

生物质富氧燃烧模式下 KCl 熔盐腐蚀特性研究

巴特德力格¹, 张嘉烨², 王永兵¹, 李 鹏¹, 王 昭³, 王学斌², 谭厚章²

(1. 新疆特种设备检验研究院, 新疆 乌鲁木齐 830000; 2. 西安交通大学 能源与动力工程学院, 陕西 西安 710049;

3. 西安热工研究院有限公司, 陕西 西安 710054)

摘 要: 生物质直燃和富氧燃烧技术耦合使 CO₂ 负排放成为可能。但与常规的化石燃料相比, 生物质中含有大量的碱金属化合物, 可能加剧锅炉受热面的腐蚀风险, 为锅炉运行带来安全隐患。KCl 是生物质灰的重要组成部分之一, 研究 KCl 熔盐对受热面的腐蚀规律具有重要意义。在模拟烟气高温腐蚀试验系统上进行 KCl 的熔盐腐蚀试验研究。选用 2 种过热器、再热器材料 (TP347H、HR3C) 制片, 采用新型的镀盐系统模拟碱金属在管壁上的冷凝过程, 进而在不同模拟烟气环境下开展腐蚀增重试验, 最终对腐蚀试片进行微观形貌及产物成分分析。结果发现, 熔盐腐蚀和气氛腐蚀的增重曲线整体随时间呈抛物线变化; 相同腐蚀温度条件下, 过热器、再热器表面沉积 KCl 时, 腐蚀速率比气氛腐蚀显著提高; 温度升高能显著加剧材料腐蚀, 与 450 °C 相比, 2 种材料在 650 °C 下的平均腐蚀速率提高 16 倍以上; 与常规空气燃烧模式相比, 富氧燃烧模式下, CO₂ 能促使 Cr 元素向金属表面迁移, 进而对金属表面起保护作用, 减轻富氧燃烧模式下的腐蚀程度; 高湿烟气环境下, 水蒸气能一定程度上抑制 2 种管材的熔盐腐蚀过程; 与 TP347H 相比, Cr、Ni 含量较高的 HR3C 耐熔盐腐蚀性能更强。

关键词: 生物质; 富氧燃烧; KCl 沉积; 熔盐腐蚀

中图分类号: X511

文献标志码: A

文章编号: 1006-6772(2021)03-0204-07

Study on the corrosion characteristics of KCl molten salt in biomass oxygen-enriched combustion mode

BATE Delige¹, ZHANG Jiaye², WANG Yongbing¹, LI Peng¹, WANG Zhao³, WANG Xuebin², TAN Houzhang²

(1. Xinjiang Uygur Autonomous Region Special Equipment Inspection and Research Institute, Urumqi 830000, China;

2. School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

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

Abstract: The coupling of oxy-biomass combustion and oxygen-enriched combustion technology makes it possible to realize CO₂ negative emissions. However, compared with conventional fossil fuels, biomass contains a large number of alkali metal compounds, which may aggravate the hot corrosion of the heating surfaces in combusting process, and bring great potential danger to boiler operation. As one of the key compounds in biomass ash, it is of great significance to study the corrosion behavior of KCl molten salt on heating surface. In this paper, the molten salt corrosion test of KCl was studied in the simulated flue gas high temperature corrosion test system. Two kinds of superheater and reheater materials (TP347H, HR3C) were studied in different gas environment. Meanwhile, a new salt plating system was used to simulate the condensation process of alkali metal on the tube wall. Then, the corrosion weight gain test was carried out in different simulated flue gas environment. Finally, the corrosion product on the microstructure and composition analysis were further studied. The results show that the weight curves of molten salt corrosion and atmospheric corrosion follow parabola law with time. When KCl is deposited on the surface of superheater and reheater under the same corrosion temperature, the corrosion rate is significantly higher than that of atmospheric corrosion. The increase of temperature can significantly aggravate the corrosion of the materials mentioned above. Compared with 450 °C, the average corrosion rate of the two materials at 650 °C is increased by more than 16 times. Compared with the conventional

收稿日期: 2020-01-09; 责任编辑: 张晓宁 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.20010901

基金项目: 新疆维吾尔自治区自然科学基金面上资助项目 (2017D01A69); 新疆维吾尔自治区自然科学基金青年项目 (2017D01B41)

作者简介: 巴特德力格 (1980—), 男, 新疆乌鲁木齐人, 高级工程师, 主要从事特种设备的检验检测。通讯作者: 王学斌, 教授。E-mail: Wxb005@mail.xjtu.edu.cn

引用格式: 巴特德力格, 张嘉烨, 王永兵, 等. 生物质富氧燃烧模式下 KCl 熔盐腐蚀特性研究 [J]. 洁净煤技术, 2021, 27(3): 204-210.

BATE Delige, ZHANG Jiaye, WANG Yongbing, et al. Study on the corrosion characteristics of KCl molten salt in biomass oxygen-enriched combustion mode [J]. Clean Coal Technology, 2021, 27(3): 204-210.



