

DOI: 10.19666/j.rlfed.202401003

纳米高熵陶瓷涂层在超超临界 1 000 MW 机组锅炉的防结焦耐腐蚀应用研究

马 军¹, 张国山¹, 高祥虎², 葛长虎¹, 姚小军¹, 李 明¹,
鲁种伟², 赵士杰², 刘宝华², 董 猛³, 姬海民⁴

(1. 甘肃电投常乐发电有限责任公司, 甘肃 酒泉 736100;

2. 中国科学院兰州化学物理研究所, 甘肃 兰州 730000;

3. 东方电气集团东方锅炉股份有限公司, 四川 成都 611731;

4. 西安热工研究院有限公司, 陕西 西安 710054)

[摘 要] 针对某台超超临界 1 000 MW 机组燃用准东煤锅炉水冷壁出现的沾污结渣、高温腐蚀问题, 基于锅炉的燃烧煤种特性、结焦状况以及腐蚀类型, 开展了纳米高熵陶瓷涂层在锅炉后墙水冷壁燃尽风区域的工程验证试验。采用宏观检查、扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM)、X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD)、拉曼光谱、摩擦系数及表面能测试等方法, 分析了纳米高熵陶瓷涂层的使用效果, 揭示了纳米高熵陶瓷涂层的防沾污结渣、耐腐蚀机制。试验结果表明, 涂层在锅炉运行 11 个月后完好, 表面无明显结焦物、无明显腐蚀凹坑, 管壁未发生明显减薄。纳米高熵陶瓷涂层能够较好地解决锅炉水冷壁沾污结渣以及高温腐蚀的问题, 为燃用准东煤锅炉的安全运行提供保障。

[关 键 词] 纳米高熵陶瓷涂层; 锅炉; 水冷壁; 防沾污结渣; 耐腐蚀

[引用本文格式] 马军, 张国山, 高祥虎, 等. 纳米高熵陶瓷涂层在超超临界 1 000 MW 机组锅炉的防结焦耐腐蚀应用研究[J]. 热力发电, 2024, 53(5): 28-36. MA Jun, ZHANG Guoshan, GAO Xianghu, et al. Study on anti-coking and corrosion-resistant of nano-high-entropy ceramic coating on an ultra supercritical 1 000 MW unit boiler[J]. Thermal Power Generation, 2024, 53(5): 28-36.

Study on anti-coking and corrosion-resistant of nano-high-entropy ceramic coating on an ultra supercritical 1 000 MW unit boiler

MA Jun¹, ZHANG Guoshan¹, GAO Xianghu², GE Changhu¹, YAO Xiaojun¹, LI Ming¹,
LU Zhongwei², ZHAO Shijie², LIU Baohua², DONG Meng³, JI Haimin⁴

(1. Gansu Power Investment Changle Power Generation Co., Ltd., Jiuquan 736100, China;

2. Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China;

3. Dongfang Boiler Co., Ltd., Dongfang Electric Corporation, Chengdu 611731, China;

4. Xi'an Thermal Power Research Institute Co., Ltd., Xi'an 710054, China)

Abstract: To solve the problems of fouling, slagging, and high-temperature corrosion in an ultra supercritical 1 000 MW unit boiler fueled by Zhundong coal, engineering verification test of nano-high-entropy ceramic coating in separated over fire air (SOFA) area of the boiler rear water wall was carried out, based on the coal characteristics, slagging condition and corrosion type of the boiler. Several methods such as macrographic check, scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD), Raman spectrum, friction coefficient and surface energy test were applied to observe the change of nano-high-entropy ceramic coating before and after experiments, thus to reveal the possible slag resistance and corrosion resistance mechanisms of nano-high-entropy ceramic coating. The results show that, the coating remained intact after 11 months' boiler operation, with no obvious

收稿日期: 2024-01-12 网络首发日期: 2024-03-12

基金项目: 中国科学院战略性先导科技专项 (XDA29020402)

Supported by: Strategic Priority Research Program of Chinese Academy of Sciences (XDA29020402)

第一作者简介: 马军 (1978), 男, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为热能动力工程, 41599094@qq.com。

通信作者简介: 张国山 (1972), 男, 高级工程师, 主要研究方向为热能动力工程, 451120700@qq.com。

slagging and corrosion pits on the surface and no significantly thinning of the pipe wall. Nano-high-entropy ceramic coating can better solve the problems of fouling, slagging and high-temperature corrosion on the boiler water wall, which provides a guarantee for safe operation of the boiler fueled by Zhundong coal.

Key words: nano-high-entropy ceramic coating; boiler; water wall; anti-fouling and anti-slagging; corrosion resistance

准东煤田是中国目前发现的最大整装煤田,煤田面积约 1.3 万 km²,预测煤炭资源储量约 3 900 亿 t^[1-3],但由于新疆准东地区特殊的地质原因和气候影响,准东煤中碱金属钠和钾的质量分数总体为 2%~10%,远高于国内其他地区的动力煤^[4-6]。文博等^[7]研究了准东煤的分布及碱金属含量,准东煤灰中的钠、钙含量较高导致其具有严重结渣和沾污特性。孙洪民^[8]研究了准东煤结渣和沾污的机理,结果表明准东煤中碱及碱金属元素含量高是造成燃用准东煤锅炉结渣沾污问题的根本原因。白杨等^[9]在 350 MW 机组锅炉上开展了高比例燃用准东高碱煤试验研究。结果发现准东高碱煤燃用比例超过 70%时,出现了极为严重的炉膛结渣、沾污堵塞问题。因此,解决准东煤结焦和高温腐蚀的问题对于保障我国能源安全和实现煤炭清洁高效利用具有重要的现实意义。

采用防护涂层技术是有效减轻炉膛受热面沾污结渣及高温腐蚀问题的有效途径之一^[10-11]。肖宏博等^[12]研究了防腐蚀喷涂材料 45CT 和 PS45 的耐腐蚀性能,2 种喷涂材料腐蚀后在表面形成致密的 Cr₂O₃ 与 Cr₂NiO₄ 结构,具有优异的抗高温硫腐蚀能力。蒙殿武等^[13]采用超音速电弧喷涂在基材上制备了 FeCrNiBSi 和 FeCrNi 2 种涂层。结果表明相对于 FeCrNi 涂层,FeCrNiBSi 涂层具有更好的抗高温腐蚀性能和更高的表面硬度。汪亚军等^[14]利用等离子喷涂制备了 3 种镍基涂层,研究了镍基涂层在不同烟气气氛下对水冷壁管的抗腐蚀性能,3 种涂层均具有显著的抗 H₂S 腐蚀性能。韩鹏飞等^[15]研究了 MIG 堆焊技术在煤粉炉水冷壁及过热器的抗腐蚀特性。结果表明堆焊 Alloy 622 具有优异的抗高温腐蚀性能,可以很好地解决煤粉炉的高温腐蚀问题。然而,上述防护技术存在施工工艺复杂、孔隙率高、成本高、无防结焦功能、对人体有伤害、环境污染严重等问题,难以实现大规模推广应用。

