富氧燃烧模式下水冷壁高温腐蚀实验

张 兰[1]，王 昭[2,3]，张嘉烨[2]，李 艳[2]，杨 涛[3]，王学斌[2]，谭厚章[2]
（1.河南省锅炉压力容器安全检测研究院，河南 郑州 450008；
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］富氧燃烧作为一种实现燃煤过程 CO_2 高效封存捕集技术，已成为研究热点。然而，富氧燃烧模式下 CO_2 体积分数、烟气湿度、SO_2/SO_3 体积分数显著提高，从而有可能加剧合金材料高温腐蚀的风险。本文通过模拟富氧燃烧烟气环境，研究了富氧燃烧模式下 2 种水冷壁材料 20G 和 12Cr1MoV 的高温腐蚀行为，利用电镜能谱分析（SEM-EDS）和 X 射线衍射分析（XRD）对腐蚀层微观形貌及产物成分进行分析。结果表明：高体积分数 CO_2 会加剧合金氧化过程，与 $N_2/O_2/SO_2$ 气氛相比，$CO_2/O_2/SO_2$ 气氛下 2 种材料的腐蚀速率可提高 10%~30%，其氧化层成分以磁铁矿为主；而在富氧燃烧还原性烟气环境($CO_2/CO/SO_2/H_2S$)下，腐蚀层成分以磁铁矿及 FeS 为主；2 种材料在富氧燃烧的氧化和还原性环境中的腐蚀增重曲线均呈现抛物线规律，且富氧燃烧模式下的高湿烟气环境会加剧 2 种材料的腐蚀过程。

［关 键 词］富氧燃烧；烟气再循环；水冷壁；20G；12Cr1MoV；高温腐蚀；腐蚀速率；CO_2 捕集
［中图分类号］TK224.9 ［文献标识码］A ［DOI 编号］10.19666/j.rlfd.201706140

［引用本文格式］张兰，王昭，张嘉烨，等. 富氧燃烧模式下水冷壁高温腐蚀实验[J]. 热力发电, 2018, 47(3): 18-25. ZHANG Lan, WANG Zhao, ZHANG Jiaye, et al. Experimental study on high temperature corrosion behavior of water wall materials during oxy-fuel combustion[J]. Thermal Power Generation, 2018, 47(3): 18-25.

Experimental study on high temperature corrosion behavior of water wall materials during oxy-fuel combustion

ZHANG Lan[1], WANG Zhao[2,3], ZHANG Jiaye[2], LI Yan[2], YANG Tao[3], WANG Xuebin[2], TAN Houzhang[2]
(1. Henan Province Institute of Boiler and Pressure Vessel Safety Testing, Zhengzhou 450008, 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: Oxy-fuel combustion (OFC) is one of the most promising technologies for CO_2 capture in coal combustion process, and is attracting more and more attentions. However, under OFC operating conditions, the concentrations of CO_2, H_2O, SO_2 and SO_3 significantly increase, which might aggravate the corrosion threat. In this study, high temperature corrosion tests for water wall materials (20G, 12Cr1MoV) were conducted in tube furnace with simulated OFC flue gas. The microstructure and composition of the oxide layer were analyzed by SEM-EDS and XRD. The experimental results show that, the high concentration of CO_2 accelerates the high temperature corrosion of water wall materials. In OFC atmosphere ($CO_2/O_2/SO_2$), the mass gain rate can be aggravated by 10%~30% compared with that in air combustion atmosphere ($N_2/O_2/SO_2$), and the component of oxide layer is mainly magnetite. In the OFC reducing atmosphere ($CO_2/CO/SO_2/H_2S$), the component of oxide layer is mainly magnetite and Iron(II) sulfide. For both water wall materials tested in this study, the corrosion mass gain curves are parabolic, and the high moisture content in flue gas accelerates the corrosion rate.

收 稿 日 期：2017-06-23
基 金 项 目：国家自然科学基金项目(51676157)
Supported by：National Natural Science Foundation of China (51676157)
第一作者简介：张兰(1965—)，女，教授级高工，主要研究方向为生物质利用、高温腐蚀等技术，zhanglan542@126.com。
通讯作者简介：王学斌(1984—)，男，博士，副教授，wxb005@mail.xjtu.edu.cn。

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

Key words: oxy-fuel combustion, flue gas recirculation, water wall, 20G, 12Cr1MoV, high temperature corrosion, corrosion rate, CO_2 capture

随着火电机组超低排放改造的实施，燃煤火力发电以其安全、稳定等优点一直是我国现阶段的主流发电技术。但在今后较长时期内，电厂作为 CO_2 排放大户的局面很难改观。为有效应对温室气体排放问题，我国已有 7 个碳交易试点省市启动上线交易[1]。随着火力发电技术的发展，耦合烟气再循环的富氧燃烧技术因其 CO_2 高效封存捕集的优点受到越来越多的关注。