移动阅读

air combustion mode, CO₂ can promote the migration of Cr element to the metal surface under the oxygen enriched combustion mode, thus protecting the metal surface and reducing the corrosion degree under the oxygen enriched combustion mode. The high concentration of moisture can slightly inhibit the hot corrosion. Compared with TP347H, HR3C is more resistant to molten salt corrosion because of high Cr and Ni content.

Key words: biomass; oxygen-enriched combustion; KCl deposition; molten salt corrosion

0 引 言

生物质分布广泛、易于获得,是未来最具开发潜力的可再生能源之一^[1-3]。其中,生物质直燃发电是重要的利用方式。但生物质中 Si、K、Na、Cl、S 等元素含量丰富,特别是 K 含量甚至是煤的 50 倍,使燃烧生物质和燃烧煤条件下的锅炉高温腐蚀特性差异显著^[4-5]。碱金属化合物,特别是熔点较低的 KCl,在一定温度下释放并冷凝到金属壁面,同时与 H₂O、SO₂、O₂ 等气相组分耦合,导致管壁的高温腐蚀速率提高,这也是过热器蒸气需要控制在 540 ℃ 以下的重要原因^[6]。Johansen 等^[7]在 500~1 150 ℃ 下对玉米秆进行热解和燃烧试验,并研究灰中元素的迁徙特性,发现 K 和 Cl 元素的释放具有密切的同步关系。文献[8-9]分析了熔盐腐蚀的作用机理,指出 KCl 能破坏金属表面的保护氧化层,进而加剧金属表面的腐蚀。Pettersson 等^[8]采用 304 不锈钢,在 O₂-H₂O 气氛下开展了 KCl 熔盐腐蚀试验,发现水蒸气对熔盐腐蚀起抑制作用。Nielsen 和 Kassman 等^[4,10]进一步指出,沉积在受热面的 KCl 在 SO₂ 等气氛下硫酸化,在一定程度上抑制管壁的腐蚀速率。

富氧燃烧方式使电厂 CO₂ 零排放成为可能,富氧燃烧模式下的生物质直燃发电可实现 CO₂ 负排放,应用前景广阔^[11]。但富氧燃烧条件下的烟气再循环使腐蚀性气体或沉积物在炉内进一步富集,可

能造成更严重的炉内腐蚀。Bordenet^[12]认为,与常规燃烧方式相比,富氧燃烧方式烟气环境的剧烈变化会导致灰沉积化学发生变化,高浓度 CO₂ 会促进腐蚀性较强的碳酸盐生成,从而加剧腐蚀。而 Peneru 等^[13]采用燃煤飞灰研究了富氧燃烧模式下 Alloy 310 与 Alloy 314 两种材料的熔盐腐蚀问题,结果发现空气燃烧模式下的腐蚀速率更快。Holcomb 等^[14]研究发现,TP347H 在空气燃烧模式下的腐蚀速率比富氧燃烧模式下更快,而 T91 则表现出相反规律。可见,目前关于富氧燃烧模式下气相腐蚀,尤其是熔盐腐蚀的研究相对较少,且针对材料在富氧燃烧模式下的腐蚀规律还存在一定分歧。因此,亟需对富氧燃烧模式下过热器和再热器材料的熔盐腐蚀特性和机理开展深入研究。

本文采用的过热器、再热器材料分别为 TP347H 和 HR3C,选取 KCl 作为镀盐材料,在不同镀盐量、腐蚀温度、腐蚀气氛等条件下进行高温腐蚀试验,以期获得影响材料腐蚀特性的一般规律。

1 试 验

1.1 腐蚀材料与镀盐方法

选用 HR3C 和 TP347H 两种管材,其元素组成见表 1^[15-16]。采用线切割工艺,从实际的过热器、再热器管上截取 10 mm×10 mm×3 mm 的试片,经抛光放入丙酮溶液超声清洗 1 h 后,烘干,备用。

表 1 合金材料的元素组成^[15-16]

Table 1 Elemental composition of alloy materials^[15-16]

材料	含量/%								
	C	Mn	Si	Cr	S	Ni	P	Nb	N
TP347H	0.04~0.10	≤2.0	≤0.75	17~20	≤0.03	9~11	≤0.04	0.6~0.8	—
HR3C	0.04~0.10	≤2.0	≤1.00	24~26	≤0.03	19~22	≤0.045	0.02~0.60	0.15~0.35

现有的镀盐预处理方法主要有涂抹法、喷雾法、浸盐法^[17-19],但其很难在试片表面形成均匀的盐层。实际的盐沉积过程,主要是挥发后的盐蒸气在合金表面冷凝形成均匀盐层。因此,为了更好地模拟炉内实际的盐沉积过程,本文设计了镀盐预处理系统(图 1(a))。将放入 KCl 粉末的刚玉方舟置于水平管式炉 800 ℃ 恒温区内,在 N₂ 携带气的吹扫下,KCl 蒸气被携带至低温区域(300 ℃),形成以亚

