

# 生物质燃烧积灰、结渣与腐蚀特性

孙迎, 王永征, 栗秀娟, 岳茂振, 卞素芳

(山东大学能源与动力工程学院, 山东济南250061)

摘要：基于生物质及其与煤共燃过程中灰污和熔渣形成机制的复杂性，使其成为近年来国内外的研究热点。主要介绍了生物质及与煤混燃时的积灰、结渣与腐蚀特性，从燃烧特性、形成机理、研究方法及改善措施等4个方面进行总结，以此加深对生物质燃烧过程中存在问题的系统认识。

## 0前言

生物质能是一种可再生的清洁能源，利用生物质基本可以实现CO<sub>2</sub>的零排放。如果合理地利用生物质替代部分化石燃料，则不仅可以缓解日益严重的能源紧缺问题，而且可以有效地减少环境污染并降低CO<sub>2</sub>的排放，因此开发生物质能用于发电在我国具有重要意义。国内对生物质大型直接燃烧和混和燃烧发电技术的开发研究和实际应用的经验积累很少。我国生物质资源以农业废弃物为主，与国外生物质发电条件有明显差异，这就需要根据我国的特点来开发研究适合中国国情的具有自主知识产权的技术和设备。

生物质燃料挥发分比例一般都较高，通常可达60%~90%，且热释放挥发分的温度较低，因而生物质与煤共燃可以大大降低煤的点火温度，获得更好的燃尽特性。同时，生物质和煤混合后，生物质发热量增加，既提高了生物质的利用价值，又有利于煤的完全燃烧和提高煤的利用效率，同时可大大降低燃料中碱金属所占的比例，从而缓解由于生物质高碱金属含量带来的熔渣和灰污问题。

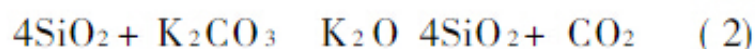
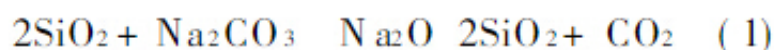
## 1积灰、结渣及腐蚀特性

煤与干净的废木材共燃并不会产生灰沉积问题。干净的木材残渣是极好的燃料，灰和碱性物质的含量都很低。但这种燃料的潜在供给较少，限制了其与煤的共燃应用，而农业残余物如秸秆，代表了生物质资源的一个重要组成部分，对与煤共燃也有潜在的可行性。虽然将生物质与煤混燃是利用生物质的简单、有效的方法之一，但农业废弃物和许多草本燃料通常含有高碱性物质和Cl，这就带来了一些问题，如生物质燃烧、气化过程中受热面的积灰、磨损及腐蚀。

目前，我国的生物质直燃技术刚刚起步，对于生物质锅炉过热器的腐蚀试验研究较少，而生物质与煤混燃的研究则更少。煤灰属于铝硅酸盐，其中Fe, Ca, K和Mg等造渣元素含量相对较低，难以溶解，具有较低的结渣和腐蚀趋向。秸秆灰是由石英和简单无机物(如Fe, Ca, Mg和Na等)以及S、磷酸盐和Cl组成，熔解温度较低，具有较高的结渣、结垢和腐蚀趋向。木材灰的化学成分在许多方面与秸秆灰类似，但SO<sub>2</sub>、CaO和P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>含量有较大不同。欧洲有限的经验表明，生物质混合燃烧比占热输入的5%~10%并没有明显问题，但比例超过10%就可能出现问题。另外，收割后的秸秆如果仍然放置在农田内，其含有的大部分K元素会被雨水冲洗掉，使用经过雨水冲洗的秸秆，结渣问题会大大减轻。

### 1.1积灰、结渣与腐蚀机理

生物质一般含有较高的碱金属(Na, K)氧化物和盐类，这将造成灰熔点降低，给燃烧过程带来许多问题。Bapat等在研究高碱金属含量生物质在流化床上的燃烧时发现碱金属能够造成流化床燃烧中床料颗粒的严重烧结。其原因是碱金属(Na, K)氧化物和盐类可以与SiO<sub>2</sub>发生以下反应：



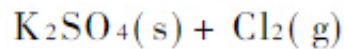
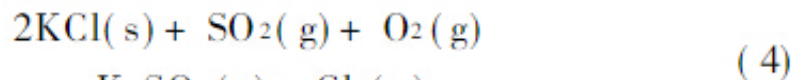
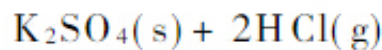
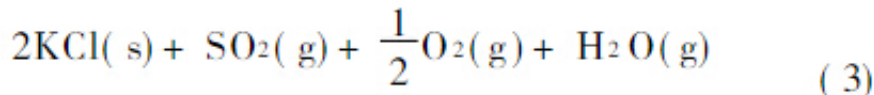
形成的低温共熔体熔融温度分别仅为874 和764 ，从而造成严重的烧结现象。

