

埋置沸腾床中管件耗损与 HCl 影响的实验室模拟

牛焱¹ 侯嫺²

(1 中国科学院金属腐蚀与防护研究所 金属腐蚀与防护国家重点实验室 沈阳 110015)
(2 劳伦斯伯克利国立实验室材料科学部 美国伯克利 CA94720)

摘要: 采用实验室流态床燃烧器模拟装置评定氯化物对埋管耗损的影响. 该模拟装置能重现埋管底部遭受密集颗粒的冲刷, 其运行参数可控, 以接近沸腾流态床所遇工况. HCl 被选为 Cl 源加入流态化空气中, 其含量在 50~400 $\mu\text{g/g}$ 间可调. 试验温度范围由室温至 400°C. 以 1018 低碳钢棒代表埋管, 床体为平均粒度 800 μm 的工业用 SiO_2 砂. 结果表明, HCl 明显地加剧材料的耗损, 且其随 HCl 浓度的增加而加剧. 本研究所获 HCl 加剧耗损程度的数量级与报道的现场结果相当.

关键词: HCl 耗损 热交换管 流态床燃烧

中图分类号: TG172.82 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-4537(2000)04-0217-07

1 前言

煤的流态床燃烧是一种广为采用的产能技术, 但流态床燃烧器器壁和埋入的热交换管管壁在沸腾床中易发生减薄耗损. 一般认为这是冲刷或磨耗磨损所致, 且高温氧化或腐蚀能加剧耗损^[1,2].

煤中氯对耗损的影响是一个倍受关注但又众说纷纭的问题. 有研究表明煤的含氯量对蒸发管的耗损有很强且有害的影响^[2], 但也有研究发现高氯煤并未增加蒸发管耗损^[3]或认为并非耗损增加的原因^[4,5].

氯的存在加剧埋管耗损的观点需更多事实证明. 本工作目的在于用一个实验室模拟装置评估 HCl 对埋入管耗损的影响. 该装置模拟沸腾流化床的工况. 早期研究表明, 它产生的磨耗率、磨损的分布和磨损表面的显微组织与工业示范流态床者十分接近^[6,7]. 本系列试验, 试样与床体将处于同温度的热平衡条件之下. 本文报道材料的耗损与温度及 HCl 剂量的关系.

收稿日期: 1999-07-20; 修订日期: 1999-08-12

基金项目: 自然科学基金资助 (No. 59725101 和 No. 59871050 部分资助)

作者简介: 牛焱, 1961 年生, 女 (汉族), 工学博士, 研究员

侯嫺, 女, 博士, 美国 LLNL 研究员, 金属腐蚀与防护国家重点实验室客座研究员

2 实验方法

实验装置示于图 1. 其中由 $\text{HCl} + \text{N}_2$ 混合气钢瓶提供 HCl 气体, 它被直接导入配气板的前沿. 流床填料为工业用 SiO_2 砂, 其平均尺寸为 $800 \mu\text{m}$, 含有约 20% (质量分数) 的 K 、 Ca 、 Al 混合硅酸盐. 试样为 1018 碳钢棒, 尺寸为 $\phi 19 \text{ mm} \times 108 \text{ mm}$. 为使冲击试样的能量达到 2.5 J/次 (最大力 300 N), 填料床将在约 70% 流态化速率的条件下部分流态化.

全部实验都在“低粉尘”状态进行, 为此每隔 4 min 将流态化空气增速 1.7 倍历时 20 s, 使整个床体混匀并扬析那些细微的粉尘. 试样置于床中, 在无 HCl 情况下加热至预定温度, 与床体同温度. 然后开始导入 HCl 并令试样以 1Hz 频率震动. 实验温度范围为室温至 400°C , HCl 浓度为 $50 \sim 400 \mu\text{g/g}$. 3 支热电偶分别置于气体分布板之上、床面之下和紧挨试样下部床中以监控温度. 总实验时间为 40 h, 随后停止供 HCl , 空气流继续使床体流态化冷却.

冷却后立即用轮廓仪测量试样周围的耗损状况, 从试样底部标记的中心线起, 每隔 4° 测量一次. 由于试样的顶部不遭受耗损, 故此处通常不测量. 氧化膜的厚度相对于耗损值小得多, 一般只在最后分析时才做校正.