微米 KCl 细颗粒物为主体的气溶胶,在试片表面凝结并形成均匀的盐层。为实现上述过程,本文设计了一套夹具(图 1(b)),用以固定金属试片。

1.2 高温腐蚀试验系统

管式炉高温腐蚀试验系统如图 2 所示。该系统包括配气、高温炉、尾气吸收 3 部分。配气部分的模拟烟气总流量设定为 500 mL/min,采用 N₂ 和 CO₂ 作为平衡气,分别模拟常规燃烧和富氧燃烧烟气环境;

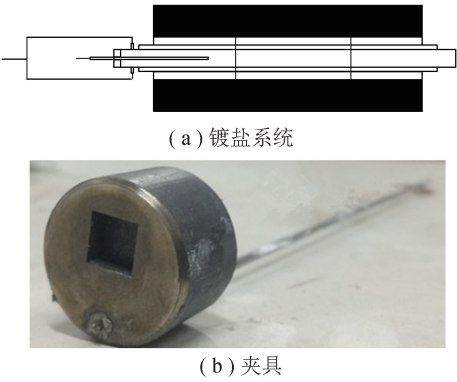


图 1 镀盐系统

Fig.1 Salt vapor deposition system

高纯标气经过混气罐混合后送入炉管,以保证混合均匀;去离子水经电炉加热后形成的水蒸气被平衡气携带,经过加热带缠绕的保温管路进入炉管。监测热电偶用于检定炉内恒温区实际温度,腐蚀试片置于石英板上,位于长度为 5 cm 的恒温区。高温炉管采用 99 刚玉材质,内径 40 mm,管长 1 000 mm。系统尾气采用化学吸收法净化处理后排出室外。

表 2 腐蚀试验工况

Table 2 Experiment conditions for corrosion tests

样品	温度/℃	气体含量/%				KCl 沉积量/(mg·cm ⁻²)
		SO ₂	O ₂	H ₂ O	平衡气 ^b	
TP347H	550	0.2	2	20	CO ₂	0 ^a
	550	0.2	2	0	N ₂	0.5
	450	0.2	2	20	CO ₂	0.5
	550	0.2	2	20	CO ₂	0.5
	650	0.2	2	20	CO ₂	0.5
	550	0.2	2	0	CO ₂	0.5
HR3C	550	0.2	2	20	CO ₂	0 ^a
	550	0.2	2	0	N ₂	0.5
	450	0.2	2	20	CO ₂	0.5
	550	0.2	2	20	CO ₂	0.5
	650	0.2	2	20	CO ₂	0.5
	550	0.2	2	0	CO ₂	0.5

注:a 表示非熔盐腐蚀工况;b 表示平衡气为 N₂ 和 CO₂,分别代表传统和富氧燃烧烟气工况。

1.3 静态氧化试验法

本文采用称重法,根据腐蚀前后试片的氧化增重研究水冷壁材料的高温腐蚀特性。首先用电子分析天平(Sartorius,0.001 mg)称重试片,记录质量及尺寸。经一段时间腐蚀后取出试片,待冷却至室温后进行称重,记录同种工况下 3 个同种材料试片增重的平均值。单位面积增重 y (mg/cm²) 和平均腐蚀速率 v (mg/(cm²·h)) 的计算公式为

$$y = (W_2 - W_1) / A, \tag{1}$$

$$v = y / t, \tag{2}$$

式中, W_2 为腐蚀后试片质量,mg; W_1 为腐蚀前试片质量,mg; A 为试片表面积,cm²; t 为腐蚀时间,h。

1.4 材料表征方法

腐蚀试片形貌及成分通过扫描电镜和能谱(JOEL JSM-6390A)以及 X 射线衍射进行表征。腐蚀试片用环氧树脂镶嵌后,用砂纸打磨镶嵌样品的

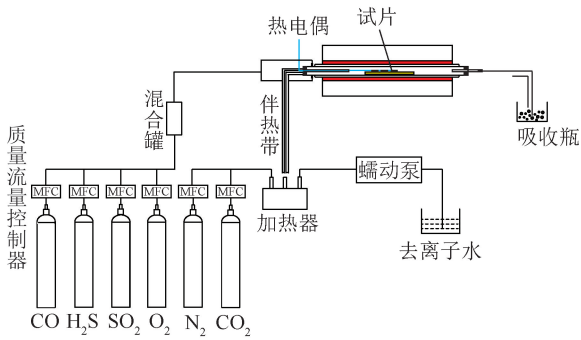


图 2 管式炉熔盐腐蚀试验系统

Fig.2 Schematic of molten salt corrosion experimental system for tubular furnace

熔盐腐蚀试验中,以 TP347H、HR3C 镀盐试片作为待腐蚀样品,每个试片的镀盐量为 0.5 mg/cm²。常规燃烧方式下炉膛中 SO₂ 浓度在 0.03%~0.08%,而烟气再循环的累积富集效应会导致 SO₂ 浓度提高 3~4 倍^[20],使用高硫煤时 SO₂ 浓度更高,故选定 0.2% SO₂ 开展试验。研究富氧燃烧气氛下的高温腐蚀,并与空气燃烧环境对比,以及高湿烟气环境对合金材料高温腐蚀的影响,试验工况见表 2。