然而，富氧燃烧技术[2]（OFC）由于采用高纯 O_2（纯度＞95%）燃烧，且存在烟气再循环过程，使得循环烟气中污染物累积富集问题较为突出。王春波等[3]的计算结果表明，富氧燃烧再循环烟气中 CO_2 体积分数可高达 70%~80%，且湿循环方式下炉膛出口 SO_2/SO_3 体积分数均为常规燃烧模式下的 2~3 倍，水蒸气体积分数可达 21.9%。Tan 等人[4]在一维稳燃炉上开展的煤粉富氧燃烧试验发现，烟气组分中 CO_2 体积分数可高于 90%，SO_2/SO_3 体积分数大幅提高，且由于气化反应的发生和高体积分数 CO_2 气氛下的扩散速率差异，主燃区 CO 体积分数也有所提高。Reinhold 等人[5-6]对富氧燃烧方式下的积灰及颗粒物进行取样分析，发现硫酸盐含量较高，飞灰黏性增强。

由上可见，与常规的空气燃烧模式相比，富氧燃烧烟气环境发生了显著变化，具体表现为水蒸气体积分数、酸性气体（SO_x/CO_2）体积分数明显增加。Bordenet 等人[7]对比了几种不同富氧燃烧模式的烟气组分，认为对现有的受热面材料在富氧燃烧模式下进行高温腐蚀风险评估十分重要。Stanger 等人[8]指出富氧燃烧模式下高体积分数 SO_x 会增加锅炉受热面发生高温腐蚀的风险，Kull[9]也认为富氧燃烧烟气中 CO/H_2S 引起的水冷壁高温腐蚀值得关注。

鉴于常规燃煤锅炉中频发的高温腐蚀问题，需要开展富氧燃烧模式下的高温腐蚀研究，这也是富氧燃烧技术在燃煤电站中实现成功应用亟待解决的重要安全论证性问题。合理地评估受热面材料在富氧燃烧烟气中的高温腐蚀风险，可以为采用富氧燃烧技术的锅炉中受热面材料长期安全服役提供必要理论支持。

1 实验部分

1.1 样品制备

选用 20G 和 12Cr1MoV(以下简称为 12Cr)2 种水冷壁管，其元素组成及其质量分数见表 1。

表 1 合金材料元素组成及其质量分数

Table 1 Elemental composition of alloy materials　　*w*/%

合金材料	各元素质量分数									
	C	Mn	Si	V	Cr	Mo	S	Ni	Cu	P
12Cr1MoV	0.08~0.15	0.40~0.70	0.17~0.37	0.15~0.30	0.90~1.20	0.25~0.35	≤0.030	≤0.25	≤0.20	≤0.030
20G	0.17~0.24	0.35~0.65	0.17~0.37	—	≤0.25	—	≤0.035	≤0.25	≤0.25	≤0.035

采用线切割工艺将 2 种管材割成 10 mm×10 mm×3 mm 的试片，用无水乙醇洗去表面油污渍，分别对试片各个表面经 75、23、10、6.5 μm 砂纸手工打磨，将打磨后的试片浸泡于丙酮溶液中超声清洗 1 h；然后将试片置于烘箱中，在 150 ℃下烘干持续恒温 2 h；最后放进洁净称量瓶中，将其置于干燥皿中储存。

1.2 实验装置及方法

1.2.1 管式炉高温腐蚀实验系统

所搭建的管式炉高温腐蚀实验系统如图 1 所示。系统包括配气、高温炉、以及尾气吸收 3 部分。在配气部分，高纯标气经过混气罐混合后送入炉管中，以保证混合均匀。去离子水经电炉加热后形成的水蒸气被 N_2 或 CO_2 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 50 mm 的恒温区中。

管式炉炉管采用高纯刚玉管，尺寸为 Φ40 mm×3 mm，管长 1 000 mm。模拟烟气总流量为 500 mL/min，采用 N_2 或 CO_2 作为平衡气。用高精度 K 型热电偶，在通气状态下对炉内恒温区温度进行标定，并将热电偶焊接在试片上对其实际表面温度进行标定。

