洁净煤技术
Clean Coal Technology
ISSN 1006-6772,CN 11-3676/TD

《洁净煤技术》网络首发论文

题目：　生物质富氧燃烧模式下 KCl 熔盐腐蚀特性研究
作者：　巴特德力格，张嘉烨，王永兵，李鹏，王昭，王学斌，谭厚章
网络首发日期：　2020-02-18
引用格式：　巴特德力格，张嘉烨，王永兵，李鹏，王昭，王学斌，谭厚章．生物质富氧燃烧模式下 KCl 熔盐腐蚀特性研究．洁净煤技术.
http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3676.td.20200217.2041.002.html

网络首发：在编辑部工作流程中，稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定，且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式（包括网络呈现版式）排版后的稿件，可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定；学术研究成果具有创新性、科学性和先进性，符合编辑部对刊文的录用要求，不存在学术不端行为及其他侵权行为；稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准，正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性，录用定稿一经发布，不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容，只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

出版确认：纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊（光盘版）》电子杂志社有限公司签约，在《中国学术期刊（网络版）》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版，以单篇或整期出版形式，在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊（网络版）》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物（ISSN 2096-4188，CN 11-6037/Z），所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。

网络首发时间：2020-02-18 11:49:25
网络首发地址：http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3676.td.20200217.2041.002.html

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，乌鲁木齐 830000；2.西安交通大学 能源与动力工程学院，西安 710049；3.西安热工研究院有限公司，西安 710054）

摘要：富氧燃烧技术在电厂二氧化碳捕集方面前景广阔，而生物质直燃和富氧燃烧技术耦合使得 CO_2 负排放成为可能。然而，生物质富氧燃烧却有可能加剧锅炉受热面的腐蚀问题。本文在模拟烟气高温腐蚀实验系统上开展了 KCl 的熔盐腐蚀研究。选用两种过热器、再热器材料（TP347H、HR3C），在不同烟气环境下开展了腐蚀增重实验，并进一步对腐蚀试片进行了微观形貌及产物成分分析。结果发现，腐蚀增重曲线整体呈抛物线规律；过热器、再热器表面沉积 KCl 时，腐蚀速率比起气氛腐蚀显著提高；温度的提高均能显著加剧上述材料腐蚀；富氧燃烧模式下，CO_2 能促使 Cr 元素向表面迁移，进而对金属表面起保护作用；高湿烟气环境能对金属熔盐腐蚀起抑制作用；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

Experimental Study on the hot corrosion by KCl molten salt in biomass combustion under oxy-fuel mode

BATE Delige[1]，ZHANG Jiaye[2]，WANG Yongbing[1], LI Peng[1]，WANG Zhao[3]，WANG Xuebin[2,*]，TAN Houzhang[2]

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

2. 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 has a significant advantage in controlling carbon emissions, and oxy-biomass combustion makes it possible to realize CO_2 negative emission. However, oxy-biomass combustion aggravates the high-temperature corrosion of the heating surfaces of boilers. In this paper, molten salt corrosion was studied in a simulated erosion system. Adopting two kinds of superheater and reheater materials (TP347H, HR3C), experiments were carried out in different gas environment. Meanwhile, the corrosion product on the microstructure and composition analysis were further studied. In general, the corrosion weight curves follow parabola law. When KCl deposited on the surface of superheater and reheater, the corrosion rate was significantly higher than that of atmosphere corrosion. The increase of temperature can significantly aggravate the corrosion of the material mentioned above. Under oxy-fuel combustion mode, Cr element could be promoted to migrate to the surface, and the high concentration of moisture could slightly inhibit the hot corrosion. Compared with TP347H, because of high Cr and Ni content, HR3C is more resistant to hot corrosion.

基金项目：新疆维吾尔自治区自然科学基金面上项目（2017D01A69），青年项目（2017D01B41）

作者简介：巴特德力格（1980-），男，籍贯：新疆，高级工程师，主要从事特种设备的检验检测。

Key words: Biomass; oxy-fuel combustion; KCl deposition; hot 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。然而，生物质中诸如 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，致使燃烧生物质和燃烧煤条件下的锅炉高温腐蚀特性具有显著差异[4, 5]。碱金属化合物，特别是熔点较低的 KCl，一定温度条件下将释放并

冷凝到金属壁面，同时与 H_2O、SO_2、O_2 等气相组分发生耦合，导致管壁的高温腐蚀速率大大提高，这也是过热器蒸气需要控制在 540 ℃以下的重要原因[6]。Johansen 等人[7]在 500-1150 ℃条件下对玉米杆作了热解和燃烧实验，并对灰中元素的迁徙特性作了详细研究，发现 K 和 Cl 元素的释放具有紧密的同步关系。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。J. Pettesson 等[8]采用 304 不锈钢，在 O_2-H_2O 气氛下开展了 KCl 熔盐腐蚀实验，发现水蒸气的存在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 SO_2 等环境气氛下将发生硫酸化，可在一定程度上抑制管壁的腐蚀速率。

富氧燃烧方式使得电厂 CO_2 零排放成为可能，富氧燃烧模式下的生物质直燃发电则可实现 CO_2 负排放，应用前景广阔[11]。然而，富氧燃烧条件下的烟气再循环使得腐蚀性气体或者沉积物在炉内会进一步的富集，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，富氧燃烧模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 CO_2 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 则表现出相反的规律。由上可见，目前有关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，并且针对材料在富氧燃烧模式下的腐蚀规律还存在一定的分歧。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、腐蚀气氛等条件下开展了高温腐蚀实验，以期得到影响材料腐蚀特性的一般规律。