横截面,经抛光机抛光,在场发射扫描电镜下观察腐蚀层微观形貌,并结合能谱分析元素组成;利用 X 射线衍射仪对腐蚀层粉末状成分进行分析。

2 结果与分析

2.1 盐沉积预处理

腐蚀试验开始前,首先对镀盐过程进行标定,保证每个待腐蚀样表面的镀盐量相等。图 3 为 KCl 在金属表面的沉积速率及沉积量随时间的变化。可见,在镀盐过程前期 1 h 内,盐沉积速率较高,沉积速率随时间的延长逐渐减小;1 h 后,镀盐速率达到稳定,镀盐量呈线性增长趋势。2.5 h 后,样品表面镀盐预处理完成,表面的镀盐量达 $0.5 \text{ mg}/\text{cm}^2$ 。

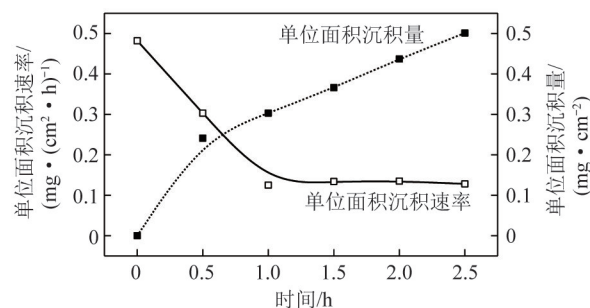


图 3 氯化钾在试片表面沉积随时间的变化规律

Fig.3 Change law of KCl deposition on the surface of specimen with time

2.2 熔盐腐蚀动力学

2.2.1 熔盐腐蚀和气氛腐蚀比较

图 4 为富氧燃烧烟气环境下,气氛腐蚀与 KCl 的熔盐腐蚀情况。可见,各腐蚀增重曲线均呈抛物线规律。550 °C 下,未镀盐样品 TP347H 的抛物线速率常数 $a = 0.040$, $v = 0.0135 \text{ mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$, HR3C 的 $a = 0.035$, $v = 0.0116 \text{ mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$;镀盐样品 TP347H 的 a 升至 0.220, v 为原来的 5.32 倍,而 HR3C 的 a 升至 0.19, v 为原来的 5.17 倍。可见与气氛腐蚀相比,沉积 KCl 的 2 种材料腐蚀速率急剧增加,熔盐腐蚀更严重。研究表明^[21],富氧燃烧下碱金属盐硫酸化加剧以及高浓度水蒸气的存在能促进合金表面保护性氧化膜破碎,导致 CO_2 向合金内部渗透,发生渗碳现象,C 元素向合金内部迁移形成 Cr_xC_y ,削弱了 Cr 元素向合金表面迁移形成 Cr_2O_3 的保护性氧化膜。但也有研究指出^[22],灰中含有较多 CaO 时,熔融的灰组分中含有较多的硅铝酸钙盐,在合金氧化层外侧形成保护性灰层,腐蚀速率降低。综上,腐蚀速率不仅取决烟气成分,还与合金表面沉积灰组成密切相关。本试验也发现,熔盐腐蚀速率明显更高,推测主要原因为本文使用的 KCl 对

于合金具有强烈的腐蚀作用,KCl 硫酸化过程诱发硫酸盐型腐蚀,使得腐蚀过程加剧。

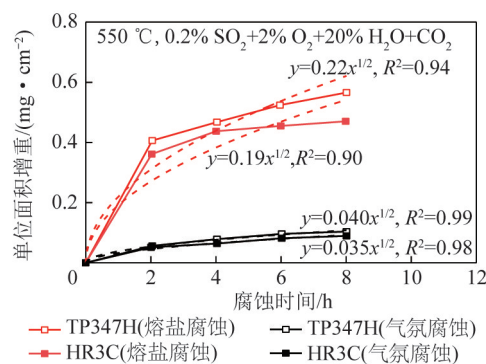


图 4 镀盐条件下 2 种材料的氧化增重曲线

Fig.4 Oxidation mass gain kinetics of two materials at salt plating

2.2.2 温度对熔盐腐蚀特性的影响

为探究温度对于熔盐腐蚀特性的影响,选取 450、550、650 °C 三个温度点进行腐蚀增重试验(图 5)。由图 5 可见,以 550、650 °C 为例,与 550 °C 时相比,650 °C 时 TP347H 的抛物线速率常数 a 升高至 0.491,平均腐蚀速率 $v = 0.156 \text{ mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$,为原来的 11.6 倍;HR3C 的 a 升至 0.213, $v = 0.132 \text{ mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$,为原来的 11.4 倍,可见 2 种材料腐蚀速率急剧增加。主要是由于温度越高,反应气体向合金材料表面氧化层的扩散传质过程越剧烈,且高温条件下材料耐腐蚀性能下降,使腐蚀过程加剧。