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

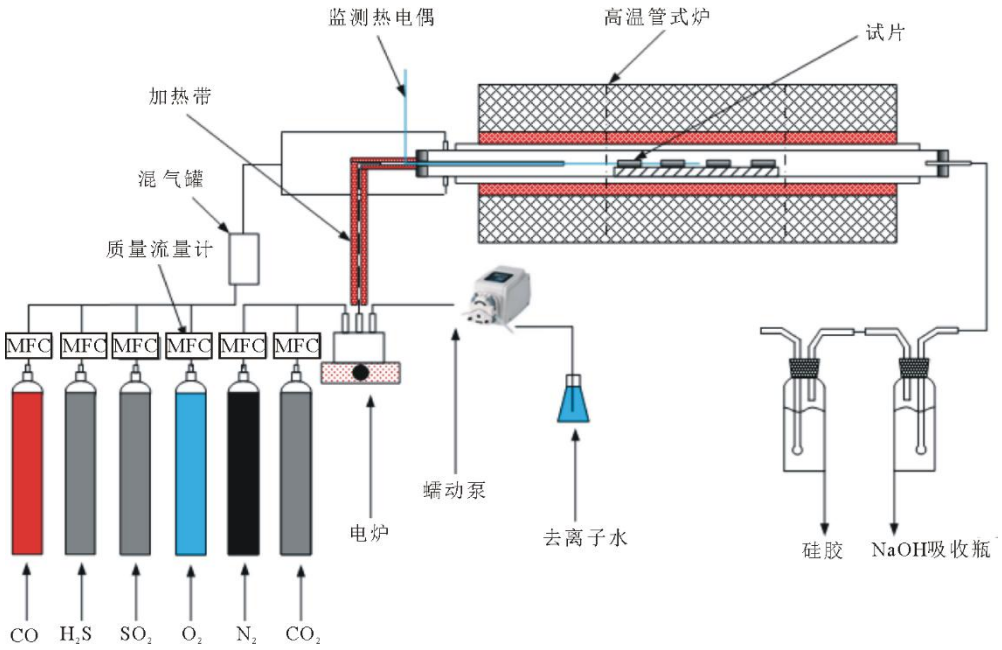


图 1 管式炉高温腐蚀实验系统

Fig.1 Schematic diagram of the high temperature corrosion experimental system

由于富氧燃烧研究项目大多处于中试阶段，目前主要通过中小规模实验和模拟计算开展相关研究。故本文根据现有文献报道中的富氧燃烧烟气组分数据，使用高压气瓶配气模拟烟气环境，研究富氧燃烧烟气环境中合金材料高温腐蚀行为。

为全面评价富氧燃烧烟气环境中水冷壁材料的高温腐蚀，本文重点研究了氧化性气氛中的高温腐蚀，并与空气燃烧烟气环境进行了对比，探讨了还原性气氛以及高湿烟气环境对合金材料高温腐蚀行为的影响。实验工况见表 2。

表 2 实验工况

Table 2 Experimental working conditions

温度/℃	气体各组分体积分数/%							腐蚀时间/h
	SO_2	O_2	H_2O	CO	H_2S	N_2	CO_2	
500	0.2	2	—	—	—	平衡气	—	
400	0.2	2	—	—	—	—	平衡气	
500	0.2	2	—	—	—	—	平衡气	
600	0.2	2	—	—	—	—	平衡气	2/4/8/16
500	0.2	2	20	—	—	—	平衡气	
500	0.2	—	—	2	0.02	—	平衡气	
500	0.2	—	20	2	0.02	—	平衡气	

1.2.2 静态氧化实验法

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，实验具体步骤参考美国材料试验协会标准 ASTM G54－84[10]。首先对试片用 Sartorius 电子分析天平（精度 0.001 mg）称重，并记录质量及尺寸。经过一段时间腐蚀后取出试片，待冷却至室温后进行称重，记录同一工况下 3 个同种材料试片增重的平均值。按照以下公式获取单位面积增重 y 以及平均腐蚀速度 V：

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

$$V=y/t \tag{2}$$

式中：y 为单位面积增重，mg/cm²；W_1 为腐蚀前试片质量，mg；W_2 为腐蚀后试片质量，mg；A 为试片表面积，cm²；t 为腐蚀时间，h；V 为平均腐蚀速率，mg/(cm² h)。

1.2.3 材料表征方法

对腐蚀试片形貌及成分通过电镜能谱分析（SEM-EDS）以及 X 射线衍射分析（XRD）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横截面，经过抛光机抛光后，在场发射扫描

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

电镜下观察腐蚀层微观形貌，并结合能谱分析其元素组成；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 腐蚀动力学曲线及计算方法

合金氧化增重过程往往出现线性、对数和抛物线 3 种规律形态。线性规律表明合金氧化过程是一个恒速过程；对数规律说明合金氧化过程十分剧烈，氧化速率随时间急剧增加；而抛物线规律则意味着合金氧化速率会逐渐减小，说明合金本身具有一定的抗氧化功能[11]。

当合金氧化过程服从抛物线规律时，其增重过程可由以下方程表示：

$$y = k \cdot t^{0.5} \tag{3}$$

式中，k 表示抛物线速率常数，表征材料抗腐蚀性能，其值越大表示氧化增重过程越剧烈。k 仅与材料本身性能、温度以及气氛有关。

2.1.1 温度的影响

常规燃烧方式下炉膛中 SO_2 体积分数一般在 300~800 μL/L，而烟气再循环的累积富集效应会导致 SO_2 体积分数提高 3~4 倍[12]，当使用高硫煤时则会出现更高的 SO_2 体积分数。故选定 SO_2 体积分数 2 000 μL/L，O_2 体积分数 2%，采用 CO_2 作为平衡气进行实验。富氧燃烧氧化性烟气环境下 2 种材料的氧化增重曲线如图 2 所示。

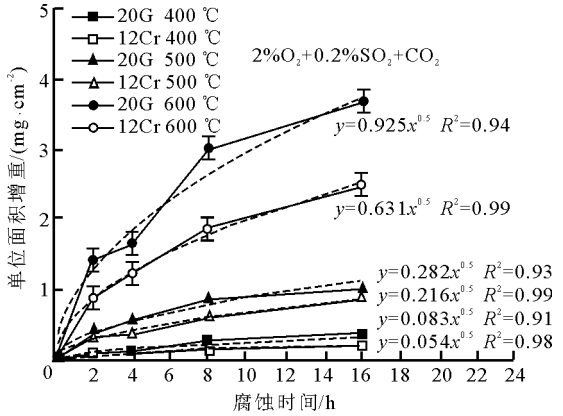


图 2 富氧燃烧氧化性烟气环境下 2 种材料的氧化增重曲线
Fig.2 Oxidation mass gain curves of the 20G and 12Cr samples in OFC atmosphere

