

Study on the Effect of Si-Al Additive on Corrosion Related to Ash Deposition to Heating Surface in Biomass-Fired Boiler

Yungang Li, Yongzheng Wang*, Yu Sun

School of Energy and Power Engineering, Shandong University, Jinan Shandong
Email: lyguy021079@163.com, *sddxwyz@163.com

Received: Apr. 1st, 2020; accepted: Apr. 17th, 2020; published: Apr. 24th, 2020

Abstract

This paper mainly discusses the effects and reaction mechanism of Al and Si additives on corrosion related to ash deposition to heating surface in biomass-fired boiler, analyzes the main factors affecting the effect of additives, and discusses the best proportion of Si and Al in additives. The results show that Al and Si in additives react with alkali metal and chlorine in combustion to produce compounds with high melting point, reduce the content of corrosive components in ash, and inhibit the corrosion during biomass combustion. When the Si/Al in the additive is 1, or the Ca:A1:Si molar ratio is 1:2:1, the additive has the best effect.

Keywords

Biomass Combustion, Boiler Heating Surface, Additive, Deposition, Corrosion

硅铝添加剂对生物质锅炉受热面积灰腐蚀抑制作用探讨

李云罡, 王永征*, 孙宇

山东大学能源与动力工程学院, 山东 济南
Email: lyguy021079@163.com, *sddxwyz@163.com

收稿日期: 2020年4月1日; 录用日期: 2020年4月17日; 发布日期: 2020年4月24日

摘要

本文研究了含硅、铝添加剂对生物质锅炉受热面积灰腐蚀的影响及其机理, 分析了影响添加剂作用效果的

*通讯作者。

主要因素,并探讨了含硅、铝添加剂中Si和Al的最佳比例。研究表明,添加剂中的Al、Si在燃烧中与碱金属元素和氯元素发生化学反应,生成高熔点的化合物,减少了灰中腐蚀成分的含量,从而抑制了生物质的积灰和腐蚀;当添加剂中Si/Al为1,或者Ca:Al:Si的摩尔比为1:2:1时,添加剂对腐蚀的抑制效果最佳。

关键词

生物质燃烧, 锅炉受热面, 添加剂, 积灰, 腐蚀

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着化石能源的日益短缺和人类对环境污染问题认识的不断提高,生物质作为一种可再生能源,在可持续发展中有着更加突出的位置。我国的生物质资源十分丰富,尤其是农作物秸秆,统计结果显示,2015年我国农作物秸秆资源量为10.4亿t,能够收集利用的可达9.0亿t,这些秸秆资源迫切需要被能源化利用[1]。

秸秆与煤等矿物质燃料在成份上有着显著的不同,钠、钾等碱金属元素和氯元素含量高,其中碱金属含量达1%以上,氯含量达0.2%~0.3%,而且干燥基挥发分高(约60%~80%),灰分和热值低,元素组成中高氧低硫,体积能量密度低[2]。由于钠、钾等元素性质比较活跃,在高温环境下极易生成KCl、NaCl和HCl等物质,在生物质锅炉中,碱金属氯化物会凝结和沉积在管壁温度约350℃的炉膛水冷壁管壁上,与管壁表层的氧化膜(Fe₂O₃层)发生氧化还原反应,从而导致锅炉受热面的积灰、结渣和腐蚀等问题。生物质在燃烧过程中形成的绝大多数碱金属盐不会被烟气带走,而是形成灰,沉积在锅炉受热面上[3]。这些碱金属盐本身的熔点较低,并且当多种碱金属盐(K₂SO₄、K₂CO₃、KCl、Na₂SO₄等)与碱土金属盐(CaSO₄、MgSO₄等)共存时,将形成熔点更低的共晶体,加剧受热面的积灰和腐蚀[4]。

影响锅炉受热面积灰腐蚀的因素有很多,最主要的是Cl元素和碱金属元素的含量,生物质燃烧时,Cl释放到气相会加速受热面的腐蚀,腐蚀速率与积灰的化学组成有关,其它碱金属化合物如K₂CO₃也会引起腐蚀,生物质中的S可以对腐蚀起到抑制作用,另外腐蚀性物质的反应特性与温度有很大关系,因此烟气和受热面温度对腐蚀也有影响[5]。目前主要通过以下措施来抑制生物质锅炉受热面的积灰腐蚀:水洗或酸洗燃料、生物质与煤混烧、喷涂耐腐蚀材料和加入添加剂[6]。其中,在燃料中加入添加剂既避免引入新的污染源,又容易在实际燃烧中操作,是一种行之有效的方法,受到了国内外学者的关注。