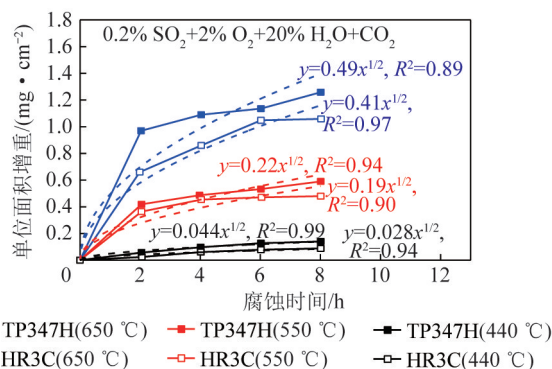


图 5 不同温度下 2 种材料的氧化增重曲线

Fig.5 Oxidation mass gain kinetics of two materials in different temperature

2.2.3 富氧燃烧气氛和空气燃烧气氛对比

图 6 为富氧燃烧与空气燃烧模式氧化增重曲线,与 CO_2 为平衡气相比, N_2 为平衡气时 TP347H 的 a 升至 0.29, $v = 0.086 \text{ mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$,提高 19.4%;HR3C 的 a 升至 0.24, $v = 0.071 \text{ mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$,提高了 18.3%,可见 2 种材料腐蚀速率均增加。本文发现,高浓度 CO_2 对 2 种材料熔盐腐蚀过程有轻微的抑制作用,推测原因在于高浓度 CO_2 可促进合金内部 Cr 元素向表面迁移形成保护性氧化层,减轻腐蚀

程度。Paneru 等^[13]通过研究 310 以及 304 不锈钢 2 种材料的高温腐蚀特性也得到了类似结论,而 Holcomb 等^[14]指出,高浓度 CO_2 对于合金腐蚀的抑制作用可能取决于合金的种类。

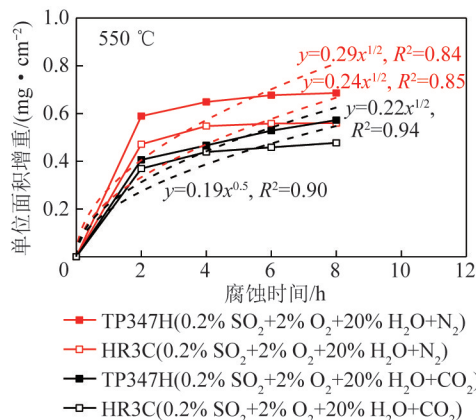


图6 富氧燃烧模式与空气燃烧模式氧化增重曲线对比

Fig.6 Oxidation mass gain kinetics comparison between oxygen-enriched combustion mode and air atmosphere combustion mode

2.2.4 水蒸气浓度的影响

图7为水蒸气对熔盐腐蚀增重的影响,与水蒸气浓度 20% 的烟气环境相比,不含水蒸气时 TP347H 的 α 升至 0.45, $v=0.139 \text{ mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$,提高了 93.1%;HR3C 的 α 增加至 0.45, $v=0.103 \text{ mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$,提高了 71.7%,可见 2 种材料腐蚀速率均明显增加。

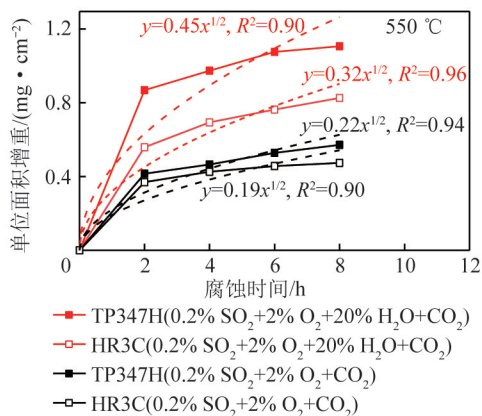


图7 水蒸气浓度对熔盐腐蚀增重的影响

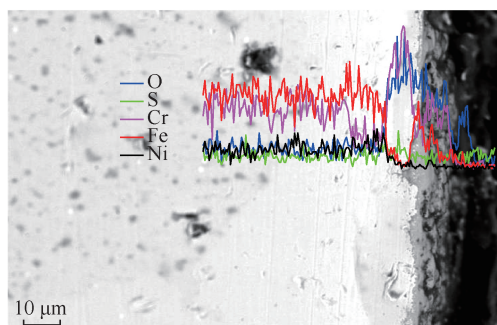
Fig.7 Effect of water vapor concentration on corrosion weight gain of molten salt

有学者研究了水蒸气对于 Fe_3Al 合金高温腐蚀的影响,认为水蒸气能促进合金表面过渡性 Al_2O_3 向 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 转变,该过程能有效减轻高温腐蚀程度^[23]。其原因为高浓度水蒸气会引发合金表面积氧化层中活性位的竞争吸附,抑制 KCl 沉积物的硫酸化过程以及 HCl 的形成,并促使较多保护性氧化物形成,导致腐蚀问题减轻。