由图 2 可见：20G 和 12Cr 在富氧燃烧氧化性烟气环境中的氧化过程呈现抛物线规律；在 500 ℃时，20G 的抛物线速率常数 k 为 0.282，平均腐蚀速率 V 为 0.063 2 mg/(cm^2 ·h)，12Cr 的 k 为 0.216，V 为 0.053 7 mg/(cm^2 ·h)；当温度由 500 ℃提高至 600 ℃，20G 材料的 k 提高至 0.925，V 提高至 0.229 mg/(cm^2 ·h)，V 提高至原来的 3.6 倍；而 12Cr 材料的 k 提高至 0.631，V 提高至 0.155 mg/(cm^2 ·h)，V 提高至原来的 2.9 倍。可见，当温度从 500 ℃提高至 600 ℃时，2 种材料腐蚀速率急剧增加。这是由于温度越高，混合气体分子与合金表面的碰撞频率以及氧原子在金属氧化层内的扩散速率也增加，导致合金材料在富氧燃烧模式下氧化过程加剧。

2.1.2 高体积分数 CO_2 的影响

与常规燃烧方式不同，富氧燃烧方式下的烟气环境中，CO_2 取代 N_2 成为了烟气组分主体，因此高体积分数 CO_2 是富氧燃烧烟气环境的最主要特征。故选定 SO_2 体积分数 2 000 μL/L，O_2 体积分数 2%，分别采用 CO_2 和 N_2 作为平衡气模拟 2 种燃烧方式，研究高体积分数 CO_2 对合金腐蚀行为的影响。图 3 为空气/富氧燃烧氧化性烟气环境中 2 种材料的氧化增重曲线。

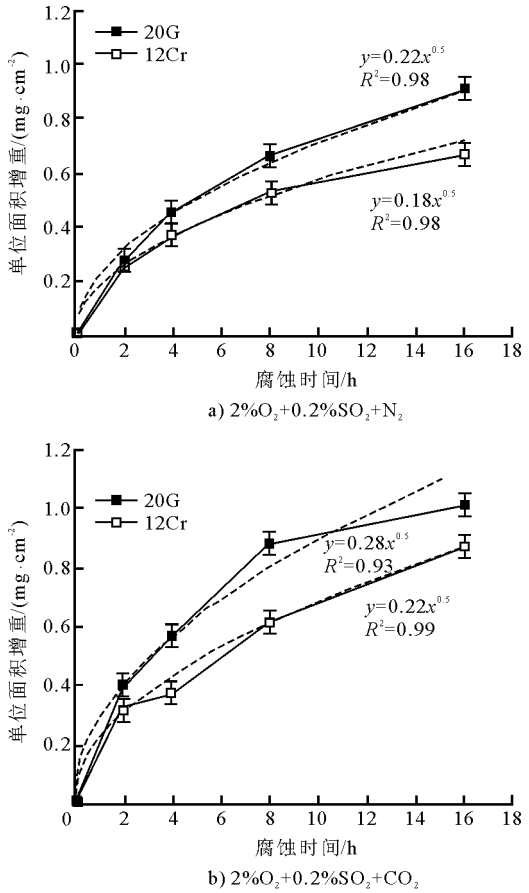


图 3 空气/富氧燃烧氧化性烟气环境中 2 种材料的氧化增重曲线（500 ℃）
Fig.3 Oxidation mass gain curves of the 20G and 12Cr materials in air and oxy-fuel combustion atmosphere（500 ℃）

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

从图 3 可以看出：空气燃烧烟气环境下，20G 和 12Cr 的抛物线速率常数 k 分别为 0.22 和 0.18，平均腐蚀速率分别为 0.057、0.041 7 mg/(cm^2 ·h)；而在富氧燃烧高体积分数 CO_2 烟气环境下，20G 和 12Cr 的 k 分别为 0.28 和 0.22，V 分别为 0.063 2、0.053 7 mg/(cm^2 ·h)，腐蚀速率分别提高了 10.9%和 28.8%。可见，富氧燃烧烟气环境中水冷壁材料高温腐蚀更严重。

研究指出，高温环境中高体积分数的 CO_2 对合金具有较强的氧化作用[13]。高温条件下，CO_2 会被合金表面吸附，释放出 O 原子并向金属内部扩散，使得合金表面形成氧化层[14]，其反应过程如下：

$$3Fe + 4CO_2 \rightarrow Fe_3O_4 + 4CO \tag{4}$$

$$3Fe + 2CO \rightarrow Fe_3O_4 + 2C \tag{5}$$

从而导致金属发生高温氧化。也有报道指出，高体积分数 CO_2 环境下经过长时间腐蚀后出现渗碳现象，即在合金材料亚层形成碳化物，降低合金机械加工性能[15]。

2.1.3 还原性烟气环境的影响

富氧燃烧烟气中 O_2 体积分数与常规燃烧方式差别不大，特别是由于高体积分数的 CO_2 存在，燃烧器区域会有较多的 CO 形成，形成较强的还原性气氛[16]。常规燃烧方式下，煤中黄铁矿类含硫物质会发生如下反应：

$$FeS_2 + CO + H_2O \rightarrow FeS + H_2S + CO_2 \tag{6}$$

当 CO 体积分数较高时，会使该反应向右移动，导致较多的 H_2S、FeS 生成，发生还原性气氛腐蚀。且常规燃烧方式下，炉内烟气中的 CO 与 H_2S 组分体积分数存在一定的关系[17]。基于此，设定炉温为 500 ℃，在 CO 体积分数为 2%，H_2S 体积分数 0.02%，SO_2 体积分数 0.2%，平衡气为 CO_2 条件下进行腐蚀实验，重点关注还原性烟气气氛下 2 种材料高温腐蚀特性。