本文基于锅炉设计参数、燃烧煤种特性、炉膛结焦状况及腐蚀类型,采用中国科学院兰州化学物理研究所自主研发的纳米高熵陶瓷涂层,解决超超临界 1 000 MW 机组燃用准东煤锅炉水冷壁沾污结渣及高温腐蚀的问题。通过宏观检查、微观形貌、摩擦系数及表面能测试等方法,分析了纳米高熵陶

瓷涂层的使用效果与防护机理。

1 锅炉概况及试验方法

1.1 锅炉简介

锅炉为哈尔滨锅炉厂有限责任公司生产的超超临界直流锅炉、一次中间再热、平衡通风,采用低 NO_x 主燃烧器和高位燃尽风分级燃烧技术,反向双切圆燃烧方式。锅炉本体为单炉膛、尾部双烟道结构、紧身封闭布置、固态排渣、全钢悬吊结构 II 型布置。锅炉设计参数见表 1。

表 1 锅炉设计参数
Tab.1 Design parameters of the boiler

| 项目 | BMCR | BRL |
|-----------------------------|----------|----------|
| 过热蒸汽流量/(t·h ⁻¹) | 2 995.00 | 2 850.51 |
| 过热蒸汽出口压力/MPa | 28.25 | 28.02 |
| 过热蒸汽出口温度/℃ | 605 | 605 |
| 再热蒸汽流量/(t·h ⁻¹) | 2 396.77 | 2 284.34 |
| 再热蒸汽进口压力/MPa | 5.607 | 5.337 |
| 再热蒸汽出口压力/MPa | 5.427 | 5.165 |
| 再热蒸汽进口温度/℃ | 384.9 | 347.5 |
| 再热蒸汽出口温度/℃ | 613 | 613 |
| 给水温度/℃ | 309.2 | 305.9 |
| 锅炉计算效率/% | 94.79 | 94.83 |

1.1.1 入炉煤种分析

锅炉实际燃用煤种为广汇、潞安、吐鲁、准东煤按一定比例配制的混煤。锅炉设计和实际燃烧煤种煤质分析见表 2。准东煤煤灰中 Na₂O、K₂O 质量分数为 3.41%,碱金属质量分数大于 3%时,低熔点的 Na₂O、K₂O 与燃烧形成的 SO₃ 反应生成硫酸钠、硫酸钾,吸附于高温受热面,与金属表面的氧化物(Fe₂O₃)或金属基体(Fe、Cr、Mn)发生反应,加剧了锅炉的高温腐蚀^[16]。吐鲁煤种的全硫 S_{t,ar} 质量分数为 1.20%,高于设计煤种。全硫 S_{t,ar} 质量分数增大也进一步增加锅炉高温腐蚀的风险^[17]。

1.1.2 管壁腐蚀分析

锅炉停机检修发现,炉膛水冷壁受热面存在大面积的高温腐蚀。截取腐蚀区域的水冷壁管进行分析,样管取样位置为炉膛后墙 C 层吹灰器(标高 47 m)部位的管子,样管材质为 15CrMoG,规格为 Φ38.0 mm × 7.3 mm。样管向火面形貌如图 1 所示。

表 2 锅炉设计和实际燃用煤质分析
Tab.2 Quality analysis for the boiler design and actually-fired coal

| | 项目 | 设计 | 广汇 | 潞安 | 吐鲁 | 淮东 |
|--|--|-------|-------|-------|-------|-------|
| 元素分析 | $w_{ar}(C)/\%$ | 55.95 | 52.57 | 66.12 | 35.09 | 57.72 |
| | $w_{ar}(H)/\%$ | 3.70 | 3.35 | 3.36 | 2.53 | 2.94 |
| | $w_{ar}(N)/\%$ | 0.82 | 0.64 | 0.71 | 0.73 | 0.52 |
| | $w_{ar}(O)/\%$ | 10.98 | 11.82 | 8.54 | 8.86 | 9.85 |
| | $w_{ar}(S)/\%$ | 0.82 | 0.40 | 0.29 | 1.20 | 0.59 |
| 工业分析 | $w_{ar}(M)/\%$ | 16.00 | 21.80 | 13.90 | 22.60 | 21.60 |
| | $w_{ad}(M)/\%$ | 6.77 | 13.21 | 6.01 | 11.13 | 5.69 |
| | $w_{ar}(A)/\%$ | 11.73 | 9.24 | 7.08 | 28.99 | 6.78 |
| | $w_{dar}(V)/\%$ | 43.11 | 47.82 | 29.42 | 43.65 | 31.46 |
| | 高位发热量/($\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$) | 22.45 | 21.13 | 25.46 | 13.86 | 22.24 |
| 低位发热量/($\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$) | 21.32 | 19.90 | 24.45 | 12.82 | 21.14 | |
| 灰熔融性 | DT/ $^{\circ}\text{C}$ | 1 090 | 1 120 | 1 140 | 1 120 | 1 090 |
| | ST/ $^{\circ}\text{C}$ | 1 110 | 1 130 | 1 150 | 1 380 | 1 100 |
| | HT/ $^{\circ}\text{C}$ | 1 120 | 1 140 | 1 160 | 1 390 | 1 110 |
| | FT/ $^{\circ}\text{C}$ | 1 130 | 1 150 | 1 170 | 1 410 | 1 120 |
| 灰分分析 | $w(\text{Na}_2\text{O})/\%$ | 2.64 | 0.55 | 0.48 | 0.61 | 2.88 |
| | $w(\text{K}_2\text{O})/\%$ | 1.05 | 1.21 | 1.15 | 1.28 | 0.53 |



图 1 腐蚀样管向火面形貌

Fig.1 Morphology of the corrosive steel pipes to fireside surface

1) 宏观检查

裸眼观察，样管向火面均存在明显的壁厚减薄，表面存在褐色附着物，未见吹损或磨损痕迹。向火面上布满了大小不一的凹坑，大多呈现圆形，直径 5~20 mm，深度约为 1 mm。

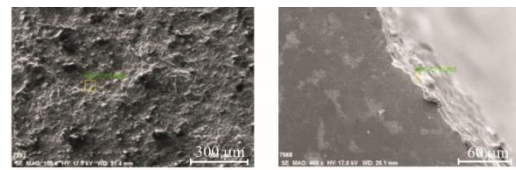
2) 扫描电子显微镜/能量色散 X 射线谱/X 射线衍射分析

在样管上取 2 个试样进行扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 和能量色散 X 射线谱 (X-ray energy dispersive spectrum, EDS) 分析。对试样 1 的表面进行分析，对试样 2 横截面腐蚀凹坑区域进行分析，分析结果见图 2 和表 3。对腐蚀区域水冷壁表面的腐蚀产物进行 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 分析，结果如图 3 所示。EDS 分析和 XRD 分析结果均表明腐蚀产物主要成分为铁氧化物和硫化物。

