存在，沉积层颗粒之间以及与沉积表面的粘附力相对较弱，易于通过吹灰器清除。一旦清洁管壁表面形成沉积初始层，随后撞击颗粒与已沉积灰层表面颗粒则表现出完全不同于初始层形成时颗粒与光管的撞击行为。当粘性沉积初始层形成后，撞击颗粒更容易黏附在初始层上并沉积下来，主要是因为初始层可以更有效的耗散入射颗粒的动能，且于初始层颗粒的碰撞过程中的粘弹性耗散也有助于大颗粒的沉积。

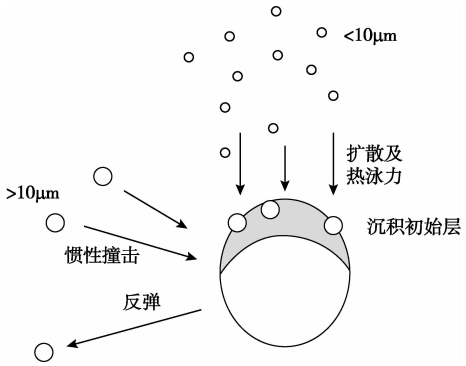

图 8　灰颗粒在过热器管壁沉积过程

5　结论

本文通过对某 330 MW 机组低温过热器表面粘附的浅黄色积灰层进行元素含量、矿物种类、失重特性和颗粒粒径的详细表征，详细讨论了沉积层的形成原因和矿物相的演变特性，得到以下结论：

1) 积灰样品的高吸湿性主要源于硫酸盐的存在，样品吸湿后变为浅黄色的原因是灰中硫酸铁的受潮吸水，主要通过烟气降温过程中水蒸气析出的吸附和沉积样品暴露于空气中吸附两个途径；

2) 积灰样品主要富集 S、Fe、Ca、Al、Si 和 O 元素，它们主要由莫来石、铁堇青石、石英、硫酸铁和硫酸钙组成，经吸湿后的沉积样品存在五个失重峰，总失重率高达 37.5%，主要为外在水、结晶水和硫酸盐的分解；

3) 积灰样品的粒径呈三峰分布，粒径小于 10μm 的沉积颗粒占比约 50%，其主要源于湍流涡街与热泳沉积，剩下沉积颗粒主要源于惯性撞击。根据沉积样品的矿物相分析，可以认为实际低温过热器表面的颗粒沉积行为属于较低比例的颗粒熔融粘附。

参考文献

[1]　Baxter L. L. Ash Deposit Formation and Deposit

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

Properties. A comprehensive summary of research conducted at sandia's combustion research facility. Sandia National Labs., Albuquerque, NM (US); Sandia National Labs., Livermore, CA (US), 2000.

[2] Laursen K., Frandsen F., Larsen O. H. Ash deposition trials at three power stations in Denmark [J]. Energy & Fuels, 1998, 12 (2): 429-442.

[3] Akbar S., Schnell U., Scheffknecht G. Modelling potassium release and the effect of potassium chloride on deposition mechanisms for coal and biomass-fired boilers [J]. Combustion Theory and Modelling, 2010, 14(3): 315-329.

[4] 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.

[5] Weber R., Schaffel-Mancini N., Mancini M., et al. Fly ash deposition modelling: Requirements for accurate predictions of particle impaction on tubes using RANS-based computational fluid dynamics [J]. Fuel, 2013, 108: 586-596.

[6] Kleinhans U., Wieland C., Frandsen F.J., et al. Ash formation and deposition in coal and biomass fired combustion systems: Progress and challenges in the field of ash particle sticking and rebound behavior [J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2018, 68: 65-168.

[7] Pérez M.G., Vakkilainen E., Hyppänen T. Fouling growth modeling of kraft recovery boiler fume ash deposits with dynamic meshes and a mechanistic sticking approach [J]. Fuel, 2016, 185: 872-885.

[8] 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.

[9] 魏博,谭厚章,王学斌,等.准东煤灰沉积与无机元素迁徙特性研究[J].工程热物理学报,2016,37(8): 1783-1788.

[10] 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.

[11] 何雅玲,汤松臻,王飞龙,等.中低温烟气换热器气侧积灰、磨损及腐蚀的研究[J].科学通报,2016,61(17): 1858-1876.

[12] Waclawiak K., Kalisz S. A practical numerical approach for prediction of particulate fouling in PC boilers [J]. Fuel, 2012, 97: 38-48.

[13] Li G.D., Li S.Q., Huang Q., et al. Fine particulate formation and ash deposition during pulverized coal combustion of high-sodium lignite in a down-fired furnace [J]. Fuel, 2015, 143: 430-437.

[14] Ma W.C., Terrence W.G., Frandsen F.J., et al. The fate of chlorine during MSW incineration: Vaporization, transformation, deposition, corrosion and remedies [J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2018, 76: 100789.

[15] Wang Y.Z., Jin J., Kou X.S., et al. Understanding the mechanism for the formation of initial deposition burning Zhundong coal: DFT calculation and experimental study [J]. Fuel, 2020, 269: 117045.

[16] 黄骞.矿物质对煤粉燃烧颗粒物生成和沉积特性的影响机理[D].北京:清华大学,2017.

[17] 柳冠青.范德华力和静电力下的细颗粒离散动力学研究[D].北京:清华大学,2011.

[18] Huang Q., Zhang Y.Y., Yao Q., et al. Numerical and experimental study on the deposition of fine particulate matter during the combustion of pulverized lignite coal in a 25 kW combustor [J]. Powder Technology, 2017, 317: 449-457.

[19] Kleinhans U., Wieland C., Babat S., et al., Ash particle sticking and rebound behavior: A mechanistic explanation and modeling approach [J]. Proceeding of the Combustion Institute, 2017, 36(2): 2341-2350.

[20] Yongtie, C, Kunlin, T, Zhimin, Z, et al., Modeling of ash formation and deposition processes in coal and biomass fired boilers: A comprehensive review [J]. Applied Energy, 2018, 230: 1447-1544.

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net