本实验中，2 种金属材料的主要腐蚀机理为

$$3Fe + SO_2 + 2H_2S \rightarrow 3FeS + 2H_2O \tag{7}$$

中间产物是[S]，即存在反应：

$$SO_2 + 2H_2S \rightarrow 3[S] + 2H_2O \tag{8}$$

$$[S] + Fe \rightarrow FeS \tag{9}$$

图 4 为富氧燃烧还原性烟气环境腐蚀增重曲线。由图 4 可以看出：20G 和 12Cr 材料在富氧燃烧模拟烟气还原性气氛下的腐蚀过程呈现抛物线规律；在 500 ℃时，20G 材料的抛物线速率常数 k 为 0.34，平均腐蚀速率 V 为 0.085 5 mg/(cm^2 ·h)，12Cr 材料 k 为 0.26，V 为 0.057 0 mg/(cm^2 ·h)，12Cr 表现出更好的耐高温腐蚀性能。

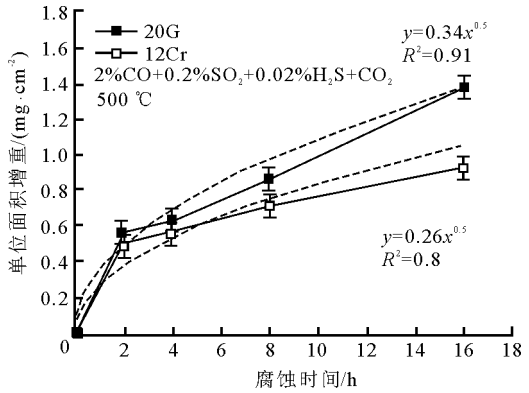
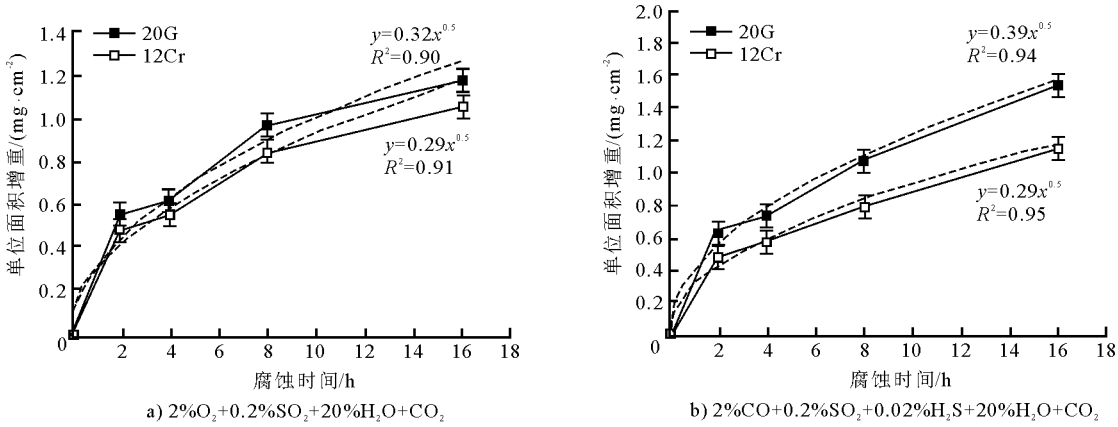


图 4 富氧燃烧还原性烟气环境腐蚀增重曲线

Fig.4 Corrosion mass gain curves of the 20G and 12Cr steels in reducing atmosphere

2.1.4 高湿烟气环境的影响

图 5 为富氧燃烧高湿烟气环境腐蚀增重曲线。



a) 2%O_2+0.2%SO_2+20%H_2O+CO_2

b) 2%CO+0.2%SO_2+0.02%H_2S+20%H_2O+CO_2

图 5 富氧燃烧高湿烟气环境腐蚀增重曲线（500 ℃）

Fig.5 Corrosion mass gain curves in OFC atmosphere with high moisture at 500 ℃

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

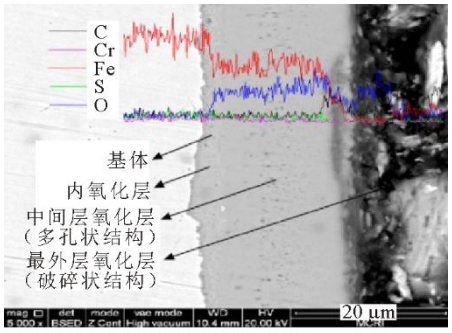
由图 5 可以看出：20G 和 12Cr 材料在富氧燃烧高湿烟气气氛下的腐蚀过程呈现抛物线规律；在氧化性气氛下，20G 材料的抛物线速率常数 k 为 0.32，平均腐蚀速率 V 为 0.073 2 mg/(cm^2 ·h)，12Cr 材料的 k 为 0.29，V 为 0.065 9 mg/(cm^2 ·h)，腐蚀速率比干烟气环境下分别提高了 15.8%和 22.7%；在还原性气氛下，20G 材料的 k 为 0.39，V 为 0.096 1 mg/(cm^2 ·h)，12Cr 材料的 k 为 0.29，V 为 0.072 4 mg/(cm^2 ·h)，腐蚀速率比干烟气环境下分别提高了 12.4%和 27.0%。可见，与干烟气环境相比，在高湿烟气环境下，反映腐蚀程度的 2 个指标 k 和 V 均增加，说明高水分含量的富氧燃烧烟气环境可以加速腐蚀。

