

# 生物质循环流化床锅炉防磨盖板沉积腐蚀问题研究

李廉明<sup>1</sup>, 李秋萍<sup>2</sup>, 孙坚<sup>1</sup>, 金建荣<sup>1</sup>, 李岱<sup>1</sup>, 章平衡<sup>1</sup>

(1.嘉兴新嘉爱斯热电有限公司, 嘉兴314016; 2.浙江嘉兴环发环境科学技术有限公司, 嘉兴314016)

摘要：生物质循环流化床直燃发电供汽过程中，锅炉尾部烟道过热器表面防磨盖板出现沉积腐蚀问题。本文针对防磨盖板沉积腐蚀样品进行研究。通过EDS(能谱, Energy Dis-persive Spectrometer)和XRD(X射线衍射, X-Ray Diffraction)分析发现：防磨盖板表面沉积物呈灰褐色，沉积内层对防磨盖板腐蚀严重。沉积物主要由Cl、Ca、K、Na、Si、Fe元素构成，并含有少量的Mg、Al、P、S、Ti、Cr、Ni元素。KCl、CaCl<sub>2</sub>、CaSO<sub>4</sub>是沉积的主要成分。防磨盖板的沉积腐蚀问题实际上是“碱金属问题”。

## 0引言

生物质作为一种可再生能源，具有清洁、低碳、分布广泛的特征<sup>[1, 2]</sup>

。近年来，随着国内对环境保护越来越重视，生物质能也受到越来越多的关注。我国是农业大国，秸秆类农业废弃物是生物质能的重要组成部分。秸秆类农业废弃物资源化利用是我国经济社会绿色发展的必然要求。在众多秸秆资源化利用技术中，秸秆直燃发电技术是最为直接、高效的一种<sup>[3]</sup>

。考虑到国内秸秆燃料的种类、品质问题，经过多年的技术积累，秸秆循环流化床直接燃烧发电技术已经逐渐成为行业的主流。

循环流化床燃烧技术对燃料品种和燃料品质的变化适应性<sup>[4]</sup>

，比较适合现阶段我国国情，可以用来焚烧处理秸秆类农业废弃物。但是秸秆处理过程还面临不少技术上的挑战。秸秆类农业废弃物碱金属含量高，在循环流化床国内燃烧过程中，过热器和省煤器表面容易产生大量沉积，导致锅炉不得不频繁停炉来清理、检修受热面。沉积问题已经成为采用循环流化床锅炉焚烧秸秆过程中迫切需要解决的问题。防磨瓦布置在锅炉受热面管排的迎风面，减少管排磨损。但是在生物质循环流化床锅炉中，防磨瓦受到沉积物腐蚀问题相当严重。