生物质燃烧时的灰沉积率在燃烧早期最大，然后会单调递减。比起煤燃烧时的灰沉积，它具有光滑的表面和很小的孔隙度，因而它的粘度和强度都比较高，这意味着生物质燃烧所产生的灰沉积更难去除。生物质中大多数的灰形成元

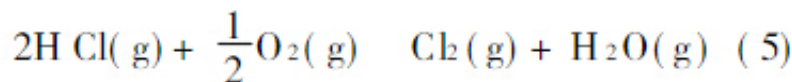
素是存在于植物生长所需的营养成分中，其中最丰富的7种灰形成元素是Ca、K、Mg、Cl、P、S和Si。生物质含有较高的具有不同程度水溶性的碱金属和Cl元素，燃烧过程中，碱金属以气态产物析出，气态产物以熔融态冷凝于换热器表面上，并进一步捕集气相中的固体颗粒，易形成团聚物导致反应器腐蚀。

氯化物影响腐蚀的2种基本方式：一种为氯化物的局部高分压使得氯化物沉积在金属表面附近，与气相腐蚀机理相似；另一种为沉积的氯化物能形成低温熔融晶体导致氧化层熔融。

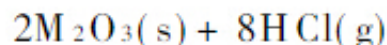
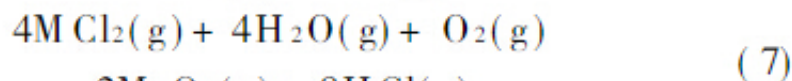
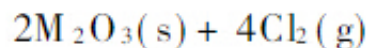
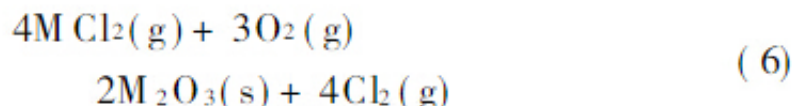
沉积层碱金属的硫酸盐化作用：



HCl 扩散到金属表面形成挥发性金属氯化物( $\text{FeCl}_2$ 或 $\text{CrCl}_2$ )。另一方面,HCl可通过下面的反应氧化成 $\text{Cl}_2$ ：



一部分金属氯化物扩散到更高氧分压区域，与 $\text{O}_2$ 反应,形成金属氧化物：



当 $\text{M}\{\text{Fe}, \text{Cr}, (\text{Ni})\}$

通过这些反应释放出 $\text{Cl}_2$ 或 $\text{HCl}$ 并能够再次扩散到金属表面，促进腐蚀过程，因此这是个连续的过程，根据这个机理，即使氯浓度较低，也能形成氯的局部高压，造成金属表面的氯腐蚀。

## 1.2研究方法

灰污和熔渣不仅降低了换热效率，而且还对设备造成严重的腐蚀和磨损。传统意义上，生物质锅炉燃烧并没有大的高温腐蚀问题，因为过热器管道的金属温度保持在较低的水平上(在丹麦低于450)。但为提高生物质燃烧电站的发电效率，需相应提高过热蒸汽温度，特别是生物质锅炉燃烧高含氯燃料，当蒸汽温度提高(高于490)时，高温腐蚀成为一个主要问题。

循环流化床最适合于燃烧生物质燃料，热交换器表面结垢、结渣和腐蚀特性以及流化床床料结块是导致热功锅炉出力下降的原因，这些问题都与灰有关，因此有必要对化石燃料和可再生燃料系统的灰行为进行预测。传统预测煤灰行为的方法是用标准灰化与灰熔融性测试方法。但实际炉膛中，灰产生条件往往不同于标准实验室条件。特别是加热速率和温度随时间变化的不同，会导致灰中化合物的不同。更重要的一点，锅炉中的灰颗粒会根据不同尺寸分离并在不同区域聚集，这也取决于空气动力条件。

Knudsen等人用SEM/EDX方法研究了温度函数下灰形态和灰中元素结合状态，同时模拟生物质在链条炉中的燃烧条件，研究了Cl、K和S的迁移及气态产物的排放，结果表明燃烧温度和灰成分对Cl、K和S的排放影响很大，而Cl和Si的含量对K的排放影响大。

OnderwaterMZ等用燃料特征分析和整体平衡分析结合的方法对化石燃料和可再生燃料系统的灰行为进行了预测，这种方法与传统预测方法相比的优点是能结合燃料分析和根据ASTM和DIN索引确定灰熔点，预测不同粒径飞灰的成分和熔融参数。