分析认为水蒸气会加快氧化层中的离子输送过程，导致氧化层及与基体结合处形成较多的空位缺陷，使得氧化层形成较多空洞、孔穴结构，更容易破碎[18]。另外，水蒸气被吸附后，会在氧化层多孔结构中与 Fe 反应生成 H_2，加速 Fe 向氧化层表面的输运过程[19]；另一方面，H_2O 也会加速 CO_2 对合金的氧化过程，加速 O_2 向氧化层内疏松多孔结构的扩散[20]，与合金中的 Cr 元素反应形成易挥发的 $CrO_2(OH)_2$，导致 Cr 元素质量分数下降，加速腐蚀。从式(6)也可以看出，水蒸气体积分数越高，会促使 FeS 的形成，故高湿烟气环境会加剧还原性气氛腐蚀。

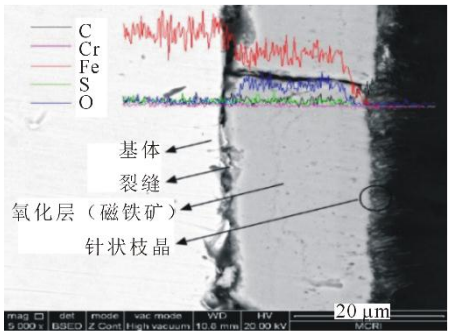
2.2 腐蚀形貌及成分分析

2.2.1 氧化性烟气环境（$CO_2/O_2/SO_2$）

图 6 为 $CO_2/O_2/SO_2$ 气氛下 2 种材料的腐蚀截面微观形貌。从图 6a)可以看出，20G 样品氧化层呈现 3 层结构，最外层氧化层较为破碎，且整体从中间氧化层界面脱落。分析认为这主要是由于最外层氧化层在冷却过程中由于其表面存在较大热应力导致氧化层崩裂、剥落。中间层和内氧化层与基体结合较为紧密，且中间层氧化层的截面上存在较多细小微孔，说明为多孔疏松结构，而内氧化层较为致密，且有进一步向基体内部发展的趋势。可见 $CO_2/O_2/SO_2$ 气氛下，20G 合金出现了内氧化现象，即氧原子通过氧化层扩散至合金基体。



a) 20 G, 500 ℃, 16 h



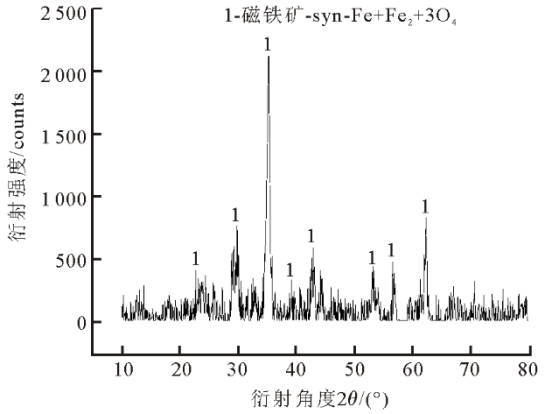
b) 12Cr, 500 ℃, 16 h

图 6 $CO_2/O_2/SO_2$ 气氛下 2 种材料的腐蚀截面微观形貌

Fig.6 Microstructures of cross sections of the 20G and 12Cr steel after 16 hours' corrosion in $CO_2/O_2/SO_2$ atmosphere

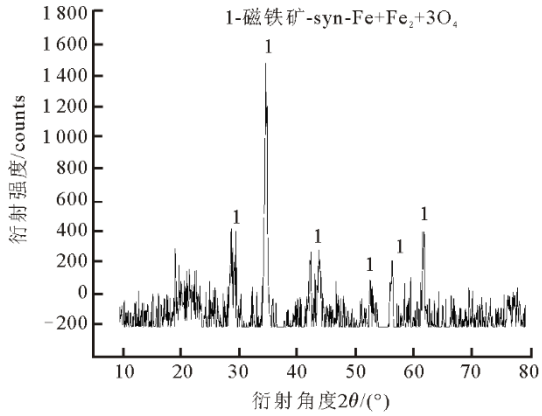
而图 6b)中 12Cr 样品氧化层整体从基体脱落，其组织较为致密，整体相对完整，且外表面出现了针状枝晶，未出现明显的内氧化层。且其氧化层厚度明显小于 20G 腐蚀样品，也说明了其耐腐蚀性能优于 20G。