目前，国内外在秸秆循环流化床直燃发电方面已经开展了大量研究<sup>[5-8]</sup>

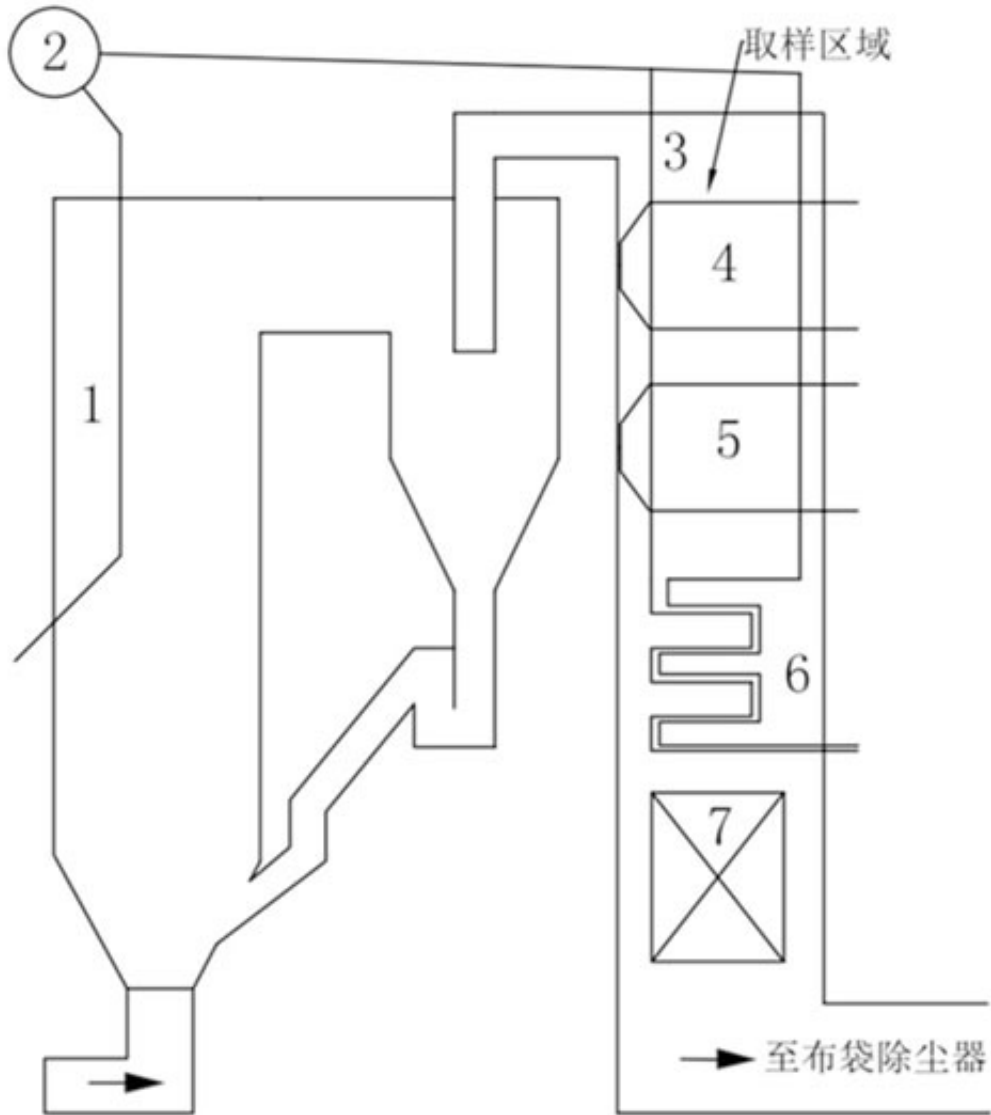
，但是研究的重点大多集中停留在实验室阶段。相对而言，针对秸秆直燃发电工程实践中各种问题的研究并不充分。本文对某生物质直燃循环流化床锅炉中受热面防磨瓦的沉积腐蚀问题进行分析，探索受热面沉积腐蚀形成机理，并提出了解决问题的措施以保证锅炉的连续、稳定、安全运行。

## 1实验

### 1.1取样

样品取自浙江某热电厂锅炉过热器防磨瓦表面，防磨瓦材质为16Cr<sub>25</sub>Ni<sub>2</sub>OSi<sub>2</sub>

。该电厂采用无锡华光锅炉厂生产的130t/h高温高压生物质循环流化床锅炉，烟气依次流经水冷(过热)屏、中温过热器、低温过热器、省煤器和空气预热器。给水先经过省煤器、吊挂管后进入汽包，如图1所示。



1 – 水冷(过热)屏 2 – 汽包 3 – 吊挂管 4 – 中温过热器 5 – 低温过热器 6 – 省煤器 7 – 空气预热器

图 1 锅炉系统简图

锅炉设计燃料主要为当地的各种生物质燃料，包括树皮、人造板厂废料、秸秆等。本项目实际使用的燃料主要包括稻秆、木下角料，设计入炉秸秆按照稻秆：木下脚料=80：20的比例混合。表1给出所用混合燃料的工业分析、元素分析。

表 1 锅炉混合燃料的工业分析、元素分析和发热量

项目 符号	工业分析				元素分析					发热量(kJ/kg)
	Mar%	Aar%	Var%	FCar%	Car%	Har%	Nar%	Sar%	Oar%	Qar, net
混合燃料	13.52	8.30	62.17	16.01	37.55	4.56	0.76	0.20	35.11	10937

### 1.2样品制备与分析方法

在对防磨瓦表面沉积块的实验分析过程中，采用了JSM-6390ASEM(扫描电子显微镜，Scanning Electron

Microscope)技术观察沉积块表面形态,同时采用EDS(能谱, Energy Dispersive Spectrometer)技术测量沉积块表面元素分布。

为了确定沉积块的矿物学组成,在沉积块烟气侧、管排侧分别刮下少许粉末,采用Thermo Electron公司生产的X射线衍射仪对样品进行XRD(X射线衍射, X-Ray Diffraction)分析,扫描角度为 $5^{\circ}$  - $80^{\circ}$ ,扫描步长为 $0.02^{\circ}$ 。采用MDI JADE软件进行寻峰。