3) 综合分析

锅炉为超超临界锅炉，介质最高温度约为 380 $^{\circ}\text{C}$ ，对应最高壁面温度约为 450 $^{\circ}\text{C}$ 。根据水冷壁温度和烟气氛特点，常见腐蚀类型为硫化物腐蚀，腐蚀

产物一般以硫化铁、氧化铁居多。



a) 表面 b) 截面

图 2 腐蚀样管 SEM 形貌

Fig.2 Microstructure morphology of the corrosive steel pipes

表 3 腐蚀样管 EDS 分析 单位: w/%
Tab.3 EDS analysis for the corrosive steel pipes

| 试样编号 | C | O | S | Cr | Fe | Al | Si | Na | K | Ca |
|------|-------|-------|------|------|-------|------|------|------|------|------|
| 试样 1 | 4.95 | 39.93 | 2.68 | 0.86 | 47.12 | 0.80 | 1.29 | 1.24 | 0.40 | 0.73 |
| 试样 2 | 12.18 | 38.30 | 1.79 | 0.74 | 46.49 | 0.10 | 0.40 | | | |

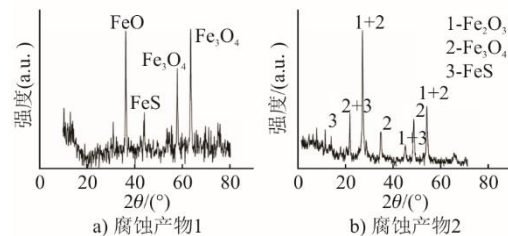
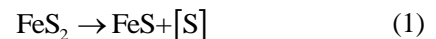


图 3 水冷壁表面腐蚀产物 XRD 分析

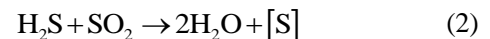
Fig.3 XRD analysis of corrosion products on the water wall surface

针对硫化物腐蚀，其腐蚀过程主要为^[18-19]：

①燃煤中的黄铁矿 (FeS_2) 随着未燃尽煤粉到达受热面管壁上，分解为自由原子硫和硫化亚铁。反应式为：



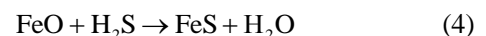
当管子附近有一定浓度的 H_2S 和 SO_2 时，也可生成自由原子硫。反应式为：



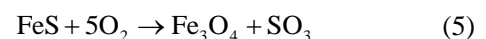
②在还原性气氛中，没有过剩的氧原子，单独的硫原子在壁面温度达到 350 $^{\circ}\text{C}$ 时，即可发生硫化作用。反应式为：



③硫化氢还可以通过疏松的 Fe_2O_3 与较致密的磁性氧化铁层 (Fe_3O_4 ，即 $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$) 中复合的 FeO 发生反应。反应式为：



④硫化亚铁缓慢氧化成黑色磁性氧化铁。反应式为：



根据腐蚀样管取样位置，一般情况下，该区域氧气充分混合，不易发生硫化物腐蚀。但是实际分

析结果表明,该区域水冷壁产生了硫化物腐蚀,造成管子外壁产生大量的腐蚀坑,从而导致管子壁厚减薄。造成该区域发生硫化物腐蚀的原因除了燃煤中硫含量较高、壁温较高以及存在煤粉未燃尽等原因外,也可能与空气动力场有关。

1.2 试验方法

1.2.1 试验材料

纳米高熵陶瓷涂层是由纳米高熵陶瓷骨料、功能性填料及无机粘结剂组成的水性环保涂层,其性能见表 4。

表 4 纳米高熵陶瓷涂层性能指标
Tab.4 Performance indexes of nano-high-entropy ceramic coating

| 基本特性 | 性能指标 |
|-------|---|
| 涂料类型 | 水性环保耐高温腐蚀防护涂料 |
| 粘结剂 | 高温无机树脂 |
| 使用温度 | 不高于 1 000 °C |
| 适用基材 | 20G、Q235G、12CrMoVG、15CrMoG、T91 TP347、P91 |
| 发射率 | 0.94 |
| 导热率 | 40.5 W/(m·K) |
| 耐高温性能 | 800 °C 漆面无明显变色、无明显脱落现象 |
| 热膨胀系数 | $13.73 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ |
| 抗热震性能 | 45 次无开裂 |
| 耐高温腐蚀 | 700 °C 硫酸盐腐蚀, 120 h 后涂层完好 |
| 附着力 | 11 MPa |

注:基材(15CrMoG)导热率为 39.3 W/(m·K)、热膨胀系数为 $(11.1 \sim 14.1) \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 。

该涂层具有以下特征:

1) 采用具有耐磨、耐腐蚀、优异热稳定性及红外辐射性能的高熵陶瓷骨料,实现涂层防护与节能增效的耦合。

2) 高导热率。采用晶粒高度定向排布的织构化 h-BN 陶瓷,实现涂层优异的定向导热性能^[20]。

3) 强韧化。采用高模量、高强度的晶须(SiC_w 、 Si_3N_4w 、 Al_2O_3w 等),通过晶须的拔出与桥联以及裂纹偏转与钝化等实现强韧化^[21]。

4) 红外辐射节能增效。具有红外辐射功能的材料,强化炉膛内辐射传热,降低炉膛出口烟温;同时强化燃烧,提高煤粉的燃尽率,从而减少灰渣含碳量^[22]。

5) 陶瓷化使涂层表面致密、孔隙率较低、耐磨,形成的陶瓷釉可起到阻隔外部腐蚀介质侵入作用^[23]。

6) 防结焦、耐腐蚀。调配组分使涂层表面能低,可减少锅炉高温烟气中熔融物对锅炉管的粘附,进而降低锅炉管表面沾污结焦;与碱金属硫酸盐的化学不亲和性,避免形成腐蚀点^[24]。

1.2.2 喷涂方案

选择腐蚀严重的后墙右侧高层燃尽风区域(标高为 49.6~55.8 m)和低层燃尽风区域(标高为 43.2~48.8 m)进行纳米高熵陶瓷涂层验证试验,喷涂总面积约为 105 m²。