国内外研究的添加剂大多是以Al和Si两种元素为主要组成,本文拟对含硅、铝添加剂对抑制生物质锅炉受热面积灰腐蚀的作用机理、作用效果进行分析探讨,并考察添加剂中Al和Si两种元素的最佳比例,为抑制生物质锅炉运行过程中受热面积灰、结渣和腐蚀提供理论依据和应用指导。

2. 含Al/Si添加剂的作用机理

含Al或Si的添加剂对生物质锅炉受热面的腐蚀有着明显的抑制效果。段菁春[7]指出在生物质燃料中加入含Al添加剂,如高岭土、煤渣、活性矾土和硅藻土等,可以提高燃料底灰的软化温度。Aho等[8]将一种高Al含量的生物质和一种高Si含量的生物质均匀混合,在循环流化床中进行燃烧试验,发现可以明显减轻床料结块和聚团问题,延长流化床的运行时间。Steenari等[6]将添加剂Al₂O₃和CaCO₃加入

流化床床料中，并进行燃烧试验，结果发现受热面上沉积现象减轻，并且沉积物中 KCl 的含量减少，从而使换热面的腐蚀程度降低。

生物质燃料添加剂的作用方式主要是通过与灰中 KCl 和 NaCl 等碱金属氯化物反应，生成高熔点的化合物，从而提高生物质灰的熔点，改善积灰的熔融特性，同时降低灰中 Cl 和碱金属元素的含量，抑制积灰和腐蚀。图 1 为添加剂作用原理。

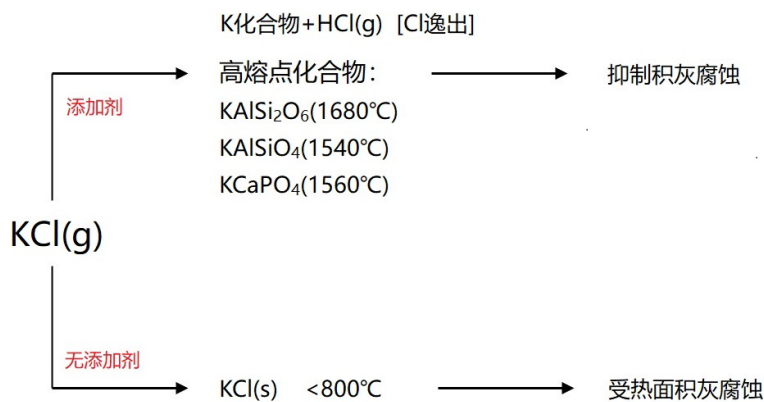


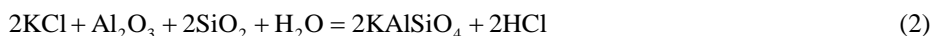
Figure 1. Action principle of additive
图 1. 添加剂作用原理

2.1. 含 Al 添加剂的作用机理

生物质燃烧过程中在受热面形成的积灰主要成分是碱金属化合物 KCl、K₂SO₄ 等，含 Al 添加剂发挥作用的途径就是利用 Al 与生物质灰中的碱金属化合物发生化学反应，从而将低熔点的碱金属化合物转变为高熔点的硅铝酸盐，改善底灰的熔融特性，达到减轻生物质积灰和腐蚀的目的。

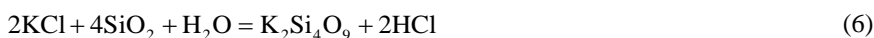
余滔[9]研究了 Al₂O₃ 作为添加剂对生物质积灰和腐蚀的影响，在玉米秸秆灰中添加 3% Al₂O₃ 和 9% Al₂O₃，实验发现沉积灰中 K 的含量分别下降了 5.98% 和 7.88%，灰中 Cl 的含量也呈现下降趋势。这表明添加 Al₂O₃ 可以降低灰中碱金属元素和 Cl 元素的含量，但减少效果和加入的 Al₂O₃ 的量并不是成比例的，而是随着 Al₂O₃ 的进一步添加，其对碱金属的减少效果越来越差。