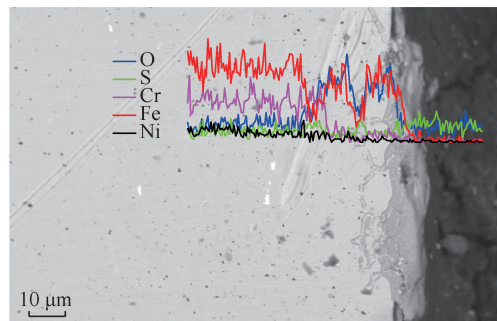
2.3 腐蚀层微观形态及成分分析

2.3.1 CO_2 作为平衡气 (550 °C)

图8为 2% O_2 +0.2% SO_2 +20% H_2O + CO_2 气氛下腐蚀截面微观形貌及线扫描结果。从图 8(a) 可见,HR3C 的腐蚀层中 Cr 元素含量较多,Cr 元素含量峰值位于腐蚀层内部,说明存在明显的 Cr 元素由合金基体向表面的扩散过程,但腐蚀层最外侧的 Cr 氧化物层较破碎。腐蚀层与基体结合较紧密,出现 S 元素向基体渗透侵蚀的现象。结合图 9(a) 表明,其主要成分是 Fe_2O_3 和 $(\text{Fe}_{0.6}\text{Cr}_{0.4})_2\text{O}_3$,说明 KCl 的存在会抑制 HR3C 表面形成较完整的 Cr 氧化物保护膜,导致 S 元素可穿过腐蚀层向基体扩散。



(a) HR3C(550 °C, 8 h)



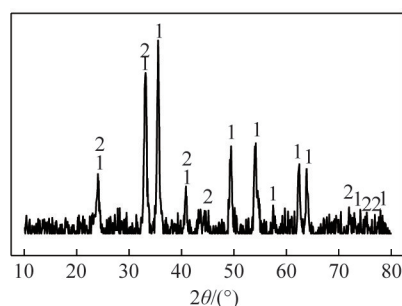
(b) TP347H(550 °C, 8 h)

图8 2% O_2 +0.2% SO_2 +20% H_2O + CO_2 气氛下腐蚀截面微观形貌及线扫描结果

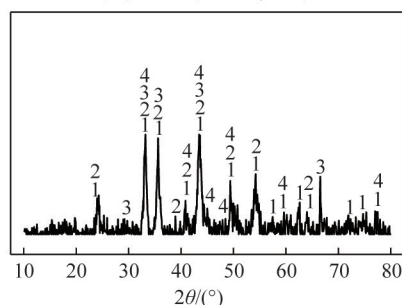
Fig.8 Results of microstructure and the line scan of the corrosion section under 2% O_2 +0.2% SO_2 +20% H_2O + CO_2 atmosphere

从 8(b) 可见,TP347H 的腐蚀层主要由 Fe、O 元素组成,含部分 S 元素,Cr 含量较少。腐蚀层与基体结合较为紧密,在交界处出现了微弱的 Cr 元素富集现象,与 HR3C 不同,TP347H 腐蚀层产物有沿合金晶界向内部渗透的现象,即出现晶间腐蚀问题,从交界处至晶界 S 含量有增加趋势,说明该腐蚀过程更为严重。结合图 9(b) 对腐蚀层进行的 XRD 分析表明,腐蚀层产物以 Fe_2O_3 和 $(\text{Fe}_{0.6}\text{Cr}_{0.4})_2\text{O}_3$ 为主,同时还出现了硫化物 Cr_5S_6 以及碳化物 Fe_5C_2 ,进一步说明 TP347H 腐蚀过程更为严重。

综上,HR3C 耐 KCl 熔盐腐蚀性能更强,主要因



1—Hemite, syn, Fe_2O_3 2—Iron chromium oxide, $(\text{Fe}_{0.6}\text{Cr}_{0.4})_2\text{O}_3$
(a) HR3C(550 °C, 8 h)



1—Hemite, syn, Fe_2O_3 2—Iron chromium oxide, $(\text{Fe}_{0.6}\text{Cr}_{0.4})_2\text{O}_3$
3—Chromium sulfide, Cr_3S_6 4—Hagg carbide, Fe_3C_2
(b) TP347H(550 °C, 8 h)

图 9 2% O_2 +0.2% SO_2 +20% H_2O + CO_2 气氛下
腐蚀层 XRD 结果

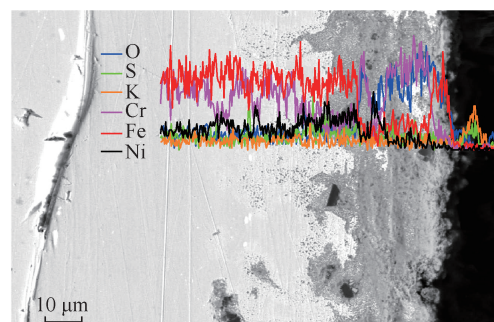
Fig.9 XRD patterns of the corrosion layer under 2% O_2 +
0.2% SO_2 +20% H_2O + N_2 atmosphere

为 HR3C 中 Cr 含量更高。TP347H 表面未能形成 Cr 氧化物层,却形成 Cr 硫化物,使其腐蚀加剧。

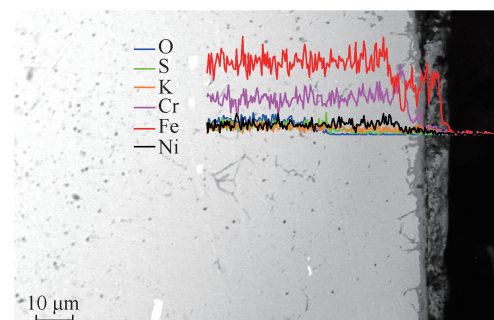
2.3.2 N_2 作为平衡气 (550 °C)