## 2结果

### 2.1表观形态

经过三个月的满负荷运行,从进入锅炉内检查结果来看,炉膛内受热面表面清洁并没有结渣和沉积情况,但是位于锅炉尾部烟道进口附近区域的过热器防磨盖板表面出现了一定程度的沉积。防磨盖板受到沉积物腐蚀情况非常严重。在烟气流动方向下游的省煤器表面防磨盖板则几乎没有沉积物形成。

锅炉在尾部烟道布置有脉冲激波吹灰器,防磨盖板表面的细灰或较薄的沉积层能够被吹掉。一旦沉积层生长到一定厚度时,吹灰器不能起到吹灰效果,需要人工进入烟道内进行受热面清理。如果防磨盖板受腐蚀情况比较严重,不仅需要清理受热面沉积,还需要更换受热面防磨盖板。运行中过热器防磨盖板附近烟气温度一般在 $700^{\circ}\text{C}$  - $800^{\circ}\text{C}$  之间。

过热器防磨盖板受腐蚀后,容易脱落,使得过热器管束暴露在烟气冲刷和吹灰器冲击下,不利于锅炉安全稳定运行。脱落后的防磨盖板堆积在尾部烟道内,还会引起尾部烟道堵灰。因此本文的研究主要针对过热器防磨盖板表面的沉积块进行分析。

过热器防磨盖板在锅炉尾部烟道气固两相环境中,发生了复杂的物理化学变化。整根防磨盖板表面附着了一层灰褐色沉积。防磨盖板受所处环境和沉积影响,能够被轻易折断。针对折断后的防磨盖板进行取样分析,样品宏观形态如图2所示。从图中可以看出,防磨盖板管排侧和烟气侧都附着了一层大约 $2\text{--}4\text{mm}$ 的沉积。管排侧沉积比烟气侧沉积薄。防磨盖板烟气侧表面沉积样品呈灰褐色,由于其处于迎风面,因此外部颗粒冲刷痕迹非常明显;防磨盖板烟气侧表面沉积样品厚度较薄,主体颜色也为灰褐色,但是从内侧可以看出,防磨盖板受腐蚀情况非常严重,以至于沉积物表面也变得锈迹斑斑。

为进一步分析样品,对图中管排侧和烟气侧表面的沉积物进行取样。取样过程中发现管排侧沉积物质地疏松,其中图2.A中右边是刮下沉积物后露出的防磨盖板样子。而烟气侧沉积物质地较为致密,其中图2.B中左边是取下沉积物后露出的防磨盖板样子。循环流化床锅炉尾部烟道内颗粒浓度高,同时防磨盖板烟气侧处于迎风面,直接受到高温烟气和高浓度颗粒的冲刷,灰颗粒或其他粘性物质很可能在高温烟气中熔化后附着在管外形成沉积物。沉积物从高温状态冷却下来后,必然质地坚硬。

而防磨盖板管排侧处于背风面,虽然与烟气侧同处在高温环境下,但是少了高温烟气和高浓度颗粒的冲刷,其质地必然松散。这可能是在同一位置产生不同质地沉积的原因。



图2 竖井烟道内各受热面沉积情况

从受热面沉积的厚度来看,防磨盖板表面的沉积层并不厚。但是这层薄薄的沉积严重腐蚀了防磨盖板。一方面,在烟气和颗粒冲刷的情况下能够形成沉积,表明沉积物在高温状态下黏性非常强;另一方面,沉积物的高腐蚀性说明沉积物与防磨盖板材质的反应活性非常强。从沉积生成的位置来看,省煤器防磨盖板表面非常清洁,没有任何沉积的现象,而处于过热器区域的防磨盖板表面有沉积产生。显然,温度对沉积形成的影响非常大,这一点从沉积产生位置可以看出来,不同温度环境下,沉积差异明显。过热器附近的烟气侧温度环境适合沉积的形成。考虑到过热器内较高的工质温度和初始管壁温度,黏性物质在管壁上附着的可能性更大,这也可能是沉积生长在过热器防磨盖板上的主要原