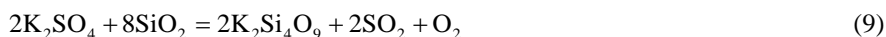
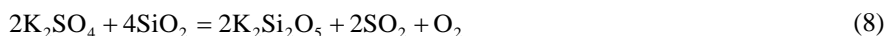
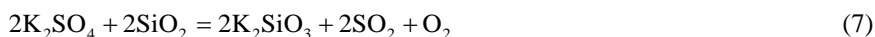
在生物质中加入 Al₂O₃ 后，秸秆中的 Si、Al 元素和碱金属以化合物形式结合并沉积于沉积灰中，形成的化合物主要是碱金属硅铝酸盐是 KAlSi₂O₆(白榴石)和 KAlSiO₄(六方钾霞石)，二者的熔点都比较高，分别为 1680°C 和 1540°C，反应方程式如下所示[10]:



2.2. 含 Si 添加剂的作用机理

生物质本身含有一定的 Si，含 Si 添加剂加入到生物质燃料中后，主要是通过灰中的碱金属氯化物及碱金属硫酸盐发生反应，降低灰中 KCl 的含量来发挥效果，其反应方程式[11] [12]如下所示:





由反应方程式可以看出, 添加 SiO_2 可以减少沉积灰中的 Cl 含量, 但是生成的 $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ 是低熔点共晶体, 会进一步降低灰的熔点, 加剧结渣[13]。余滔[9]在玉米秸秆沉积灰中加入 SiO_2 进行实验并与纯玉米秸秆灰进行比较, 发现灰中 Cl 的含量降低, K 的含量有所增加, 这说明添加剂 SiO_2 的加入不能降低灰中碱金属元素的含量。

添加剂 SiO_2 的加入一定程度上减少了气相中 KCl 的浓度, 降低沉积灰中 KCl 的含量, 但 Si 和 K 会结合生成低熔点的共晶体化合物, 从而降低飞灰的熔点, 同时增大了 HCl 的浓度, 不利于积灰和腐蚀问题的解决。

2.3. 影响含硅、铝添加剂抑制作用的因素

2.3.1. Al/Si 含量的影响

加入生物质中的 Al 的量不同, 燃烧中发生的反应及沉积灰中形成的化合物也不同。加入 1% Al_2O_3 时硅铝酸钾化合物主要是 KAlSi_2O_6 , 还有少量 KAlSiO_4 ; 当加入 1.5% Al_2O_3 后, KAlSiO_4 大量增加, KAlSi_2O_6 含量减少, KAlSiO_4 的熔点稍低, 会导致沉积灰的熔点略有降低; 当加入 3% Al_2O_3 后, 在反应温度 $700^\circ\text{C}\sim 1000^\circ\text{C}$ 内 KAlSiO_4 含量进一步增加, KAlSi_2O_6 进一步减少, 同时有 Al_2O_3 出现[11]。这是由于随着 Al 元素的增加更多气相中的 K 和全部硅酸钾化合物中的 K 被转化为硅铝酸钾化合物, 且生物质中的 Si 一定, 在反应温度大于 600°C 后, KAlSi_2O_6 会与继续加入的 Al 发生反应, 反应方程式为



添加剂中 Si 含量对生物质燃烧形成的灰中 Cl 和 K 含量的影响和 Al 相似, Si 的含量越高, 灰中 KCl 的含量越低, 同时烟气中 HCl 的含量越高。但在固定温度下, 能与生物质中的 K 发生反应的 Si 的量存在最大值, 当 Si 含量达到最大值后, 即使继续提高 Si 的含量, 也不会再固定灰中的 K , 温度越高, 能反应的 Si 的最大值越高且 Si 和 K 更易反应[14]。

刘兵[15]研究了在秸秆中添加不同量的添加剂 SiO_2 后, 灰样熔融程度随 SiO_2 掺入比例的变化情况, 发现随着 Si 含量的提高, 添加剂对结渣腐蚀的抑制效果有所提升但并不理想, 并且在 SiO_2 达到一定含量之后, 结渣腐蚀程度不再变化。从整体趋势来看, 添加剂 SiO_2 抑制腐蚀的效果明显低于 Al_2O_3 。