每次实验后用 pH 计测量床体物料的 pH 值. 用 X 射线衍射鉴定表面的化合物. 用扫描电镜分析试样周围表面.

3 结果和讨论

3.1 无 HCl 的情况

图 2 为一个典型的试样下半部相对于试样顶部参考点 0° 的耗损分布情况. 在距底部中心两侧对称的 $25^\circ \sim 30^\circ$ 处耗损曲线均出现极大值. 由底部出发靠近试样的侧边处, 可见试样增厚, 这是一个不断集聚的沉积层. 该层由床体材料组成, 厚度随床温上升而增加. 而在试样的上部一点也不耗损, 在 300°C 以上有氧化膜.

对遭强制冷却的情况, 有时也观察到, 在实际的沸腾床燃烧器耗损轮廓中最大值发生在试样底部之侧旁. 然而, 在多数情况下, 在沸腾床燃烧器中耗损最大值却发生在管子的底部; 由该处移近管子的水平中剖面时耗损降至零, 称之为 B-型磨损. 计算机模拟表明使用实验模拟装置难以重现这一现象, 而实验研究则揭示这与试样在床中受约束的垂直运动有关: 当该约束消失, 这类常见的 B-型耗损轮廓即可产生^[8].

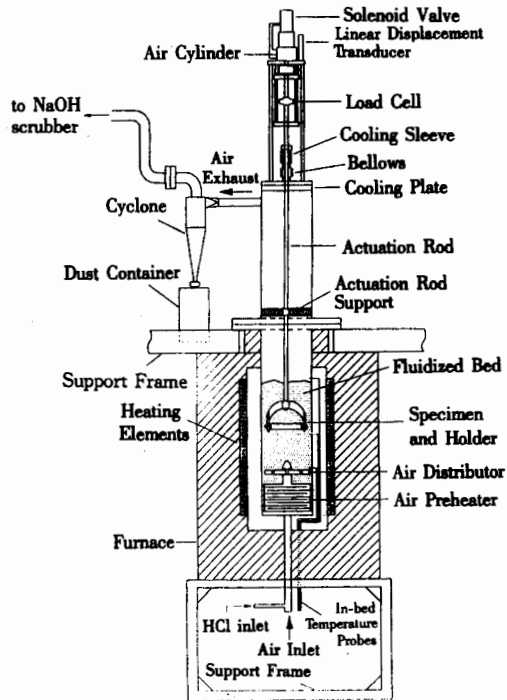


Fig.1 Schematics of the test apparatus

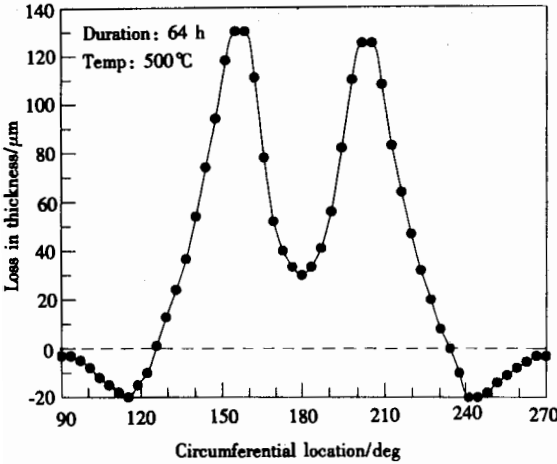


Fig. 2 Typical circumferential distribution of wastage over the bottom half of the specimen rods, the bottom of which is at 180°

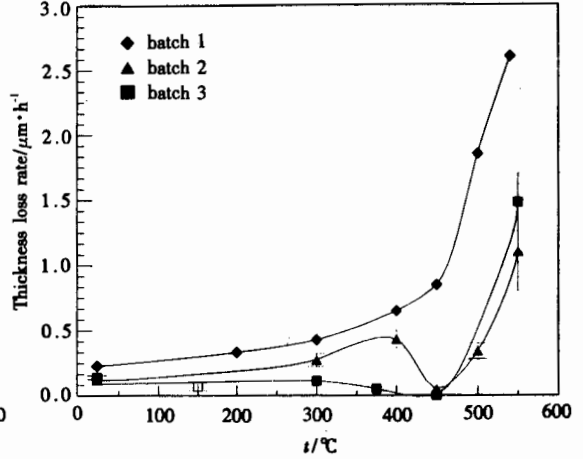


Fig. 3 Maximum wastage rates as a function of specimen temperature. Three batches of commercial silicate sand were used containing with increasing concentration of K, Ca and Al containing silicates