因。

## 2.2元素和晶相分析

为了进一步分析所观察到的沉积物和防磨盖板腐蚀形态，对防磨盖板表面沉积分别进行了能谱(EDS)和X射线衍射(XRD)分析。考虑到样品特性和测试条件的限制，EDS和XRD分析都是在样品烟气侧和管排侧分别刮取少量粉末进行分析。

图3给出了防磨盖板上管排侧和烟气侧EDS分析测试结果。从元素构成角度看，沉积物的元素构成基本一致，这也与其宏观形态基本是均一整体是一致的。沉积物主要由Cl、Ca、K、Na、Si、Fe构成，而Mg、Al、P、S、Ti、Cr、Ni含量较少。Cl、K、Na元素含量高表明，沉积的形成与Cl、K、Na三种元素直接相关，防磨盖板的沉积腐蚀问题实际上就是“碱金属问题”。Cl、K、Na三种元素在高温下，从燃料释放到烟气中或分布在飞灰中。由于“碱金属元素”的高温下粘结性，越靠近烟气侧，沉积物的温度越高，也就意味着飞灰颗粒更容易附着在沉积物表面。因此，烟气侧的Cl、K、Na三种元素含量低于管排侧的元素含量。由于木质生物质燃料Ca元素含量较高，燃烧所得飞灰中的Ca元素含量必然高。飞灰附着在沉积物上以后，也必然导致沉积物Ca元素含量高。沉积物中有Fe、Ni等元素出现可能是防磨盖板受腐蚀所致。由于元素含量低于1%，有可能是外层沉积高温下粘附灰渣颗粒导致的，当然也不能排除测量和取样的误差。

为了进一步了解沉积物化学组成，图4给出了沉积物烟气侧和管排侧的XRD分析结果，与EDS分析结果可以相互印证。防磨盖板沉积烟气侧可鉴别出具有明确晶格特性的组分为 $\text{SiO}_2$ 、KCl、 $\text{CaSO}_4$ 、 $\text{CaCl}_2$ ，而管排侧检测出的组分为KCl、 $\text{CaSO}_4$ 、 $\text{CaCO}_3$ ，因此沉积块可检出的具有明确晶格特性的组分是 $\text{SiO}_2$ 、KCl、 $\text{CaSO}_4$ 、 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{CaCO}_3$ 五种。XRD分析得出的五种物质中分析结果与EDS得出的元素分析结果基本一致。