1.2.3 施工工艺

纳米高熵陶瓷防护涂层施工工艺主要包括水冷壁管的表面喷砂去污、材料喷涂以及固化。具体喷砂和喷涂后的效果如图 4 所示。

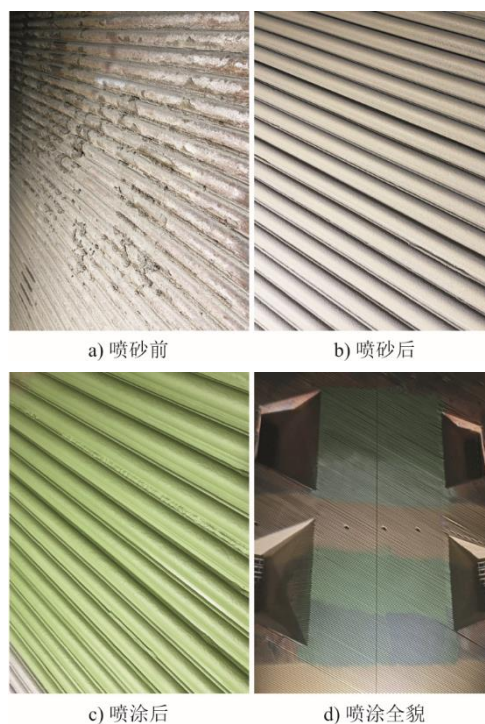


图 4 纳米高熵陶瓷涂层实施效果
Fig.4 The implementation effect of nano-high-entropy ceramic coating

具体喷涂施工工艺流程如下。

1) 喷砂选用粒径为 0.5~1.0 mm 的石英砂。喷砂工艺要求为:喷砂压力为 0.7~0.8 MPa、粗糙度为 50~70 μm ,金属表面喷砂处理至国家标准《涂覆涂料前钢材表面处理表面清洁度的目视评定第 1 部分:未涂覆过的钢材表面和全面清除原有涂层后的钢材表面的锈蚀等级和处理等级》(GB/T 8923.1—2011) Sa2.5 级。

2) 喷砂完成后采用雾化喷枪将调配好的纳米高熵陶瓷防护涂层浆料均匀喷涂在金属表面。喷涂工艺要求:环境温度 15~25 °C、相对湿度 40%~85%、喷涂压力为 0.6~0.8 MPa。喷涂分 2 次进行,每次湿膜厚度为 60~90 μm ,2 次喷涂涂层湿膜厚度为 120~180 μm (干膜厚度 60~90 μm)。

3) 喷涂完成后涂层需自然干燥 24 h 以上, 待启炉后随炉升温固化。

2 结果分析与讨论

2.1 宏观检查

水冷壁表面宏观形貌如图 5 所示。

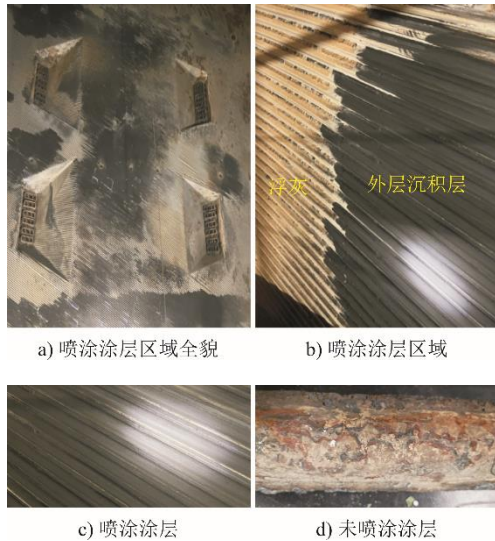


图 5 水冷壁表面宏观形貌
Fig.5 Macroscopic morphology of the water wall surface

由图 5 可见: 在锅炉中运行约 11 个月后, 喷涂纳米高熵陶瓷涂层的水冷壁表面附着浮灰, 使用毛刷可轻易去除; 清除表面浮灰后, 管壁外表面为一层黑色物质, 其表面光滑致密, 具有明显的润滑特性; 去除黑色物质后, 可以观察到一层致密的褐色层; 在褐色层下方可观察到本项目喷涂的纳米高熵陶瓷涂层, 涂层表面完好、与基材紧密结合, 无明显开裂和脱落等现象; 管壁表面无明显结焦物、无明显腐蚀凹坑。

本次试验前锅炉已运行约 1 年, 水冷壁管壁因高温腐蚀减薄至约为 6.95 mm。本次试验后, 经第三方检测, 喷涂涂层区域的水冷壁平均壁厚为 6.90 mm, 管壁未发生明显减薄, 表明纳米高熵陶瓷涂层具有良好的防沾污结渣和耐腐蚀性能。

而相同区域未喷涂防护涂层的水冷壁表面则出现明显的腐蚀凹坑, 并且表面附着较厚、相对松散的褐色腐蚀产物。经第三方检测, 水冷壁平均壁厚为 5.32 mm, 未喷涂防护涂层的水冷壁发生明显的管壁减薄现象。

2.2 喷涂涂层区域样管截面形貌和成分分析

截取喷涂涂层区域的水冷壁管作为样管, 进行

截面 SEM 分析研究, 结果如图 6 所示。在样管的不同区域多次取样, SEM 截面形貌均呈现连续的多层结构。水冷壁向火面管壁从最外层到基材, 存在 5 个不同的分层, 其 EDS 结果如表 5 所示。

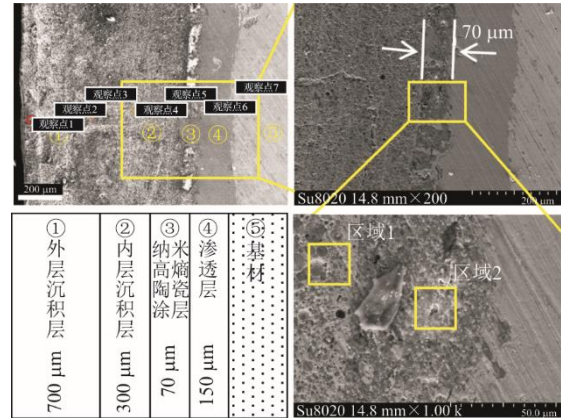


图 6 喷涂涂层样管截面形貌
Fig.6 Cross section morphology of coated steel pipes

表 5 各层 EDS 分析 单位: w/%
Tab.5 EDS analysis of each layer

| 元素 | 外层沉积层 | 内层沉积层 | 纳米高熵陶瓷涂层 | 渗透层 | 基材 |
|----|-------|-------|----------|-------|-------|
| B | 18.25 | 0.06 | 0.07 | 0.02 | 0.01 |
| C | 45.47 | 6.21 | 6.01 | 7.63 | 5.64 |
| O | 23.05 | 22.7 | 35.25 | 17.23 | 7.10 |
| Na | 0.54 | 2.52 | 0.96 | 0.65 | 0.20 |
| Mg | 0.35 | 0.93 | 0.20 | 0.06 | 0 |
| Al | 2.89 | 5.42 | 9.19 | 0.05 | 0 |
| Si | 4.71 | 11.2 | 29.56 | 0.37 | 0.12 |
| Zr | 0 | 0.06 | 4.22 | 0.16 | 0 |
| S | 0.24 | 15.56 | 0.85 | 16.42 | 0.41 |
| K | 0.46 | 0.66 | 0.37 | 0.19 | 0.12 |
| Ca | 1.61 | 2.69 | 0.59 | 0.24 | 0.15 |
| Ti | 0.22 | 0.29 | 0.16 | 0.02 | 0.14 |
| Ce | 0 | 0.44 | 4.04 | 0.13 | 0.41 |
| Cr | 0 | 0.16 | 6.55 | 1.68 | 1.06 |
| Mn | 0 | 0.31 | 0.35 | 0.50 | 0.58 |
| Fe | 2.20 | 30.80 | 1.63 | 58.80 | 84.07 |