图 3 示在“低粉尘”条件下最大耗损速率与温度的关系。图中数据包括不同批次工业用砂的结果。经 X 射线分析,在 1-3 各批次砂中含 K, Ca 和 Al 的软质硅酸盐的含量分别为 6%, 16% 和 22%。这些砂的磨削性能较低,导致各温度下耗损量的降低,在 450°C 附近的中等温度耗损率接近零。

在低于 300°C,耗损率为(12.7~63.5) $\mu\text{m}/1000\text{ h}$ 之间,与实际情况相近。在中等温度范围 350~500°C,耗损速率降至零或随温度呈指数增长,表明存在两个互相竞争的过程:一是氧化膜的生长,另一个是致密沉积层的生长。后者是床体材料和某些氧化物的混合物。若沉积层生长快于因不断受冲刷引起材料的流失,则它将起防止金属耗损的作用。这种保护层的生成可能依赖于床体中微细粉末的量、床体成分、试样表面生成氧化物的类型和其表面与床体间的温差。在更高温度,耗损则主要受氧化影响,而冲刷过程又影响氧化。在不断冲刷下氧化皮厚到某一临界值时将剥落并再生。

3.2 有 HCl 的情况

3.2.1 温度影响 采用第 3 批砂,研究由室温至 400°C, 50 $\mu\text{g}/\text{g}$ HCl 对耗损的影响。当有 HCl 时,耗损轮廓并未改变,其最大值仍对称地出现在距底部中线 20°~30°处;图 4 为最大耗损率与温度关系,低于 200°C 此影响甚小,比无 HCl 时的耗损速率仅增加 2 倍。这是因为 HCl 加入降低了床体中软质硅酸盐的量,从而稍增加床体材料的磨削性。在更高的温度,即 300~400°C,耗损速率剧增 8~15 倍。这一增高程度与在示范厂用高氯煤时所见同数量级。与不含 HCl 者比较,有 HCl 时,高于室温氧化皮更易剥落,温度越高越甚,但这仅发生在顶部不受冲刷影响区,几乎所有的剥落都发生在室温储存时。在高温(300°C 和 400°C)生成的氧化物呈灰色,并且下半部较上半部显得光滑。氧化膜已剥落部位则呈锈色。有 HCl 时生成的氧化皮较厚。表 1 给出了由氧化膜厚度与氧化时间得出的近似氧化速率。可见,有 HCl 时氧化速率增加近一个数量级。

Table 1 Parabolic rate constants determined from scale thickness*

$t/^\circ\text{C}$	$k_p/\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	
	without HCl**	with 50 $\mu\text{g/g}$ HCl
300		2.1×10^{-13}
400	2.6×10^{-13}	1.7×10^{-12}
450	6.3×10^{-13}	
500	1.4×10^{-12}	

* measured from specimen cross-section after testing

** from MacAdam 1993

经有 HCl 的试验后, 试样表面可检测出 Cl^- , 且在近氧化膜/合金界面处其浓度较高. 但是氧化膜中 Cl^- 含量随储存时间下降, 因为当有潮气时 FeCl_2 会随时间而缓慢地转变为 Fe_2O_3 , 在遭磨损的表面上氧化膜厚度总比顶部仅发生静态氧化者更薄(图 5).

当静态氧化时(图 5(a)), 表面上生成厚而粘附性差的氧化膜, 但当有 HCl 时可见一层含 Cl 的薄氧化膜出现于界面处. 在遭磨损部位留下的氧化皮更薄, 可以看到, 由于冲刷过程致使它挤入合金.