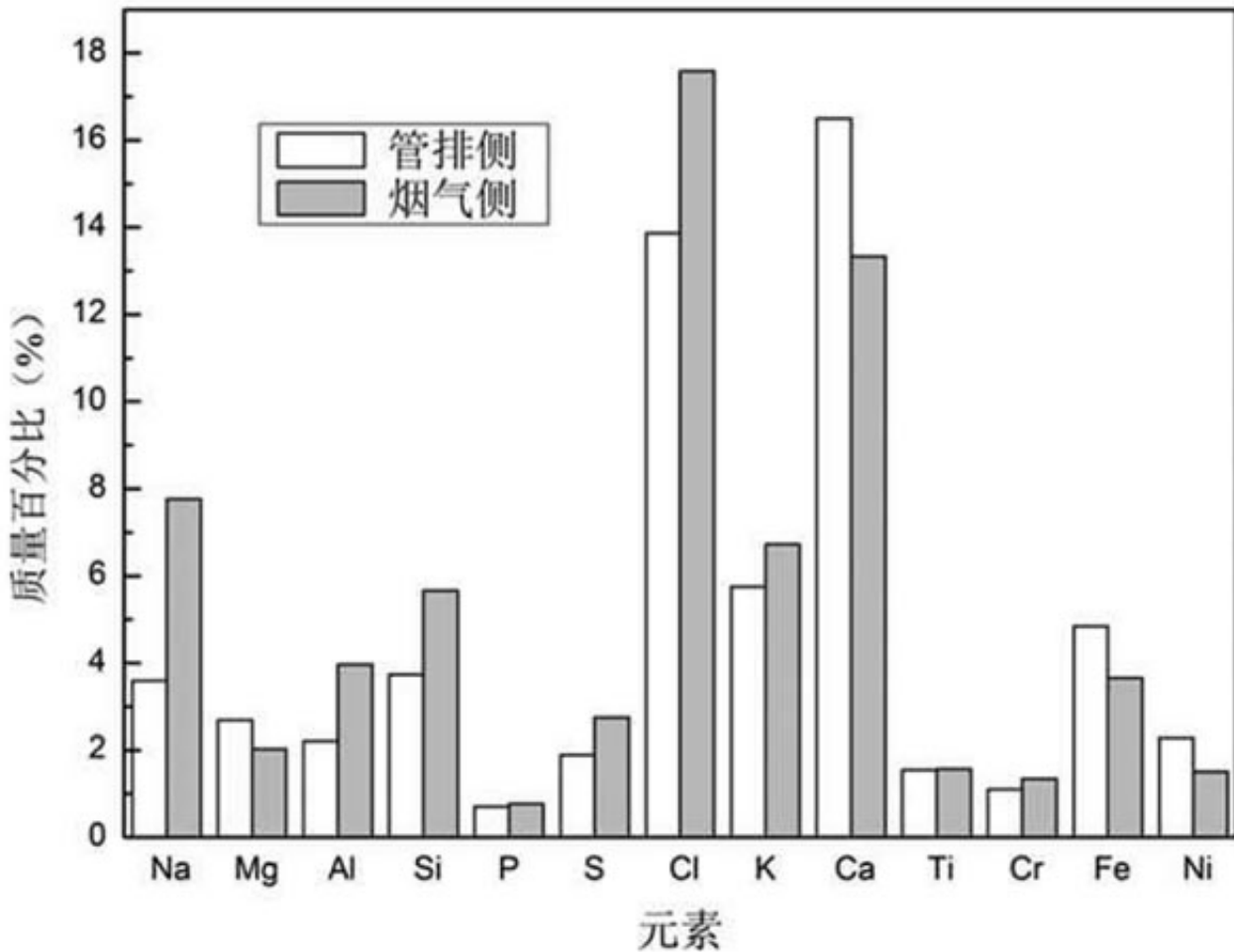
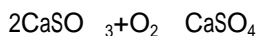
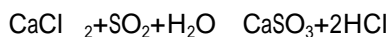


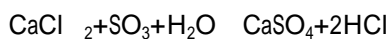
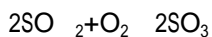
图3 防磨盖板沉积块主要元素

沉积的形成必然是从具有黏性的初始沉积层开始。防磨盖板所处尾部烟道温度700~800℃，在此温度区间内，能够附着在管壁上形成黏性层的只有KCl、CaCl<sub>2</sub>两种物质。但是在管壁侧的贴壁沉积层内没有检测出CaCl<sub>2</sub>，因此形成黏性层的最可能是KCl。KCl熔点为770℃，当温度高于400℃时，KCl即开始以盐的形式直接从固态向气态转化，温度从700℃升高到800℃时，转化率从50%增加到85%<sup>[9]</sup>。在这种条件下，KCl有机会附着在防磨盖板上，形成具有黏性的初始沉积层。初始沉积层一方面可以捕捉飞灰颗粒，另一方面对防磨盖板产生腐蚀作用。