根据元素成分及表观现象的差异, 将多层结构分别命名为外层沉积层、内层沉积层、纳米高熵陶瓷涂层、渗透层和水冷壁基材。

2.2.1 外层沉积层

由样管截面 SEM 可知, 外层沉积层厚度约为 700 μm。外层沉积呈黑色。EDS 结果显示外层沉积层主要由 C、O、Al、Si、Ca、Fe 等元素构成, 且

C 元素的质量分数较高,为 45.47%,这表明外层沉积层中未燃尽碳含量较高。该锅炉采用典型的两级燃烧法,燃烧器所在的主燃区供氧不足,使得主燃烧器与分离燃尽风之间的水冷壁区形成强还原性气氛,导致该区域未燃尽碳含量较高。未燃尽碳含量较高也可能与壁温或燃烧参数调整有关。在该区域内煤粉不能完全燃烧,大量未燃尽煤粉吸附在涂层表面^[25]。

2.2.2 内层沉积层

由图 6 可知,内层沉积层厚度约为 300 μm 。由表 5 可知,该层的主要元素为 C、O、Na、Al、Si、S、Ca、Fe,且 Fe 元素的质量分数为 30.80%,推测内层沉积层主要存在 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 CaO 、C 等,均为煤灰的主要成分。图 7 为内层沉积层元素 mapping 谱图。

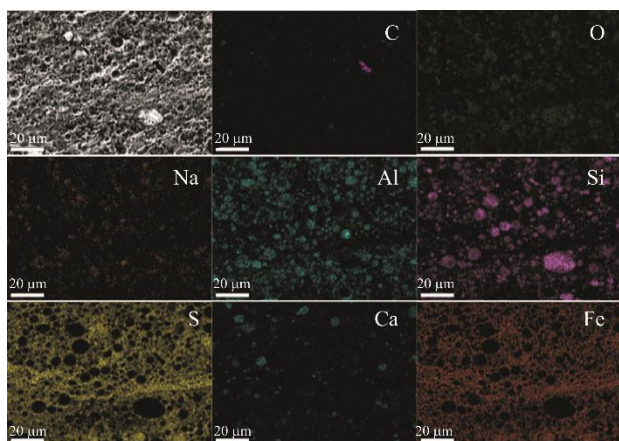


图 7 内层沉积层元素 EDS mapping 谱图
Fig.7 EDS elemental mapping of the inner layer deposition

2.2.3 纳米高熵陶瓷涂层

由图 6 可知,纳米高熵陶瓷涂层厚度约为 70 μm ,与涂层的设计干膜厚度 (60~90 μm) 相一致。涂层与金属基底上的凹坑形成镶嵌结构,界面处紧密结合,无分层现象,证明涂层具有与基材匹配的热膨胀系数,确保涂层在锅炉运行过程中不随负荷的变化而脱落。由表 5 可知,构成该层的主要元素为 C、O、Si、Al、Zr、Ce、Cr,其中 Si、Al、Zr、Ce、Cr 为防护涂层的组成元素。涂层中 S 元素质量分数为 0.85%,内层沉积层中 S 元素质量分数为 15.56%,渗透层中的 S 元素质量分数为 16.42%,表明涂层对腐蚀性元素具有良好的阻隔作用。此外,涂层致密、元素分布均匀,无明显裂纹、孔隙等缺陷(图 8),没有形成腐蚀通道,减少与基材发生反应,进一步证明涂层具有优异的耐腐蚀性能。

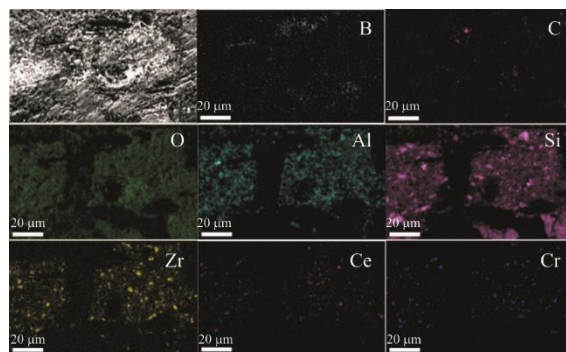


图 8 纳米高熵陶瓷防护涂层元素 EDS mapping 谱图
Fig.8 EDS elemental mapping of nano-high-entropy ceramic coating

2.2.4 渗透层

由图 6 可知,基材的渗透层厚度约为 150 μm 。图 9 为渗透层元素 EDS mapping 谱图。结合表 5 和图 9 可知:该层主要由 O、S、Cr、Fe 等元素组成,其中 Fe、Cr 元素为 15CrMoG 的组成元素;该层中 S、O 元素的分布均匀,存在元素的渗透现象,因此命名为渗透层。在本次试验前,水冷壁管已经运行了 18 个月,并发生严重的高温腐蚀。喷砂处理只除去了基材表面的腐蚀层,并没有去除渗透到基材中的 S 元素。

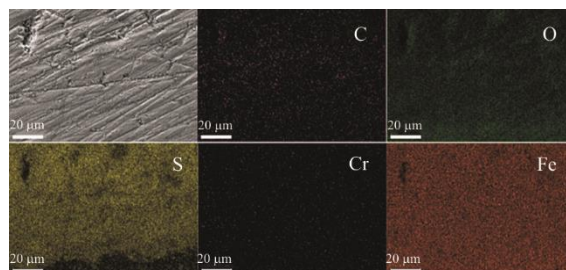


图 9 渗透层元素 EDS mapping 谱图
Fig.9 EDS elemental mapping of the permeation layer

2.2.5 水冷壁基材

由表 5 可知,水冷壁基材主要是由 Fe 元素构成。Fe 元素质量分数为 84.07%,是构成基材的主要元素。该层无腐蚀性元素,证明在基材没有发生腐蚀。

2.2.6 无涂层样管截面形貌

为证实涂层在锅炉运行过程中起到的防护作用,对未涂覆防护涂层的水冷壁截面形貌也进行了表征分析,结果如图 10 所示。未喷涂防护涂层的金属表面存在较厚的腐蚀层,在截管制样的过程中脱落,仅剩 1 层约为 150 μm 的腐蚀层,其形貌不平整、松散、杂乱无序,界面处也没有明显的分层现象,金属基材被明显腐蚀。