图 10 为 2% O_2 +0.2% SO_2 +20% H_2O + N_2 气氛下腐蚀截面微观形貌及线扫描结果。从图 10(a) 可见,相比于图 8(a),HR3C 腐蚀层更厚,说明常规空气气氛下合金的腐蚀程度更强。HR3C 的沉积盐层主要由 K、S 元素组成,说明 KCl 发生了明显的硫酸化。腐蚀层外缘 Fe、O、Cr 元素含量较高,腐蚀层中间部分及与基体结合处出现 Ni 元素富集现象,且结合处 S 元素偏高,S 元素向基体内部大面积渗透侵蚀。从结构上看,腐蚀层与基体结合较紧密。结合图 11(a),其主要成分为 Fe_2O_3 、 $(\text{Fe}_{0.6}\text{Cr}_{0.4})_2\text{O}_3$ 和 $\text{Fe}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$ 尖晶石类物质,以及少量的 NiFe_2O_4 。

从图 10(b) 可见,TP347H 的沉积盐层主要由 Fe 及少量 Cr 元素组成,Cr 元素富集不明显。腐蚀层与基体结合处出现较多 Cr 元素,但 O 元素含量较少,说明具有保护性作用的 Cr 氧化层被硫酸盐破坏。腐蚀层与基体结合处出现晶间腐蚀,S 元素沿晶界向机体内部扩散,说明腐蚀程度更严重。结构上,腐蚀层较破碎疏松。结合图 11(b),其主要成分是 Fe_2O_3 、 K_2SO_4 ,以及少量 Fe_9S_{10} 、 Fe_{1-x}S 类的铁硫化物。



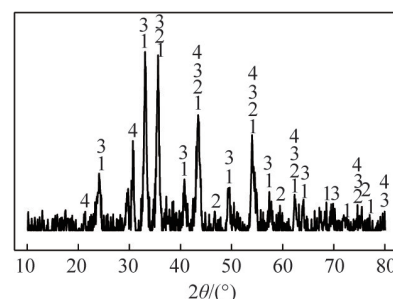
(a) HR3C(550 °C, 8 h)



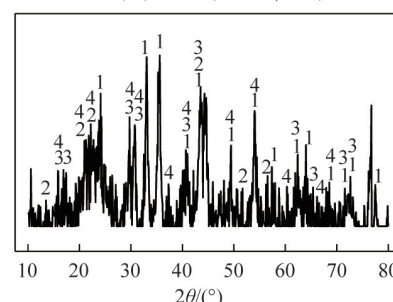
(b) TP347H(550 °C, 8 h)

图 10 2% O_2 +0.2% SO_2 +20% H_2O + N_2
气氛下腐蚀截面微观形貌及线扫描结果

Fig.10 Results of microstructure and the line scan
of the corrosion section under 2% O_2 +0.2% SO_2 +
20% H_2O + N_2 atmosphere



1—Hemite, syn, Fe_2O_3 2—Trevorite, syn, NiFe_2O_4
3—Iron chromium oxide, $(\text{Fe}_{0.6}\text{Cr}_{0.4})_2\text{O}_3$ 4—Chromite, $\text{Fe}+2\text{Cr}_2\text{O}_4$
(a) HR3C(550 °C, 8 h)



1—Hemite, syn, Fe_2O_3 2—Iron sulfide, Fe_9S_{10}
3—Pyrrhotite-4H, Fe_{1-x}S 4—Arcanite, syn, K_2SO_4
(b) TP347H(550 °C, 8 h)

图 11 2% O_2 +0.2% SO_2 +20% H_2O + N_2 气氛下
腐蚀层 XRD 测试结果

Fig.11 XRD patterns of the corrosion layer under
2% O_2 +0.2% SO_2 +20% H_2O + N_2 atmosphere

综上,与 CO_2 作为平衡气相比, N_2 作为平衡气时,2种材料腐蚀程度更为严重,且 HR3C 抗硫酸盐腐蚀能力更强。

3 结 论

1) 在相同腐蚀温度和烟气组分条件下,相对于气相腐蚀, KCl 在金属表面沉积使得平均腐蚀速率提高 5 倍以上。

2) 高浓度 CO_2 有助于金属表面形成更致密的 Cr 氧化膜,金属表面硫化程度减弱,导致腐蚀程度减轻;水蒸气浓度的提高一定程度上可促进金属表面形成氧化保护膜,减轻腐蚀。

3) 温度升高能显著加剧过热器再热器材料腐蚀。与 450 °C 相比,2 种材料在 650 °C 下的平均腐蚀速率提高 16 倍以上。

4) 与 HR3C 腐蚀层以 Fe、Cr、Ni 元素氧化物不同, TP347H 腐蚀层成分中出现了碳化物、硫化物组分。说明与 TP347H 相比, Cr、Ni 含量较高的 HR3C 耐高温腐蚀性能更强。