2.3.2. 反应温度的影响

反应温度是影响添加剂对腐蚀抑制效果的重要因素。余滔[9]研究了反应温度分别为 800°C 、 900°C 和 1000°C 时, 析出的气态 KCl 和 HCl 随 Al 的量增加的趋势, 实验显示: 相同 Al 含量下 1000°C 燃烧产生的 $\text{KCl}(\text{g})$ 最多, 900°C 次之, 800°C 最少。由于 Al 和生物质中的 Cl 和 Si 会发生反应生成硅铝酸盐, 温度一定时, 随着 Al 含量的增加, $\text{KCl}(\text{g})$ 含量下降, 但下降到一定程度后不再减少, 其主要原因是生物质中 Si 的含量有限, 当所有的 Si 与 Al 和 Cl 反应后, 剩余的 Al 不能继续和 Cl 发生反应, 即生物质中 Al 的添加存在一定限度。而不同反应温度对应的 Al 的限度不同, 反应温度越高, Al 与 Si 和 Cl 的反应速度越快, 消耗生物质中全部的 Si 所需要的 Al 越少, Al 作为添加剂的效果也越好。

2.3.3. 生物质种类的影响

不同的生物质使用添加剂时抑制腐蚀的作用效果也存在差异。刘兵[15]研究了不同秸秆添加不同量的添加剂 Al_2O_3 后的情况对比, 得到了 Al_2O_3 对稻秆、麦秆和玉米秆三种秸秆灰熔点的影响规律。随着 Al_2O_3

添加比例的增大, 三种秸秆的灰熔点都不同程度的增大, 都能起到抑制结渣腐蚀的作用; 添加剂 Al_2O_3 对稻秆和麦秆的灰熔点的影响变动幅度较大, 对玉米秸秆影响幅度较小; 稻秆中加入 Al_2O_3 , 当 Al 和 K 的摩尔比 $n(\text{Al})/n(\text{K}) = 4.5$ 时, 灰熔点最高, 但是结渣现象还比较严重, 抑制结渣腐蚀效果不理想; 麦秆中加入 Al_2O_3 , 灰熔点随添加比例变化, 其变动幅度最大, 最后趋于稳定, 抑制结渣腐蚀的效果相对稻秆来说比较明显; 玉米秸秆中加入 Al_2O_3 , 灰熔点随 Al_2O_3 的添加比例不同变化幅度不大, 主要是因为玉米秆本身的烧结程度较轻。

3. 硅铝添加剂

由以上分析可以看出, Al_2O_3 和 SiO_2 单独作为添加剂存在一定的缺陷: SiO_2 虽然可以降低灰中的 Cl 含量, 但同时会降低灰的熔点; 而 Al_2O_3 虽然在降低灰的沉积和减轻腐蚀方面效果显著, 但 Al 化合物添加剂的制备工艺复杂, 经济性差。两种添加剂在实际的应用中都有局限性, 目前国内外的生物质电厂及研究机构中使用的添加剂大多是同时包含 Al 和 Si 这两种元素的硅铝添加剂, 主要有高岭土、造纸污泥、埃洛石、粉煤灰和硅藻土等。表 1 为几种添加剂在生物质燃烧过程中发生的化学反应[11] [16] [17]。

Table 1. Reactions of Si-Al additives in combustion

表 1. 硅铝添加剂在燃烧过程中的反应

添加剂种类	反应方程式	序号
高岭土	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{KCl} \rightarrow 2\text{KAlSiO}_4 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{HCl}$	(11)
	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{KCl} + 2\text{SiO}_2 \rightarrow 2\text{KAlSi}_2\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{HCl}$	(12)
造纸污泥	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + 2\text{KCl} \rightarrow 2\text{KAlSiO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$	(13)
	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{KAlSiO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$	(14)
埃洛石	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + 2\text{KCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{KAlSiO}_4 + 2\text{HCl}$	(15)
	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{KCl} + 2\text{SiO}_2 \rightarrow 2\text{KAlSi}_2\text{O}_6 + 2\text{HCl}$	(16)
粉煤灰	$2\text{KCl} + \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{KAlSiO}_4 + 2\text{HCl}$	(17)
	$2\text{NaCl} + \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaAlSiO}_4 + 2\text{HCl}$	(18)
	$2\text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{SiO}_2 \rightarrow 4\text{KAlSiO}_4 + 2\text{SO}_2 + 2\text{O}_2$	(19)
	$2\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{SiO}_2 \rightarrow 4\text{NaAlSiO}_4 + 2\text{SO}_2 + 2\text{O}_2$	(20)
硅藻土	$2\text{KCl} + 1/2\text{O}_2 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 + \text{Cl}_2$	(21)
	$2\text{KCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 + 2\text{HCl}$	(22)
	$2\text{KCl} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{SiO}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{O}_2 \cdot \text{SiO}_2 + 2\text{HCl}$	(23)
	$2\text{KCl} + \text{H}_2\text{O} + 3\text{SiO}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 + 2\text{HCl}$	(24)