HCl 引起氧化速率增加和氧化膜的粘附性降低的联合作用可以加剧高温下耗损. 在此情况下, 耗损过程将是稳定的物料流失和氧化膜不断生长的结果. 存在 HCl 的床中并不改变物料流失的特征, 而主要是增加氧化速率. 高的氧化速率将导致高的耗损率. 粘附性差, 氧化膜易剥落, 也将加速氧化膜的流失.

3.2.2 浓度的影响 300 $^\circ\text{C}$ 时 HCl 浓度的影响, 试样周围耗损轮廓示于图 6. 随 HCl 的增加, 最大耗损率增大且耗损区变宽, 但磨损轮廓形状和最大值的位置无明显变化. 这表明磨损机制未变, 更高的耗损速率来自更快的氧化速率.

试验后试样表面形态可以说明更高 HCl 含量导致高的氧化速率, 可能是由于化学的而不是机械的作用. 试样的上半部未遭冲刷, 仅静态氧化, 但却显示粗糙灰色状. 而下半部则显得光滑, 其颜色则随时间由灰变金褐色. 随 HCl 的增加, 其最终的褐色调就更浓重. 这种颜色的变化可能与 FeCl_2 在空气中转变为 Fe_2O_3 有关. 在更高 HCl 浓度下试验会促使更多的 Cl 耦合入氧化膜中.

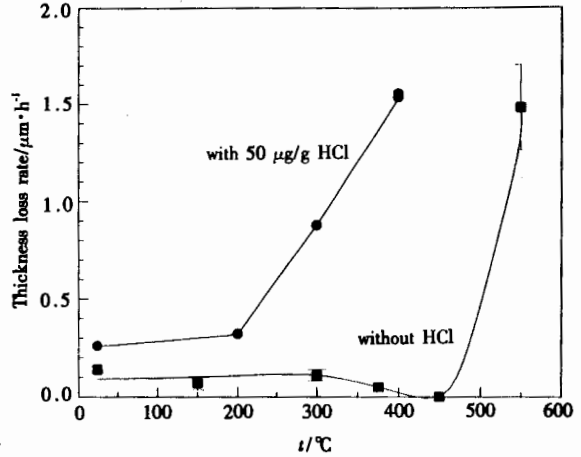


Fig. 4 Effect of HCl on the maximum wastage rates as a function of specimen temperature. The # 3 batch sand was used for all tests

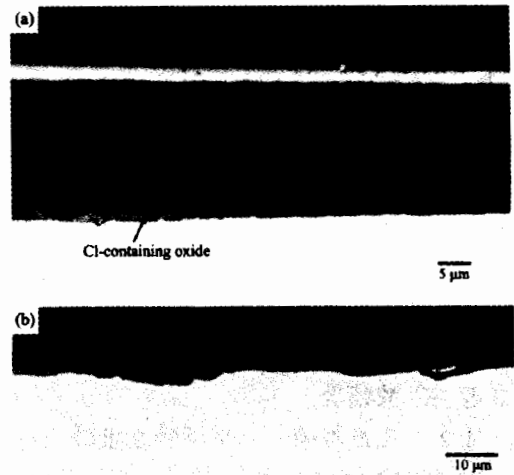


Fig. 5 SEM micrograph of cross sections from (a) the top and (b) the wastage area of the specimen tested at 400 $^\circ\text{C}$ with 50 $\mu\text{g/g}$ HCl

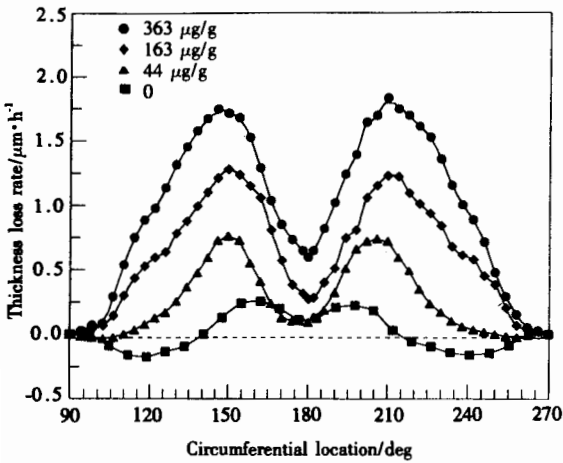


Fig. 6 Circumferential wastage distribution of specimens tested at 300°C with different HCl concentrations in bed