图 7 为 $CO_2/O_2/SO_2$ 气氛下 2 种材料腐蚀层 XRD 测试结果。由图 7 可以看出：2 种材料的氧化层成分以铁氧化物为主，该铁氧化物主要是磁铁矿；12Cr 样品氧化层中还观察到微弱的 $MnCr_2O_4$、$FeCr_2O_4$ 尖晶石类物质存在，未观察到明显的渗碳现象。分析认为这主要是由于氧分压较高且腐蚀时间较短，且 2 种样品 Cr 质量分数较低，不足以引发渗碳现象。



a) 20G, 500 ℃, 16 h

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net



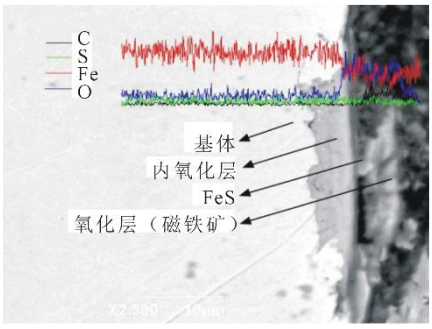
b) 12Cr, 500 ℃, 16 h

图 7 $CO_2/O_2/SO_2$ 气氛下 2 种材料腐蚀层 XRD 测试结果

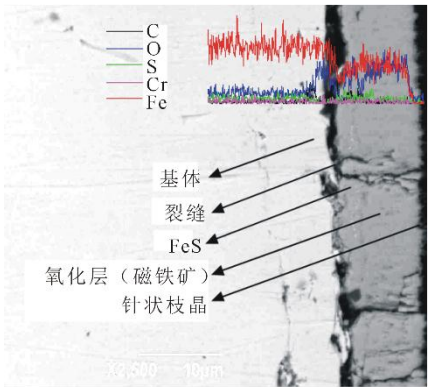
Fig.7 XRD patterns of the 20G and 12Cr after 16 hours' corrosion in $CO_2/O_2/SO_2$ atmosphere

2.2.2 还原性烟气环境（$CO_2/CO/SO_2/H_2S$）

图 8 和图 9 分别为 $CO_2/CO/SO_2/H_2S$ 气氛下 2 种材料的腐蚀截面微观形貌和线扫描以及腐蚀层 XRD 测试结果。



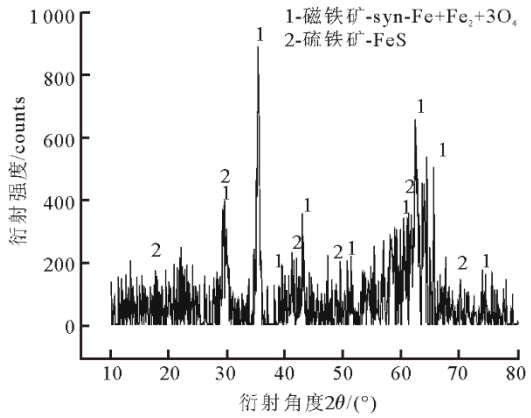
a) 20 G, 500 ℃, 16 h



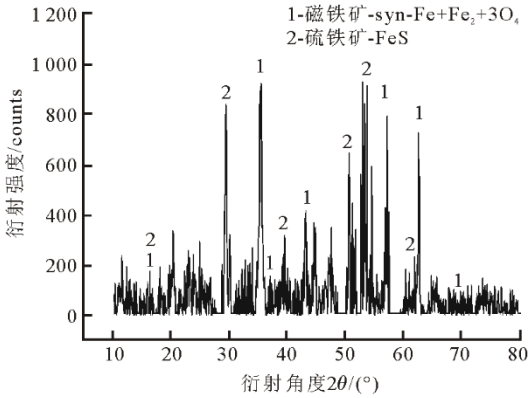
b) 12Cr, 500 ℃, 16 h

图 8 $CO_2/CO/SO_2/H_2S$ 气氛下 2 种材料的腐蚀截面微观形貌及线扫描

Fig.8 SEM images of the specimen cross section of the 20G and 12Cr steel after 16 hours' corrosion in $CO_2/CO/SO_2/H_2S$ atmosphere



a) 20G, 500 ℃, 16 h



b) 12Cr, 500 ℃, 16 h

图 9 $CO_2/CO/SO_2/H_2S$ 气氛下 2 种材料腐蚀层 XRD 测试结果

Fig.9 XRD patterns of the 20G and 12Cr steel after 16 hours' corrosion in $CO_2/CO/SO_2/H_2S$ atmosphere at 500 ℃

从图 8 可以看出：20G 样品外层氧化层较为破碎，质地疏松，极易从表面脱落，与基体结合处存在较多孔洞，同样是由于样品在冷却过程中，外层氧化层由于强度不足受热应力影响发生剥落现象；氧化层与基体结合处界面存在局部内氧化层结构，结合牢固，附着力强；而 12Cr 样品氧化膜整体从基体脱落，但相对保持较为完整，同时与基体结合处出现较多细小裂纹缝隙，组织较为致密，在外层氧化层外表面同样观察到细小的针状枝晶结构。线扫描结果显示，2 种材料的腐蚀层成分以铁氧化物及少量含硫物质为主。

由图 9 可以看出，该铁氧化物主要是磁铁矿，含硫物质主要是 FeS，存在于氧化层与基体结合界面处。可见 $CO_2/CO/SO_2/H_2S$ 气氛下，存在硫原子经过氧化层向腐蚀层内部扩散过程。