3.1. 高岭土

高岭土是一种常见且广泛应用于工业中的粘土矿物, 其晶体化学式为 $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 其理论化学组成为 46.54% 的 SiO_2 , 39.5% 的 Al_2O_3 , 13.96% 的 H_2O 。Llorente 等[18]分别将高岭土, 石灰石, 白云石, 氧化铝和二氧化硅作为添加剂进行了实验, 结果发现高岭土抑制腐蚀的效果远远好过氧化铝和二氧化硅。

马孝琴, 骆仲泱等[19]对以高岭土为添加剂的秸秆燃烧沉积物进行了分析, 发现沉积物颗粒呈球形, 直径约 5~30 μm , 球形颗粒之间被黏结物黏在一起, 沉积物颗粒与纯秸秆燃烧生成的沉积物颗粒形状相似, 只是小球的直径与黏接物的粒度都相对较小, 局部生成的黏接物比纯秸秆燃烧生成的还多, 因此高岭土做添加剂并不能减少黏接物。高岭土作为添加剂时燃烧生成的灰粒表面硅、铝和钾的摩尔分数相当,

高岭土与钾的反应基本上是按照 $K/Si = K/Al = 1$ (摩尔比)的比例进行,生成物中大部分为高熔点硅铝酸盐 $KAlSiO_4$ (熔点 1540°C), 另外还有少量钾是以 K_2SO_4 形式存在[20]。

3.2. 造纸污泥

Matúš 等[21]探究了造纸污泥作为生物质燃料添加剂的可能性,造纸污泥中含有高含量的方解石和高岭土,成分组成为 56.4%的灰分, 27.7%的 CaO , 3.2%的 Al_2O_3 , 4.7%的 SiO_2 , 能够提高生物质灰的熔点, 同时发现污泥中的纤维素成分还能改善生物质燃料颗粒的物理和机械性能, 当小麦秸秆燃料中加入的造纸污泥添加剂含量在 20%左右时, 基本不会产生烧结和结渣。

3.3. 埃洛石

埃洛石是一种的低硬度的高铝硅酸盐粘土矿物, 化学成分为 45.8%的 SiO_2 , 37.3%的 Al_2O_3 , 0.5%的 Fe_2O_3 以及微量的 CaO 和 MgO , 燃烧温度达到 550°C 以上时会发生相变, 可以与碱金属形成高熔点化合物, 其化学组成与高岭土的化学组成相似。Mroczek 等[22]分别在小麦秸秆、油菜秸秆、油菜和谷物秸秆混合物、向日葵壳颗粒等几种生物质原料中加入埃洛石作为添加剂, 通过检测发现, 反应后的沉积物中 KCl 和 $NaCl$ 的含量减少, 表明埃洛石添加剂可以有效的抑制腐蚀。埃洛石的添加对抑制灰分的烧结和提高软化温度有着积极作用, 这种作用受添加剂粒度的影响, 添加剂粒度越小, 效果越好[23]。

3.4. 粉煤灰

粉煤灰存在于燃煤电厂的烟气中, 是从电厂排放的烟气中捕集下来的细灰。燃煤电厂粉煤灰的主要组成成分为 SiO_2 、 Al_2O_3 、 FeO 、 Fe_2O_3 、 CaO 、 TiO_2 等, 具体化学成分含量因煤的产地、煤的燃烧方式和程度等不同而有所变化, 我国电厂粉煤灰的成分中 SiO_2 约占 43%~56%, Al_2O_3 约占 20%~32%, Fe_2O_3 约占 4%~10%。

Coda 等[24]以冷杉和农业废弃物的混合物作为原料, 加入粉煤灰作为添加剂进行了实验, 发现生成物中不仅含有硅铝酸盐, 还含有铝的氧化物和其它化合物。由于粉煤灰中含有大量的灰, 抑制腐蚀的效果不如单独的 Al 添加剂, 但粉煤灰价格低廉, 来源广泛, 可以作为生物质锅炉的添加剂。