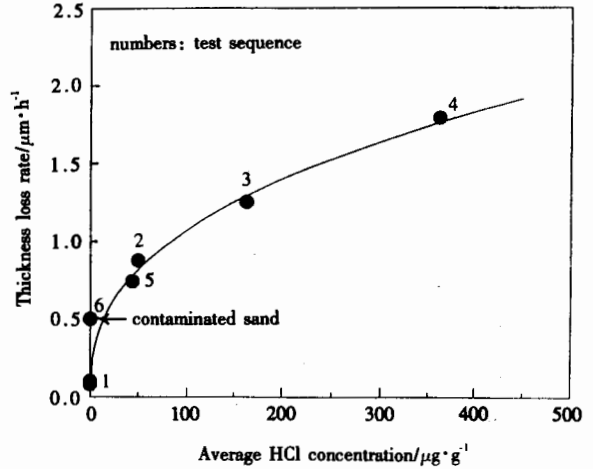


Fig. 7 Effect of HCl concentration on the maximum wastage rate at 300°C

图 7 示最大耗损率随 HCl 含量而明显增长的关系. 其增长在起始时较快, 而后减缓并慢慢地达到一个稳定值. 停止通入 HCl, 继续试验, 加速的耗损仍能发生, 这说明床体材料已经被沾污了. 对比图 7 中的 6 号点, 沾污相当于 20 $\mu\text{g/g}$ 的 HCl 剂量的效果. HCl 加速耗损作用有很好的重现性, 其重要特征在于不依赖于试验顺序. 这说明只要 HCl 浓度设定足够高, 床体材料或试验装备遭受的沾污并不改变试验的结果. 在本研究中选用 50 $\mu\text{g/g}$ 显然是足够的.

为说明床体材料受 HCl 的沾污情况, 测定试验后砂子的 pH 值, 如表 2 示. 原始砂呈碱性, 可能由于存在含钾硅酸盐所致. 经通入 HCl 试验后, 尽管又经历 3 h 仅通空气的流态化过程, 砂的 pH 值移向酸性. 残留在床体中 HCl 的量随试验时 HCl 浓度的增加而上升, 并明显地受温度的影响. 当床体不再运行时其 HCl 的量则随时间而降低. 对静止床来说其上部降得比中部快. 此趋势表明残留 HCl 的释放涉及某些缓慢扩散过程. 当用受沾污的砂子作连续的试验时, 残留 HCl 的有害影响将减少(表 3). 这与从表 2 导出的结论一致, 即床体将缓慢地释放出沾污的 HCl. 但是, HCl 可能残留在床体中并明显地加剧耗损, 在现场实际

Table 2 The basicity of bed material after different tests and down time conditions

Condition	pH
starting material	9.3
end of 50 $\mu\text{g/g}$ test at 300°C	8.66
end of 50 $\mu\text{g/g}$ test at 200°C (top of bed)	8.52
(center of bed)	8.15
end of 200 $\mu\text{g/g}$ test at 300°C	8.0
3 days later	8.13
end of 400 $\mu\text{g/g}$ test at 300°C	7.04
5 days later	8.05

Table 3 The effect of bed material contamination on wastage

Test ID	prior test condition	max. wastage rate $/\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}, 300^\circ\text{C}$
(a)	50 $\mu\text{g/g}$, 300°C	0.50
(b)	200 $\mu\text{g/g}$, 400°C	0.57
(c)	following (b)	0.28

中仍受到关注,特别是停车时段,HCl 加上潮气将引致严重的点蚀麻烦。

4 结论

在流态床中 HCl 的加入将增加埋入床中管子的耗损。模拟装置能够相当接近地重现沸腾流态床燃烧器的工况环境,即管束底部遭受密集颗粒冲刷磨耗。低于 200℃ 时,50 $\mu\text{g/g}$ HCl 加剧 1018 低碳钢耗损率 2~3 倍,在 300℃ 和 400℃ 分别为 8 和 15 倍。在 300℃ 时观察到 HCl 剂量的明显影响,增加初始 HCl 浓度将导致最大耗损率剧增。当 300 $\mu\text{g/g}$ 时,最大耗损率剧增 16 倍。耗损机制并未由于 HCl 的存在而改变。所观察到高温下的高耗损率是 HCl 促进氧化和降低氧化皮粘附性的结果。加入 HCl 的试验引起床体的沾污,它将影响随后的试验。在不同温度下,床体材料和 HCl 浓度对耗损的影响仍是值得继续研究的课题。