参考文献 (References):

- [1] SMITH J S, SAFFERMAN S I, SAFFRON C. Development and application of a decision support tool for biomass co-firing in existing coal-fired power plants [EB/OL]. (2019-06-21). www.x-mol.com/paper/5738545.
- [2] KAZAGIC A, SMAJEVIC I. Synergy effects of co-firing wooden biomass with Bosnian coal [J]. Energy, 2009, 34: 699-707.
- [3] PAIMAN M, HAMZAH N, IDRIS S, et al. Synergistic effect of co-utilization of coal and biomass char: An Overview [M]. UK: IOP Publishing, 2018.
- [4] KASSMAN H, PETTERSSON J, STEENARI B-M, et al. Two strategies to reduce gaseous KCl and chlorine in deposits during biomass combustion— injection of ammonium sulphate and co-combustion with peat [J]. Fuel Processing Technology, 2013, 105: 170-180.
- [5] KHAN A, DE JONG W, JANSSENS P, et al. Biomass combustion in fluidized bed boilers: Potential problems and remedies [J]. Fuel Processing Technology, 2009, 90: 21-50.
- [6] MONTGOMERY M, VILHELMSSEN T, JENSEN S. Potential high temperature corrosion problems due to co-firing of biomass and fossil fuels [J]. Materials and Corrosion, 2008, 59: 783-793.
- [7] JOHANSEN J M, JAKOBSEN J G, FRANDSEN F J, et al. Release of K, Cl, and S during pyrolysis and combustion of high-chlorine biomass [J]. Energy & Fuels, 2011, 25: 4961-4971.
- [8] PETTERSSON J, ASTEMAN H, SVENSSON J E, et al. KCl induced corrosion of a 304-type austenitic stainless steel at 600 °C; the role of potassium [J]. Oxidation of Metals, 2005, 64: 23-41.
- [9] SKRIFVARS B-J, BACKMAN R, HUPA M, et al. Corrosion of su-

perheater steel materials under alkali salt deposits Part 1: The effect of salt deposit composition and temperature [J]. Corrosion Science, 2008, 50: 1274-1282.

- [10] NIELSEN H P, FRANDSEN F, DAM-JOHANSEN K, et al. The implications of chlorine-associated corrosion on the operation of biomass-fired boilers [J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2000, 26: 283-298.
- [11] SHER F, PANS M A, SUN C, et al. Oxy-fuel combustion study of biomass fuels in a 20 kW_{th} fluidized bed combustor [J]. Fuel, 2018, 215: 778-786.
- [12] BORDENET B. Influence of novel cycle concepts on the high-temperature corrosion of power plants [J]. Materials and Corrosion, 2008, 59: 361-366.
- [13] PANERU M, STEIN-BRZOWSKA G, MAIER J R, et al. Corrosion mechanism of alloy 310 austenitic steel beneath NaCl deposit under varying SO_2 concentrations in an oxy-fuel combustion atmosphere [J]. Energy & Fuels, 2013, 27: 5699-5705.
- [14] HOLCOMB G R, TYLCZAK J, MEIER G H, et al. Fireside corrosion in oxy-fuel combustion of coal [J]. Oxidation of Metals, 2013, 80: 599-610.
- [15] ASME. Standard specification for steamess, welded, and heavily cold worked austenitic stainless steel pipes: ASTM/ A312-312M [S]. USA: [s.n.], 2005.
- [16] BAI X, PAN J, CHEN G, et al. Effect of high temperature aging on microstructure and mechanical properties of HR3C heat resistant steel [J]. Material Science and Technology, 2014, 30: 205-210.
- [17] LIN Z J, LI M S, WANG J Y, et al. High-temperature oxidation and hot corrosion of Cr_2AlC [J]. Acta Materialia, 2007, 55: 6182-6191.
- [18] MCKEE D, SHORES D, LUTHRA K. The effect of SO_2 and NaCl on high temperature hot corrosion [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1978, 125: 411-419.
- [19] YU X, SONG P, HE X, et al. Influence of the combined-effect of NaCl and Na_2SO_4 on the hot corrosion behaviour of alumina coating on Ni-based alloys [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 790: 228-239.
- [20] BELO L P, ELLIOTT L K, STANGER R J, et al. High-temperature conversion of SO_2 to SO_3 : Homogeneous experiments and catalytic effect of fly ash from air and oxy-fuel firing [J]. Energy & Fuels, 2014, 28: 7243-7251.
- [21] ANI M H B, KODAMA T, UEDA M, et al. The effect of water vapor on high temperature oxidation of Fe-Cr alloys at 1 073 K [J]. Materials Transactions, 2009, 50: 2656-2663.
- [22] ZENG Z, NATESAN K, CAI Z, et al. Effects of calcium in ash on the corrosion performance of Ni-based alloys in simulated oxy-fuel environment [J]. Fuel, 2016, 178: 10-22.
- [23] CHEVALIER S, JUZON P, PRZYBYLSKI K, et al. Water vapor effect on high-temperature oxidation behavior of Fe_3Al intermetallics [J]. Science and Technology of Advanced Materials, 2009, 10: 045006.