朱文斌[25]研究了 4 种不同粉煤灰作为添加剂对覆盖麦秆灰的 15CrMo 的腐蚀影响规律, 含添加剂的试验组腐蚀增重量与未采用添加剂的对照组对比发现, 腐蚀反应受到不同程度的抑制。粉煤灰中含有较多的二氧化硅和氧化铝, 化学性质比较稳定, 腐蚀性比较小。加入粉煤灰添加剂后, 灰中的碱金属氯化物被粉煤灰捕集, 转化为其他熔点较高或腐蚀性较低的物质, 如硅铝酸盐等。随着碱金属元素被固定, 碱金属氯化物中的氯以 Cl_2 或 HCl 的形式逃逸到空气中, 积灰中残存的 Cl 含量大大减少使腐蚀大大减弱。

4. 添加剂中硅铝比例

Al 和 Si 对于降低生物质灰中 Cl 的含量都具有一定的效果, 高岭土、粉煤灰等硅铝酸盐添加剂加入到燃料中进行燃烧时两种元素共同作用从而抑制生物质灰的腐蚀, 如何控制 Al 和 Si 两种元素的比例, 使添加剂的作用效果达到最大, 是硅铝酸盐添加剂及复合添加剂研究的主要方向。

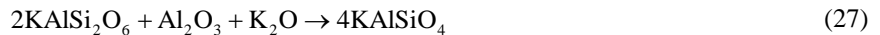
高岭土作为添加剂时, 会在燃烧过程中生成高熔点的 $KAlSiO_4$ 和 $KAlSi_2O_6$ 从而减缓腐蚀。当添加剂中 Si 元素含量较高时, 反应产物会向 $K_2Si_2O_5$ 和 $K_2Si_4O_9$ 转化, 其反应方程式如下所示:



而 $K_2Si_2O_5$ (熔点 1015°C)和 $K_2Si_4O_9$ (熔点 850°C)是低熔点的化合物, 这种共晶体化合物存在于灰中并

不能抑制锅炉受热面的积灰和腐蚀。

当添加剂中 Al 元素含量较高时, KAlSi_2O_6 会转化为 KAlSiO_4 , 其反应方程式如下所示:

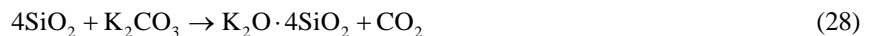


KAlSiO_4 比 KAlSi_2O_6 更稳定, 加入适当的 Al 有助于生成更多高熔点的 KAlSiO_4 , 能够提高灰熔点, 但铝化合物添加剂的制备造价太高, 而加入过多的 Al 对腐蚀的抑制增强并不显著, 且当加入的 Al 超过一定程度时, 并不参与反应。

粉煤灰作为添加剂时, 由于其含有一定的钙镁元素, 当 Si 含量高时发生反应生成 $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$, $\text{MgOCa}_3\text{O}_3\text{Si}_2\text{O}_4$, Ca_2SiO_4 等硅酸盐, 与添加剂中的 Si 和 Al 接触, 会优先于 K 结合生成硅铝酸钙, 从而使与碱金属结合的硅铝元素减少。所以调节添加剂中的硅和铝的比例至关重要。

朱文斌[25]将麦秆灰和粉煤灰按不同比例掺混进行了燃烧实验并对元素占比做了分析, 结果显示随着 Na、K 元素的减少和 Al、Si 元素的增加, 腐蚀逐渐减轻, 但是腐蚀效果并不是受 Al 和 Si 的质量百分数控制, 并非 Al 和 Si 元素的含量越高, 添加剂的效果越好, Na 和 K 的含量也会对其造成影响, 当 $(\text{Al} + \text{Si})/(\text{Na} + \text{K})$ 的摩尔比较大时, 相同的时间内腐蚀增重量减少。且随着硅铝比由 2:1 逐渐逼近到 1:1 时, 硅、铝元素对碱金属的捕集效果越来越强, 与纯麦秆灰相比, 添加二氧化硅和氧化铝作为添加剂后, 受热面的金属腐蚀效果都得到一定的改善, 但铝元素的效果优于硅元素, Si/Al 为 1 左右时, 添加剂的效果最好。