燃料中的Ca元素和Cl元素反应生成CaCl<sub>2</sub><sup>[10]</sup>。在尾部烟道复杂的气固反应条件下，可能继续发生如下反应：



或者



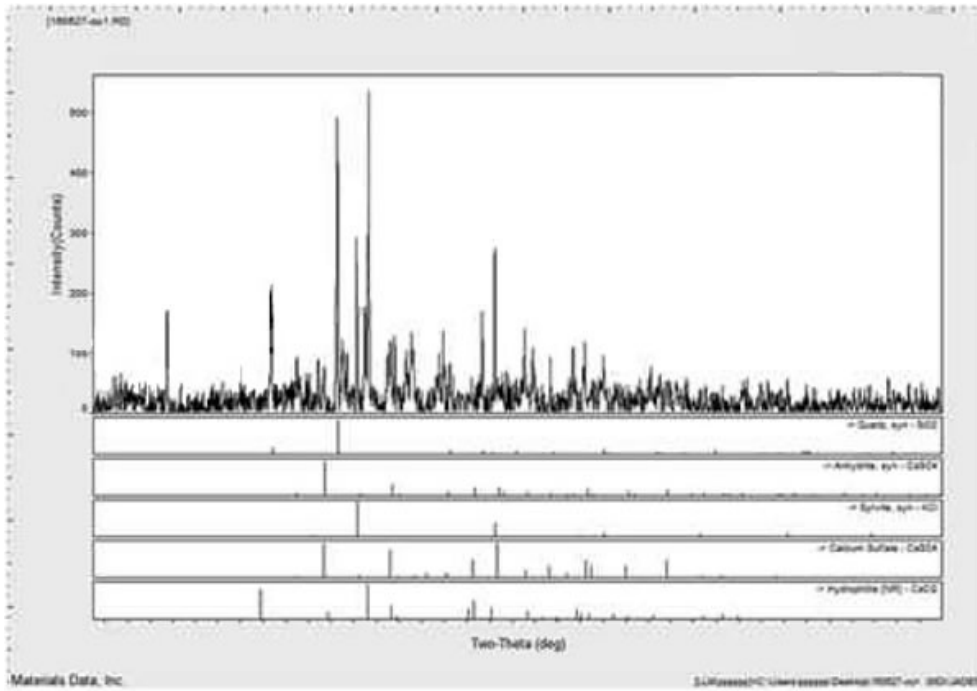


这也反映了生物质在燃烧过程的自脱硫特性<sup>[11]</sup>

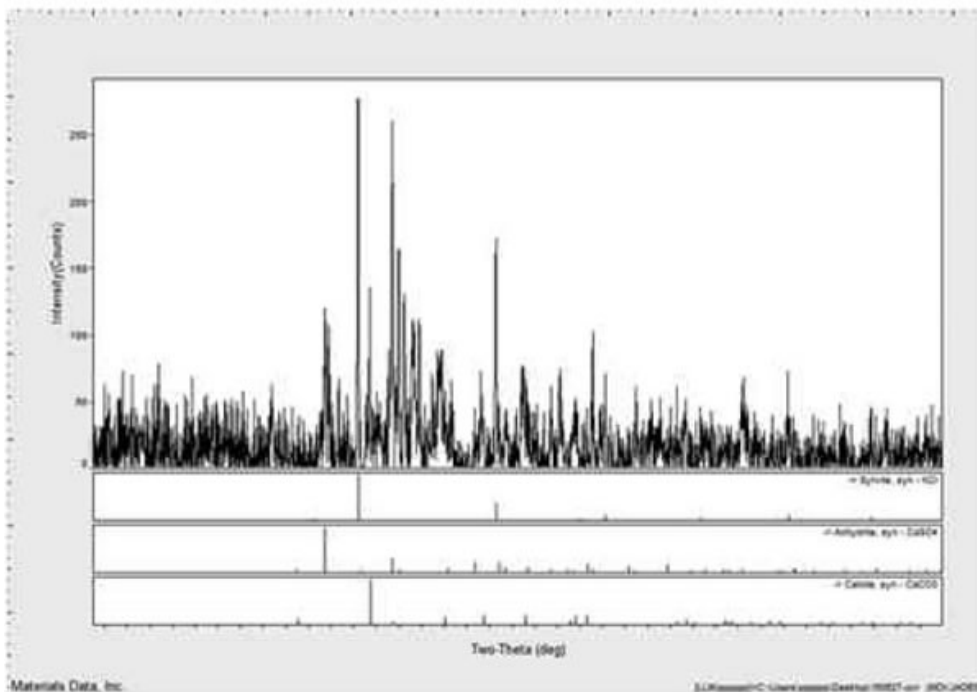
。反应生成的物质直接被捕捉形成沉积层。XRD分析中检测到的CaCO<sub>3</sub>可能是燃料中的杂质。

防磨盖板贴管壁安装后，在运行中受管内工质冷却，盖板温度低，使得KCl有条件冷凝附着在上面。但是当KCl附着在上面并形成一定厚度的沉积层后，防磨盖板受到腐蚀和热应力的双重作用，逐渐开始变形、扭转，最终脱离管排并失去管排的冷却作用。防磨盖板失去冷却后，温度逐渐与烟气相同，不再具备形成沉积的条件，因而沉积层也不再生长。