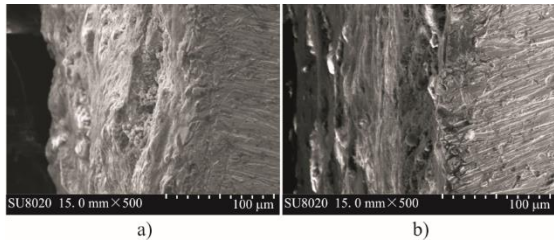


图 10 未喷涂涂层水冷壁截面形貌

Fig.10 Cross section morphology of uncoated steel pipes

2.3 XRD 分析

图 11a)为喷涂涂层表面外层沉积层的 XRD 谱图。由图 11a)可见: 在 2θ 为 20.3° 处出现了 SiO_2 (100) 特征峰, SiO_2 是煤灰的成分之一; 在 2θ 为 26.5° 处出现了类石墨碳 (111) 特征峰, 其峰值较高, 表明外层沉积层的主要成分为类石墨碳。图 11b)为喷涂涂层表面内层沉积层的 XRD 谱图。分析可知, 内层沉积层的主要成分是 Fe_2O_3 , 该结果与截面 EDS 分析相吻合。

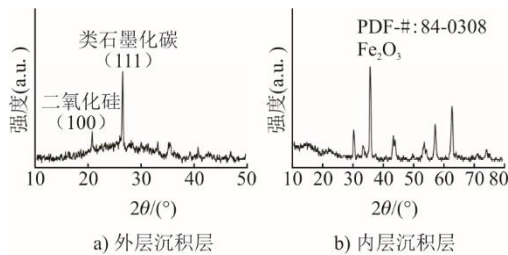


图 11 XRD 谱图

Fig.11 XRD patterns

2.4 拉曼光谱分析

图 12a)为喷涂涂层表面外层沉积层和内层沉积层的拉曼光谱。从拉曼光谱中可以看到, 外层沉积层出现 sp^2 类石墨碳结构, 分别对应 d 峰 (d-band) 和 g 峰 (g-band), sp^2 类石墨碳结构出现与煤粉未完全燃烧的碳有关。1 582 cm^{-1} 的 g 峰来源于石墨碳环中的 sp^2 杂化 $\text{C}=\text{C}$ 拉伸振动, 1 350 cm^{-1} 出现的 d 峰与类石墨碳结构中的缺陷相关^[26]。内层沉积层的 XRD 谱图中 g 峰消失, 表明未燃碳的有序性降低、结构缺陷增加。另外, 在 606、483、404、287、222 cm^{-1} 处出现了明显的内层沉积层主要成分 Fe_2O_3 的特征峰, 这与 EDS、XRD 的分析结果相一致。图 12b)是后墙无涂层区域水冷壁表面的拉曼光谱。相同区域的后墙无涂层样管的拉曼光谱中, 也出现了 sp^2 结构类石墨碳的特征峰。根据电厂运行经验, 水冷壁壁面附着未燃碳, 锅炉运行时管壁表明耗氧量增加, 易在该区域形成强还原性气氛, 形成腐蚀环境^[25]。然而, 本实验中 sp^2 结构类石墨碳具有较好的惰性、热稳定性、自润滑性能^[27], 不易与腐蚀产物发生化学反应, 熔融的腐蚀产物不易粘在水冷壁表面, 无法形成腐

蚀点, 可起到防结焦、耐腐蚀的作用。

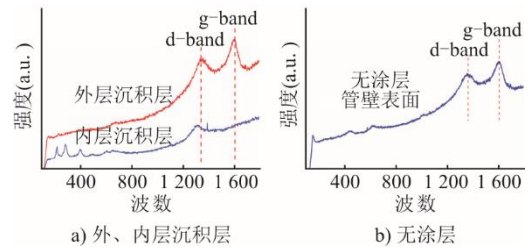


图 12 拉曼光谱图

Fig.12 Raman patterns

2.5 摩擦系数分析

分别对无涂层水冷壁原管、喷涂涂层区域水冷壁 2 种试样表面摩擦系数进行了测试。对摩擦材料分别是不锈钢球和氧化铝球, 法向载荷 2 N, 测试时间为 300 s。图 13 是 2 个试样的摩擦系数随时间的变化曲线。

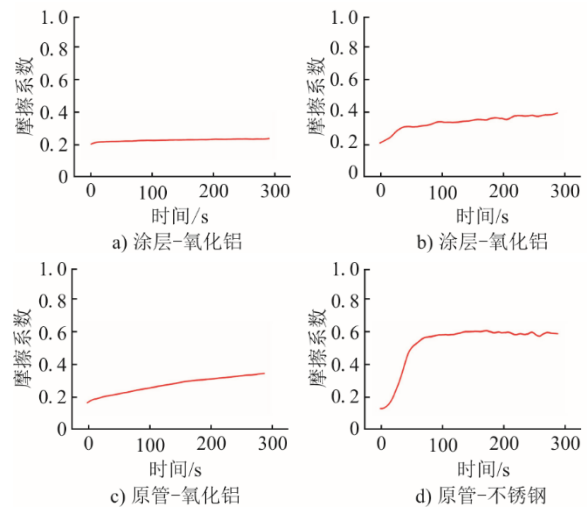


图 13 摩擦系数

Fig.13 The coefficient of friction

从图 13 可以看出, 有涂层的试样表面摩擦系数明显小于无涂层的水冷壁。有涂层试样表面的摩擦系数较小, 未燃尽煤粉或腐蚀产物在冲刷表面时的阻力较小, 不容易减速沉积在涂层表面, 有利于减缓结焦产物的形成和变大。

2.6 表面能分析

本研究采用 Owens 二液法分别对喷涂涂层区域清除表面煤粉和煤灰水冷壁表面和没有涂层的原管表面的表面能进行了实测和计算。使用式(6)进行表面能计算:

$$\gamma_L (1 + \cos \theta) = 2(\gamma_s^d \cdot \gamma_L^d)^{1/2} + 2(\gamma_s^p \cdot \gamma_L^p)^{1/2} \quad (6)$$

式中: γ_L 为表面张力; θ 为接触角; γ_L^d 为非极性力; γ_L^p 为极性力; γ_s^d 和 γ_s^p 分别为待测样品的非极性力和色散力。

根据 Owens 法, 采用 2 种探测液体在某种固体表面的接触角的数据, 可以求出该固体表面张力的非极性值和极性值, 二者的加和近似等于该固体总表面张力。本研究选择蒸馏水和二碘甲烷作为探测液体, 这 2 种液体的测试结果见表 6。