赵青玲, 王梅杰等[26]将 CaO 、 Al_2O_3 和硅藻土按一定比例均匀混合, 制成复合添加剂, 加入到玉米秸秆中进行了实验, 测定灰样的灰熔融性后发现, Ca、Al、Si 的摩尔比为 1:0:2 时灰熔点最低, 当 Ca、Al、Si 的摩尔比为 1:1:1 时灰熔点最高。而后又对每组实验后的灰样进行了元素检测, 结果显示: 灰中 K 的含量随着 Al 所占比例的增大而增大, 随 Si 所占比例的增大而减小, 原因是 Al 会和生物质中的 KCl 及 SiO_2 反应, 生成高熔点的硅铝酸盐, 从而降低腐蚀程度, 而当 SiO_2 的量过高时, 剩余的 SiO_2 和生物质中的 K 反应生成 K_2SiO_3 (熔点 976°C), K_2SiO_3 熔点较低会在受热面上凝结加重腐蚀, 其反应方程式为:



同时还发现灰中 K 的含量随着 Ca 所占比例的增大而减小, 这是由于 Ca 和 K 相比更容易与 Al、Si 发生反应, 降低了添加剂的固钾能力。

5. 结语

本文主要探讨了含硅、铝添加剂对生物质锅炉受热面积灰腐蚀的影响及其作用机理, 分析了影响作用效果的因素, 并对有关硅铝添加剂中的最佳硅铝比进行了分析探讨, 得到如下结论:

1) 添加剂加入到生物质燃料中, 通过与碱金属元素和氯元素发生化学反应, 生成高熔点的化合物, 提高灰的熔点, 同时减少灰中碱金属元素和氯元素的量, 从而抑制生物质锅炉受热面的结渣和腐蚀。

2) 添加剂的比例、反应温度以及生物质种类都会影响添加剂的作用效果。一般来说, 添加剂比例越大、温度越高, 抑制腐蚀的效果越好; 添加剂对稻秆和麦秆燃烧导致的腐蚀有明显抑制效果, 而对玉米秸秆燃烧导致的腐蚀抑制效果较差。实际应用中常采用一些同时包含硅、铝的添加剂, 如高岭土、造纸污泥、埃洛石、粉煤灰和硅藻土等。

3) 当添加剂中的硅铝比为 1 时, 抑制腐蚀的效果很好。在添加剂中加入一些含钙的物质, 使 Ca:Al:Si 的摩尔比为 1:2:1 时, 添加剂的作用效果也很好。还可以将现有的几种添加剂以一定比例混合或掺混其它含硅、铝的物质, 但需要结合实际的运行情况, 以便得到合理的掺混比例。