综上所述，生物质直燃循环流化床锅炉过热器表面防磨盖板的沉积腐蚀问题实际上就是“碱金属问题”，防磨盖板表面的沉积腐蚀形成过程可能是：当富含Cl、K、Ca元素的生物质燃料进入炉膛后，在燃烧区域高温作用下，氯元素与碱金属元素组成氯盐，并进入气态。在炉膛内受到高浓度颗粒的冲刷和复杂气固反应条件的影响，同时考虑到水冷壁管壁温度低，氯盐从气态冷凝后不容易形成初始沉积层。即便形成了初始沉积层，在高浓度颗粒的冲刷下，也不易存留。但是氯盐随烟气流动到过热器表面时，颗粒冲刷强度减弱，管壁温度受工质影响较高。如果管壁迎风面覆盖防磨盖板，盖板表面温度会进一步升高。氯盐KCl有机会在防磨盖板表面形成具有黏性的初始沉积层，在与烟气的界面发生反应并能够捕捉烟气中的颗粒。



### A. 烟气侧



### B. 管排侧

图 4 防磨盖板沉积块 XRD 分析结果

在燃烧过程中，燃料中的氯元素也会以HCl的形式向气态转化<sup>[12]</sup>，并能够和钙元素反应生成CaCl<sub>2</sub>。CaCl<sub>2</sub>与烟气中的SO<sub>2</sub>反应生成CaSO<sub>4</sub>。总体来说，生物质循环流化床锅炉过热器防磨盖板沉积腐蚀问题与氯元素直接相关[12]。Cl元素的存在，加速了碱金属元素向气态的转化，为氯盐附着在防磨盖板上创造了条件，也参与了沉积层的形成。

### 3结论

生物质燃料中含有一定量的K、Cl、Ca元素，在燃烧过程中，转化为氯盐并向气态转化。在循环流化床锅炉尾部烟道过热器区域，由于颗粒冲刷减弱、管内工质温度增高，使得气态KCl有机会冷凝附着在过热器防磨盖板表面，形成具有黏性和腐蚀性的初始沉积层。Ca元素与Cl元素反应生成CaCl<sub>2</sub>，CaCl<sub>2</sub>和烟气中的SO<sub>2</sub>作用生成CaSO<sub>4</sub>，也就是生物质燃烧过程中的自脱硫效应。CaSO<sub>4</sub>与烟气中的飞灰颗粒一同被初始沉积层捕捉，使得沉积生长变厚。但是由于防磨盖板结构的特殊性，沉积达到一定厚度后，不能继续变厚。

在防磨盖板沉积腐蚀过程中，Cl元素的存在起到了决定性作用。在生物质直燃利用过程中，必须重视Cl元素的转化

。



## 参考文献

1. 赵军,王述洋. 我国生物质能资源与利用 [J]. 太阳能学报,2008,29(1):90-94.
2. 骆仲泱,周劲松,王树荣,余春江,方梦祥,岑可法. 中国生物质能利用技术评价 [J]. 中国能源,2004,26(9):39-42.
3. 秦建光, 秸秆类生物质流态化燃烧特性研究 [D]. 2009, 浙江大学.
4. 岑可法等. 循环流化床锅炉理论设计与运行 [M]. 北京:中国电力出版社,1998.
5. Werkelin J, Skrifvars B J, Zevenhoven M, et al. Chemical forms of ash forming elements in woody biomass fuels [J]. Fuel, 2010(89):481-493.
6. Yu, C., J. Qin, H. Nie, M. Fang, Z. Luo. Experimental research on agglomeration in straw-fired fluidized beds. Applied Energy, 2011, 88(12):4534-4543.
7. Khan, A., W. De Jong, P. Jansens, H. Spliethoff. Biomass combustion in fluidized bed boilers: Potential problems and remedies. Fuel processing technology, 2009, 90(1):21-50.
8. 杨海平,陈汉平,杜胜磊,等. 碱金属盐对生物质三组分热解的影响 [J]. 中国电机工程学报,2009,29(17):70-75.
9. 秦建光,余春江,聂虎,等. 秸秆燃烧中温度对钾转化与释放的影响 [J]. 太阳能学报,2010,31(5):540-544.
10. 董一真. 煤灰中成分结渣特性研究 [D]. 浙江大学,2006.
11. 聂虎,余春江,韦威,等. 生物质燃烧硫迁徙规律试验 [J]. 太阳能学报,2011,32(11):1671-1676.
12. 吴鹏,余春江,柏继松,等. 生物质热解氯的析出机制研究 [J]. 电机工程学报,2013,33(11):75-81.

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/141010.html>