表 6 蒸馏水和二碘甲烷的测试参数

Tab.6 Test parameters for distilled water and diiodomethane

| 液体 | $\gamma_L^p / (\text{mJ} \cdot \text{m}^{-1})$ | $\gamma_L^d / (\text{mJ} \cdot \text{m}^{-1})$ | $\gamma_L / (\text{mJ} \cdot \text{m}^{-1})$ | γ_L^p / γ_L^d |
|------|--|--|--|---------------------------|
| 蒸馏水 | 51.0 | 21.8 | 72.8 | 2.36 |
| 二碘甲烷 | 2.3 | 48.5 | 50.8 | 0.05 |

分别测得蒸馏水、二碘甲烷在喷涂涂层水冷壁表面和没有涂层的水冷壁原管表面的接触角, 结果如图 14 和表 7 所示。

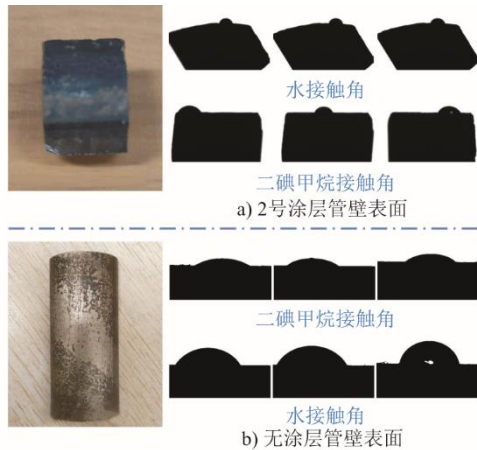


图 14 水冷壁表面的接触角测试

Fig.14 Contact angle test on water-wall surfaces

计算得到涂层区域水冷壁表面和没有涂层原管表面的表面能分别是 38.200、41.839 mJ/m。对比表面能可知, 有涂层的水冷壁表面能较低, 可以减弱对碱金属硫酸盐等物质的吸附, 进而减缓腐蚀, 起到防护作用。

表 7 蒸馏水、二碘甲烷在不同样品的接触角 单位: (°)

Tab.7 Contact angle of distilled water and diiodomethane on surface of the water wall

| 使用试剂 | 喷涂涂层水冷壁表面 | 无涂层水冷壁表面 |
|------|-----------|----------|
| 蒸馏水 | 63.72 | 70.536 |
| 二碘甲烷 | 70.23 | 41.936 |

3 结 论

本研究在某台燃用准东煤的超超临界 1 000 MW 机组锅炉后墙水冷壁燃尽风区域开展了纳米高熵陶瓷涂层的防沾污结渣和耐高温腐蚀应用研究, 具体结论如下。

1) 纳米高熵陶瓷涂层在锅炉中运行约 11 个月后完好、与基材紧密结合, 无明显开裂和脱落, 涂层表面无明显结焦物、腐蚀凹坑, 管壁未发生明显减薄, 证明该涂层具有优异的抗沾污结渣和耐腐蚀性能。

2) 纳米高熵陶瓷涂层具有低表面能、结构致密、与碱金属硫酸盐的化学不亲和性、与基材相匹配的热膨胀系数以及良好的导热系数等性能。各性能协同耦合作用, 有利于减缓结焦物的粘附, 阻隔腐蚀性元素的渗透, 增强涂层的可靠性和使用寿命。

3) 纳米高熵陶瓷涂层展现出良好的防沾污结渣和耐腐蚀特性, 为目前及未来燃用准东煤锅炉, 提供了一种有效地防沾污结渣及耐高温腐蚀的技术手段。

[参 考 文 献]

[1] 马瑞, 魏博, 范卫东, 等. 准东煤燃烧过程中钠迁移转化机制研究进展[J]. 洁净煤技术, 2023, 29(10): 27-53. MA Rui, WEI Bo, FAN Weidong, et al. Research progress of sodium migration and transformation during combustion of Zhundong coals in China[J]. Clean Coal Technology, 2023, 29(10): 27-53.

[2] SONG W J, SONG G L, QI X B, et al. Transformation characteristics of sodium in Zhundong coal under circulating fluidized bed gasification[J]. Fuel, 2016, 182: 660-667.

[3] ZHOU J B, ZHUANG X G, ALASTUEY A, et al. Geochemistry and mineralogy of coal in the recently explored Zhundong large coal field in the Junggar basin, Xinjiang province, China[J]. International Journal of Coal Geology, 2010, 82(1/2): 51-67.

[4] 季杰强, 程乐鸣, 刘炎泉, 等. 准东煤中钠高温形态的化学动力学模拟[J]. 动力工程学报, 2017, 37(10): 780-787. JI Jieqiang, CHENG Leming, LIU Yanquan, et al. Chemical kinetics simulation on high-temperature morphology of alkali sodium in Zhundong coal[J]. Journal of Chinese Society of Power Engineering, 2017, 37(10): 780-787.

[5] 王进卿, 袁益超, 池作和, 等. 防结渣复合陶瓷涂层在燃用准东煤锅炉上的应用研究[J]. 动力工程学报, 2017, 37(1): 7-12. WANG Jinqing, YUAN Yichao, CHI Zuohe, et al. Application of anti-slagging composite ceramic coating in a Zhundong coal-fired boiler[J]. Journal of Chinese Society of Power Engineering, 2017, 37(1): 7-12.

[6] QI X B, SONG G L, SONG W J, et al. Slagging and fouling characteristics of Zhundong high-sodium low-rank coal during circulating fluidized bed utilization [J]. Energy & Fuels, 2017, 31(12): 13239-13247.

[7] 文博, 杨忠灿, 屠竞毅, 等. 大型准东煤锅炉炉型和燃烧方式选择研究[J]. 热力发电, 2021, 50(10): 71-77. WEN Bo, YANG Zhongcan, TU Jingyi, et al. Selection of furnace type and combustion mode for large scale boiler firing Zhundong coal[J]. Thermal Power Generation, 2021, 50(10): 71-77.

[8] 孙洪民. 准东煤结渣沾污特性研究及燃烧技术[J]. 锅炉制造, 2020(4): 22-24.