基金项目

感谢山东省自然科学基金项目(ZR2017MEE009)资助。

参考文献

- [1] 石祖梁, 贾涛, 王亚静, 等. 我国农作物秸秆综合利用现状及焚烧碳排放估算[J]. 中国农业资源与区划, 2017, 38(9): 32-37.
- [2] 徐婧. 生物质燃烧过程中碱金属析出的实验研究[D]: [硕士学位论文]. 杭州: 浙江大学, 2006.
- [3] 李政. 生物质锅炉过热器高温腐蚀研究[J]. 广东电力, 2010, 23(7): 31-34.
- [4] Niu, Y., Tan, H. and Hui, S. (2016) Ash-Related Issues during Biomass Combustion: Alkali-Induced Slagging, Silicate Melt-Induced Slagging (Ash Fusion), Agglomeration, Corrosion, Ash Utilization, and Related Countermeasures. *Progress in Energy and Combustion Science*, **52**, 1-61. <https://doi.org/10.1016/j.peccs.2015.09.003>
- [5] 骆仲泐, 陈晨, 余春江. 生物质直燃发电锅炉受热面沉积和高温腐蚀研究进展[J]. 燃烧科学与技术, 2014, 20(3): 189-198.
- [6] Steenari, B.M., Lundberg, A., Pettersson, H., et al. (2009) Investigation of Ash Sintering during Combustion of Agricultural Residues and the Effect of Additives. *Energy & Fuels*, **23**, 5655-5662. <https://doi.org/10.1021/ef900471u>
- [7] 段菁春, 肖军, 王杰林, 庄新国. 生物质与煤共燃研究[J]. 电站系统工程, 2004, 20(1): 1-4.
- [8] Aho, M. and Silvenoinen, J. (2004) Preventing Chlorine Deposition on Heat Transfer Surfaces with Aluminium-Silicon Rich Biomass Residue and Additive. *Fuel*, **83**, 1299-1305. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2004.01.011>
- [9] 余滔. 添加剂对生物质燃烧灰沉积和腐蚀特性的影响规律研究[D]: [硕士学位论文]. 济南: 山东大学, 2013.
- [10] Wang, L., Hustad, J.E., Skreiberg, Ø., et al. (2012) A Critical Review on Additives to Reduce Ash Related Operation Problems in Biomass Combustion Applications. *Energy Procedia*, **20**, 20-29. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2012.03.004>
- [11] 张科. 添加剂对生物质锅炉受热面积灰腐蚀的影响规律研究[D]: [硕士学位论文]. 济南: 山东大学, 2017.
- [12] Shao, Y., Wang, J., Preto, F., et al. (2012) Ash Deposition in Biomass Combustion or Co-Firing for Power/Heat Generation. *Energies*, **5**, 5171-5189. <https://doi.org/10.3390/en5125171>
- [13] 栗秀娟. 生物质混煤燃烧对金属受热面的腐蚀特性研究[D]: [硕士学位论文]. 济南: 山东大学, 2012.
- [14] 杜文智, 牛艳青, 谭厚章, 朱轶铭. 硅和硅铝化合物对生物质结渣影响的机理研究[J]. 可再生能源, 2015, 33(10): 1559-1564.
- [15] 刘兵. 添加剂对生物质(秸秆)燃料燃烧影响的试验研究[D]: [硕士学位论文]. 新乡: 河南科技学院, 2016.
- [16] Boström, D., Grimm, A., Boman, C., et al. (2009) Influence of Kaolin and Calcite Additives on Ash Transformations in Small-Scale Combustion of Oat. *Energy & Fuels*, **23**, 5184-5190. <https://doi.org/10.1021/ef900429f>
- [17] Aho, M. and Ferrer, E. (2005) Importance of Coal Ash Composition in Protecting the Boiler against Chlorine Deposition during Combustion of Chlorine-Rich Biomass. *Fuel*, **84**, 201-212. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2004.08.022>
- [18] Llorente, M.J.F., Arocas, P.D., Nebot, L.G., et al. (2008) The Effect of the Addition of Chemical Materials on the Sintering of Biomass Ash. *Fuel*, **87**, 2651-2658. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.02.019>
- [19] 马孝琴, 骆仲泐, 方梦祥, 余春江, 岑可法. 添加剂对秸秆燃烧过程中碱金属行为的影响[J]. 浙江大学学报(工学版), 2006, 40(4): 599-604.
- [20] 李冬冬, 刘圣勇, 李冲, 王炯, 张舒晴, 鲁杰. 添加剂对小麦秸秆燃烧结渣特性影响的试验研究[J]. 河南农业大学学报, 2017, 51(6): 845-851.
- [21] Matúš, M., Križan, P., Šooš, L., et al. (2018) The Effect of Papermaking Sludge as an Additive to Biomass Pellets on the Final Quality of the Fuel. *Fuel*, **219**, 196-204. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.01.089>
- [22] Mroczek, K., Kalisz, S., Pronobis, M., et al. (2011) The Effect of Halloysite Additive on Operation of Boilers Firing Agricultural Biomass. *Fuel Processing Technology*, **92**, 845-855. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.11.020>
- [23] Tobiasen, L., Skytte, R., Pedersen, L.S., et al. (2007) Deposit Characteristic after Injection of Additives to a Danish Straw-Fired Suspension Boiler. *Fuel Processing Technology*, **88**, 1108-1117. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2007.06.017>
- [24] Coda, B., Aho, M., Berger, R., et al. (2001) Behavior of Chlorine and Enrichment of Risky Elements in Bubbling Fluidized Bed Combustion of Biomass and Waste Assisted by Additives. *Energy & Fuels*, **15**, 680-690. <https://doi.org/10.1021/ef000213+>
- [25] 朱文斌. 生物质锅炉过热器受热面金属积灰腐蚀特性研究[D]: [硕士学位论文]. 济南: 山东大学, 2018.
- [26] 赵青玲, 王梅杰, 赵建松, 张百良, 赵廷林. 基于复合添加剂的生物质成型燃料的灰分特性[J]. 太阳能学报, 2017, 38(4): 906-912.