3 结 论

1）在氧化性烟气（$CO_2/O_2/SO_2$）气氛下，氧化层成分以磁铁矿为主；且与 $N_2/O_2/SO_2$ 气氛相比，

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

富氧燃烧气氛下高体积分数CO_2会加剧合金氧化过程，使腐蚀速率加快 10%~30%。

2）在还原性烟气 $CO_2/CO/SO_2/H_2S$ 气氛下，腐蚀层成分以磁铁矿及 FeS 为主，这主要是还原性气氛下硫原子向腐蚀层内部扩散过程导致。

3）不论是富氧燃烧氧化性烟气环境还是还原性烟气环境，20G 和 12Cr 增重曲线均呈现抛物线规律；高湿烟气环境均会加剧合金的高温腐蚀，腐蚀速率比干烟气环境加快 10%~30%；与 20G 相比，12Cr 表现出更好的抗高温腐蚀性能。

［参 考 文 献］

［1］ 杜子平，孟琛，刘永宁．我国全面启动碳交易市场面临的机遇与挑战[J]．财会月刊, 2017, 34: 14-21.
DU Ziping, MENG Chen, LIU Yongning. The opportunity and challenge of china’s comprehensive launch of carbon trading market[J]. Ecology and Environmental Sciences, 2017, 34: 14-21.

［2］ ZHANG L G. Oxy-fuel combustion for power generation and carbon dioxide (CO_2) capture[M]. Amsterdam: Elsevier, 2011: 20-23.

［3］ 王春波，秦洪飞．富氧燃煤锅炉再循环方式对烟气酸露点的影响[J]．动力工程学报, 2013, 33(10): 765-769.
WANG Chunbo, QIN Hongfei. Effect of recirculation mode on acid dew point of flue gas in an oxy-fuel combustion boiler[J]. Chinese Journar of Power Engineering, 2013, 33(10): 765-769.

［4］ TAN Y, CROISET E, DOUGLAS M A, et al. Combustion characteristics of coal in a mixture of oxygen and recycled flue gas[J]. Fuel, 2006, 85(4): 507-512.

［5］ SPÖRL R, PANERU M, BABAT S, et al. The influence of air and oxy-fuel combustion on fly ash and deposits[J]. Fuel Processing Technology, 2016, 141: 258-265.

［6］ 高建强，陈元金，殷立宝．富氧燃烧烟气气氛下酸再生催化剂性能测试[J]．广东电力, 2017, 30(5): 11-14.
GAO Jianqiang, CHEN Yuanjin, YIN Libao. Performance test on acid regeneration catalyst in oxygen-enriched flue gas atmosphere[J]. Guangdong Electric Power, 2017, 30(5): 11-14.

［7］ BORDENET B. Influence of novel cycle concepts on the high-temperature corrosion of power plants[J]. Materials & Corrosion, 2015, 59(5): 361-366.

［8］ STANGER R, WALL T. Sulphur impacts during pulverised coal combustion in oxy-fuel technology for carbon capture and storage[J]. Progress in Energy & Combustion Science, 2011, 37(1): 69-88.

［9］ KULL R, MAIER J, MONCKERT P, et al. Summary report on fly ash, deposit, slagging and corrosion under oxyfuel conditions in a 500 kW test rig[R]. ENCAP Project, 2008: 176.

［10］ Standard recommended practice for simple static oxidation testing: ASTM G54—84[S]. USA, 1996: 15.

［11］ BIRKS N, MEIER G H, PETTIT F S. Introduction to the high temperature oxidation of metals[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2006: 267.

［12］ BELO L P, LIZA K, ELLIOTT, 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(11): 7243-7251.

［13］ OLSZEWSKI T. Oxidation mechanisms of materials for heat exchanging components in CO_2/H_2O-containing gases relevant to oxy-fuel environments[R]. F JÜLICH, 2012: 27.

［14］ SHARIFF N A, JALAR A, SAHN M, et al. Effect of high temperature corrosion on austenitic stainless steel grade 304 in CO_2 gas at 700 ℃[J]. Sains Malaysiana, 2014, 43(7): 1069-1075.

［15］ FUJI C, MEUSSNER R. Carburization of Fe-Cr alloys during oxidation in dry carbon dioxide[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1967, 114(5): 435-442.

［16］ KUNG S, BAKKER W. Furnace wall corrosion in reducing sulfidizing combustion gas[J]. Materials at High Temperature, 1997, 14(2): 175-182.

［17］ 吴广军．实验室模拟锅炉水冷壁高温腐蚀的热分析动力学研究[D]．杭州：浙江大学, 2005: 29.
WU Guangjun. Thermal kinetics study on the high temperature corrosion of waterwall materials under laboratory situation[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2005: 29.

［18］ ENNIS P J, QUADAKKERS W J. Mechanisms of steam oxidation in high strength martensitic steels[J]. International Journal of Pressure Vessels and Piping, 2007, 84(1): 75-81.

［19］ RAHMEL A, TOBOLSKI J. Influence of water vapor and carbon dioxide on the oxidation of iron in oxygen at high temperature[J]. Corrosion Science, 1965, 5(5): 333-346.

［20］ YOUNG D J. Effects of water vapour on the oxidation of chromia formers[J]. Materials Science Forum. 2008, 595-598: 1189-1197.

（责任编辑　马昕红）

(C)1994-2019 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net