在生物质锅炉中，最严重的问题是含有碱金属氯化物的灰在过热器管道上的沉积。飞灰中的碱性物质和氯离子会降低灰熔融温度、增加粘性。在生物质燃烧时，碱金属很容易释放到气相中。钾的热力学行为从根本上是受氯和硫的影响。概括来说，氯提高了钾的挥发性，在气相中以KCl和KOH为主。低温时，钾主要赋存在硫酸盐、氯化物以及硅酸盐中。一旦系统中存在足够的硫，硫酸钾将是唯一的稳定固态相，生物质锅炉中K、Cl、S主要路径如图1所示。

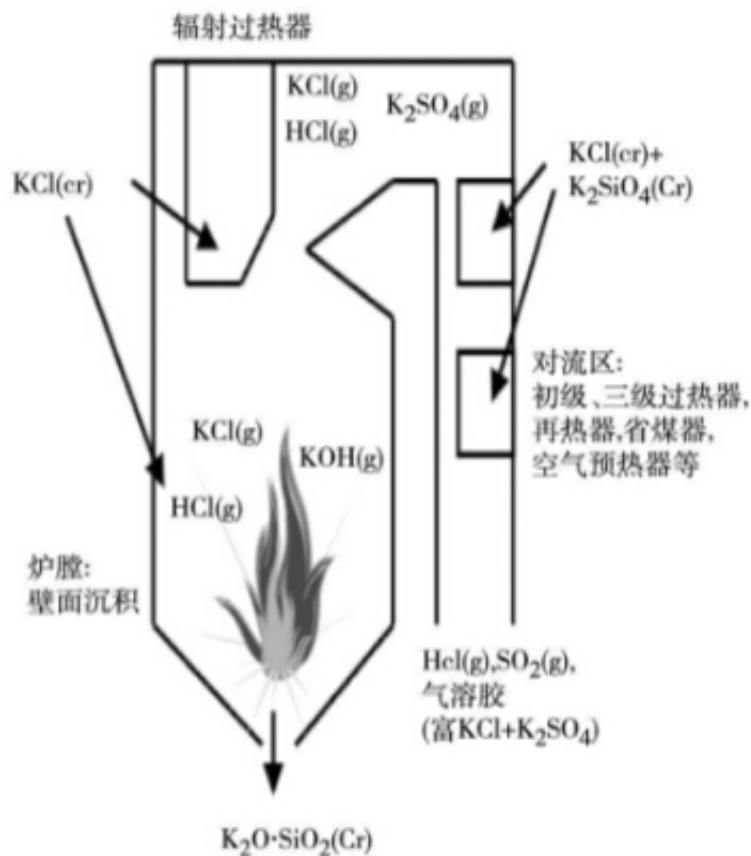


图1 生物质锅炉中K、Cl、S主要路径<sup>[15]</sup>

含有Cl<sub>2</sub>、HCl、NaCl和KCl的气体能通过加速金属合金氧化造成直接腐蚀，上述气体同样能从其他机理上影响腐蚀，例如熔融的碱金属硫酸盐造成过热器金属合金的腐蚀以及水冷壁的硫化作用。氯同样能沉积在过热器管道上影响这些腐蚀。腐蚀可由以下几种情况引发：由气相成分直接引起、过热器管道氯沉积或者2种情况同时存在。基于氯的腐蚀受温度

存在，通过碱金属氯化物的硫酸盐化，会在金属表面释放HCl和Cl<sub>2</sub>进而大大增强腐蚀。评价腐蚀速率时，换热器表面材料的重量变化和内部冲击都很重要。

## 2改善措施

适当加入添加剂(如Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、MgO、白云石和高岭土等)可用来提高灰的软化温度。

WANGBQ提出涂层厚度改变是衡量材料损耗的更为有效的方法，他利用喷管型冲蚀检测器进行冲蚀试验，试验模拟锅炉尾部过热器管道工况，对来自生物质锅炉的飞灰冲蚀特性进行了研究，指出换热器表面的材料损耗与涂层硬度没有直接关系，而与涂层微观结构、成分以及飞灰颗粒的物理化学特性关系密切。Nielsen等人指出若想改善换热器表面的腐蚀问题，不仅要使蒸汽温度保持在较低水平上，同时要寻找新型抗腐蚀合金材料，或避免在积灰中出现KCl。

### 3结语

生物质混煤燃烧的可行性部分依赖于其灰沉积。灰沉积可对锅炉运行、锅炉效率、换热器表面的腐蚀以及飞灰利用产生重要影响。关于煤积灰特性的文献很多，但其数据对生物质燃料积灰特性的参考价值有限。生物质与煤混合燃烧过程中的燃烧特性与污染物排放特性近年来研究较多，而关于生物质与煤混燃时的积灰、腐蚀特性至今公布的信息相当少，需要解决该问题。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/107937.html>