- SUN Hongmin. Research of slagging and fouling characteristics and combustion technology of Zhundong coal[J]. Boiler Manufacturing, 2020(4): 22-24.
- [9] 白杨, 郭洋洲, 高国栋, 等. 煤粉锅炉高比例燃用准东高碱煤试验研究[J]. 热力发电, 2023, 52(7): 157-166.
BAI Yang, GUO Yangzhou, GAO Guodong, et al. Experimental study on burning high ratio of Zhundong high alkali coal in a pulverized coal boiler[J]. Thermal Power Generation, 2023, 52(7): 157-166.
- [10] 王明生, 庄文斌, 张国兴. 大型电厂锅炉高温热腐蚀研究进展综述[J]. 沈阳工程学院学报(自然科学版), 2023, 19(3): 40-44.
WANG Mingsheng, ZHUANG Wenbin, ZHANG Guoxing. Review on research progress of high temperature thermal corrosion protection for large power plant boilers[J]. Journal of Shenyang Institute of Engineering (Natural Science), 2023, 19(3): 40-44.
- [11] 程海松, 刘岗, 雷刚, 等. 燃煤锅炉受热面高温腐蚀防护涂层技术研究进展[J]. 材料导报, 2020, 34(增刊 1): 433-435.
CHENG Haisong, LIU Gang, LEI Gang, et al. Research progress of high temperature corrosion protection coating technology for coal-burning boiler heating surface[J]. Materials Reports, 2020, 34(Suppl.1): 433-435.
- [12] 肖宏博, 邱质彬, 谢明均, 等. NiCrTi 系高温防硫腐蚀喷涂材料 45CT 与 PS45 的对比研究[J]. 华电技术, 2012, 34(10): 18-20.
XIAO Hongbo, QIU Zhibin, XIE Mingjun, et al. Comparative study on properties of NiCrTi series high-temperature anti-sulphur corrosion spray painting materials 45CT and PS45[J]. Huadian Technology, 2012, 34(10): 18-20.
- [13] 蒙殿武, 张建堂, 沈楠, 等. 新型超音速电弧喷涂锅炉水冷壁防护涂层[J]. 金属热处理, 2020, 45(4): 183-187.
MENG Dianwu, ZHANG Jiantang, SHEN Nan, et al. New supersonic arc spraying coating for boiler water wall protection[J]. Heat Treatment of Metals, 2020, 45(4): 183-187.
- [14] 汪亚军, 陈娟, 姚洪, 等. 锅炉水冷壁热喷涂镍基涂层抗腐蚀性能研究[J]. 工程热物理学报, 2021, 42(7): 1906-1915.
WANG Yajun, CHEN Juan, YAO Hong, et al. Study on corrosion resistance of water-wall tubes with nickel-based coatings[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2021, 42(7): 1906-1915.
- [15] 韩鹏飞, 岳妮, 贡德军. MIG 堆焊技术在煤粉炉水冷壁及过热器防腐中的应用研究[J]. 科学技术创新, 2023(2): 7-10.
HAN Pengfei, YUE Ni, GONG Dejun. Study on the application of MIG surfacing technology in the anti corrosion of water wall and superheater of pulverized coal boiler[J]. Scientific and Technological Innovation, 2023(2): 7-10.
- [16] 江健, 杜梅芳, 李明强, 等. 水冷壁镍涂层 Na 盐结渣的密度泛函理论研究[J]. 材料导报, 2014, 28(10): 132-136.
JIANG Jian, DU Meifang, LI Mingqiang, et al. Study on density functional theory of water wall nickel coating for sodium salt of slagging[J]. Materials Reports, 2014, 28(10): 132-136.
- [17] 王雅洁, 陈必能, 王婉煜, 等. 火电厂高温烟气腐蚀机理及腐蚀控制措施探讨[J]. 全面腐蚀控制, 2021, 35(10): 122-125.
WANG Yajie, CHEN Bineng, WANG Wanyu, et al. Discussion on mechanism and control of high temperature flue gas corrosion in thermal power plant[J]. Total Corrosion Control, 2021, 35(10): 122-125.
- [18] 刘佳子, 宋立斌. 高温硫腐蚀的形成及处理措施[J]. 中国高新技术企业, 2016(28): 57-58.
LIU Jiazi, SONG Libin. The formation and treatment measures of high temperature sulfur corrosion[J]. China High Tech Enterprises, 2016(28): 57-58.
- [19] 张健强, 陶林. 燃煤电站锅炉水冷壁高温硫腐蚀研究[J]. 锅炉制造, 2022(3): 33-36.
ZHANG Jianqiang, TAO Lin. Research of high temperature sulphur corrosion of coal-fired power plant boiler water wall[J]. Boiler Manufacturing, 2022(3): 33-36.
- [20] NIU B, CAI D L, YANG Z H, et al. Anisotropies in structure and properties of hot-press sintered h-BN-MAS composite ceramics: effects of raw h-BN particle size[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2019, 39(2/3): 539-546.
- [21] HAN Y, LI S, ZHU T B, et al. Enhanced toughness and reliability of $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}_w$ composites under oscillatory pressure sintering[J]. Ceramics International, 2018, 44(11): 12169-12173.
- [22] 李飞, 靳鹏, 王旭峰, 等. 高发射率红外辐射节能材料的制备及性能研究[J]. 中国材料进展, 2023, 42(6): 521-524.
LI Fei, JIN Peng, WANG Xufeng, et al. Study on preparation and properties of infrared radiation energy-saving materials with high emissivity[J]. Materials China, 2023, 42(6): 521-524.
- [23] 宁志, 吴志祥. 1 000 MW 超超临界锅炉高温纳米陶瓷涂层改造实践[J]. 上海电力学院学报, 2018, 34(4): 395-400.
NING Zhi, WU Zhixiang. Practice of the high temperature nano ceramic coating retrofit in 1 000 MW ultra supercritical boiler[J]. Journal of Shanghai University of Electric Power, 2018, 34(4): 395-400.
- [24] 王慧青, 孟勇, 龚志伟. 炉内喷涂高温纳米陶瓷材料涂层对锅炉性能的影响研究[J]. 锅炉技术, 2017, 48(2): 58-61.
WANG Huiqing, MENG Yong, GONG Zhiwei. The impact research of boiler performance on spraying high temperature nanoceramic material coating in furnace[J]. Boiler Technology, 2017, 48(2): 58-61.
- [25] 王秋锋. 浅谈锅炉水冷壁高温腐蚀的形成因素及治理对策[J]. 特种设备安全技术, 2023(4): 14-15.
WANG Qiufeng. Discussion on the formation factors treatment countermeasures of high temperature corrosion of boiler water wall[J]. Safety Technology of Special Equipment, 2023(4): 14-15.
- [26] 张月星. 基于表面调控的石墨/聚合物热界面材料传热特性研究[D]. 桂林: 桂林电子科技大学, 2022: 1.
ZHANG Yuexing. Study on heat transfer characteristics of graphite/polymer thermal interface materials based on surface modulation[D]. Guilin: Guilin University of Electronic Technology, 2022: 1.
- [27] 寇天翔. 石墨类型对镍基自润滑材料性能的影响分析[J]. 冶金与材料, 2021, 41(4): 185-186.
KOU Tianxiang. Analysis of the effect of graphite type on the properties of nickel-based self-lubricating materials[J]. Metallurgy and Materials, 2021, 41(4): 185-186.

(责任编辑 刘永强)