致谢 本耗损试验是在美国劳伦斯伯克利国立实验室完成的,作者获美国电力研究所的资助。在此一并致谢。

参考文献:

- [1] Stringer J, Stallings J W, Wheelodon J M. Wastage in bubbling fluidized-bed combustors: an updated [A]. Manaker A M. Proc. 10th Int. Conf. on Fluidized Bed Combustion [C]. New York: ASME Press, 1989. 857 - 862.
- [2] Stringer J, Wright I G. Erosion/Corrosion in FBC boilers [A]. Proc. of a Workshop Held at Argonne National Laboratory [C]. Argonne: 1987, (1): 1 - 38.
- [3] Oakley J E, Minchener A J, Hodges N J. The use of high chlorine coal in industrial boilers [A]. Stringer J, Banerjee D D. Chlorine in Coals [C]. New York: Elsevier Press, 1991. 251 - 273.
- [4] Wheelodon J W, Stallings J W, Sethi V K, Wright I G. Preliminary results from a programmer to identify bed materials properties which may have promoted metals loss from evaporator tubing in TVA's 20-Mwe bubbling AFBC pilot plant [A]. Levy A V. Proc. Corrosion-erosion-wear of Mater. at Elev. Temp. [C]. Houston: NACE, 1991. 22 - 31.
- [5] MacAdam S S, Stringer J. Temperature dependence of steel wastage in a bubbling fluidized bed simulator [J]. Corrosion, 1993, (49): 156 - 169.
- [6] MacAdam S, Stringer J. The nature of bubble-induced wear of in-bed tubes, in FBCs [A]. Levy A. Proc. 4th Berkeley Conf. on Corrosion-erosion-wear of Mater. at Elev. Temp. [C]. Berkeley: 1990. 17 - 21.
- [7] Hou P Y, MacAdam J J, Zhang H, Stringer J. Summary of results from the Berkeley in-bed tube erosion simulator [J]. Mater. at High Temp., 1997, (14): 325 - 335.
- [8] Zhang H, Hou P Y, Stringer J. The effect of temperature gradient on steel tube wastage in a bubbling fluidized bed simulator [J]. Wear, 1997, (197): 286 - 294.

SIMULATED STUDY OF TUBE WASTAGE IN BUBBLING FLUIDIZED BED WITH DENSE PARTICLE IMPACT AND HCl EFFECT

NIU Yan¹, HOU P Y²

(1 *State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Corrosion and Protection of Metals, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015*)

(2 *Materials Sciences Division, Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, CA 94720, U.S.A*)

Abstract: Heat-exchanger tubes in fluidized bed combustors (FBCs) often suffer material loss due to combined effect of corrosion and erosion. Some field studies have indicated a possible chlorine effect, where coals containing higher chlorine contents cause higher wastage rates. The effect, however, is neither understood nor certain due to inconclusive field and laboratory data. The purpose of this paper is to report the results of experiments using a wastage simulator to evaluate the effect of chlorine on in-bed tube wastage. The rig was designed to simulate dense particle impacts on tube bottoms with well-controlled parameters, and has been proven to closely reflect situations found in operating bubbling FBCs. In this study, HCl gas was chosen to be the chlorine source and was introduced into the fluidized bed at 40~50 $\mu\text{g/g}$ concentrations. Tests were performed at temperatures ranging from ambient to 400°C using 1018 low carbon steel rods in a bed of commercial SiO₂ sand that had an average size of 800 μm . The wear profile after each test was measured using profilometer. Results showed a significant increase in material wastage rates in the presence of HCl, and that the rate was greater with higher HCl concentrations. The magnitude of the effect observed appears to be of the same order as that reported in practice.

Key words: HCl, wastage, heat exchanger tube, fluidized bed combustion