1 实验部分

1.1 腐蚀材料与镀盐方法

腐蚀实验选用 HR3C 和 TP347H 两种管材，其元素组成及含量见表 1。首先采用线切割工艺，从实际的过热器、再热器管上截取 10 mm×10 mm×3 mm 大小的试片，经抛光放入丙酮溶液超声清洗 1 h，而后进行烘干处理备用。

表 1. 合金材料的元素组成 [15, 16]

Table 1 Elemental composition of alloy materials

材料名称	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以涂抹法、喷雾法、浸盐法居多[17-19]。然而，上述方法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，本文设计了一套镀盐预处理系统，如图 1 所示。

首先,将放入 KCl 粉末的刚玉方舟置于水平管式炉 800 ℃恒温区内，在 N_2 携带气的吹扫作用下，KCl 蒸气被携带至低温区域（300 ℃），进而形成了以亚微米 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。镀盐前后样品表面效果如图 1（a）、（b）所示。为实现上述过程，本文设计了一套夹具，如图 1(c)所示，用以固定金属试片。

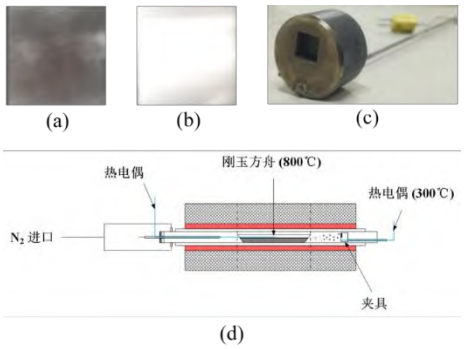


图 1. 镀盐系统及试片镀盐前后的对比（a,镀盐前；b, 镀盐后；c, 夹具；d, 镀盐系统）

Fig. 1 Salt vapor deposition system and schematic of KCl vapor deposition on steel sample surfaces (a, before depositing; b, after depositing; c, fixture; d, system of salt vapor deposition on steel sample surface)

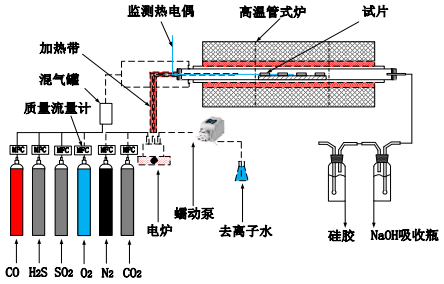


图 2 管式炉熔盐腐蚀实验系统

Fig. 2 Schematic of hot corrosion experimental system

1.2 高温腐蚀实验系统

实验搭建的管式炉高温腐蚀实验系统如图 2 所示。该实验系统包括配气部分，高温炉部分，以及尾气吸收部分。在配气部分，模拟烟气总流量设定为 500ml/min, 采用 N_2 和 CO_2 作为平衡气以分别模拟常规燃烧和富氧燃烧烟气环境；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 5cm 的恒温区中。高温炉管采用 99 刚玉材质，内径 40mm，管长 1000mm。系统尾气采用化学吸收法净化处理后排出室外。

熔盐腐蚀实验中，使用 TP347H、HR3C 镀盐试片作为待腐蚀样品，每个试片的镀盐量为 0.5mg/cm^2。常规燃烧方式下炉膛中 SO_2 浓度（体积）一般在 0.03-0.08%，而烟气再循环的累积富集效应会导致 SO_2 浓度提高 3-4 倍[20]，当使用高硫煤时则会出现更高的 SO_2 浓度，故选定 SO_2 浓度 0.2%开展试验。重点研究了富氧燃烧气氛下的高温腐蚀，并与空气燃烧环境进行了对比，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. 腐蚀工况列表

Table 2 Experiment conditions for hot corrosion tests.

	温度 / ℃	气体组分 / vol%				KCl 沉积量 /mg·cm^{-2}
		SO_2	O_2	H_2O	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

a: KCl 沉积量为 0 代表非熔盐腐蚀工况; b: 平衡气为 N_2 和 CO_2 分别代表传统和富氧燃烧烟气工况。

1.3 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。首先对试片用电子分析天平（Sartorius，0.001mg）称重，并记录重量及尺寸。经过一段时间腐蚀后取出试片，待冷却至室温后进行称重，记录同种工况下三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 以及平均腐蚀速率 V：

$$y = (W_2 - W_1) / A \quad (1)$$

$$V = y / t \quad (2)$$

式中：y —单位面积增重/mg·cm^{-2}；W_2—腐蚀后试片重量/mg；W_1—腐蚀前试片重量/mg；A —试片表面积/cm^2；t— 腐蚀时间/h；V — 平均腐蚀速率/mg·cm^{-2}·h^{-1}。

1.4 材料表征方法

对腐蚀试片形貌及成分通过扫描电镜和能谱分析（JOEL JSM-6390A）以及 X 射线衍射分析(X'Pert Pro)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 盐沉积预处理

腐蚀实验开始前，首先对镀盐过程进行了标定，以保证每个待腐蚀样表面的镀盐量相等。如图 3 显示了 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 小时范围内，盐沉积速率较高，沉积速率随时间逐渐减小；经过 1 小时以后，镀盐速率达到稳定，镀盐量呈线性增长趋势。经 2.5 小时后，样品表面镀盐预处理完成，表面的镀盐量达到 0.5mg/cm^2。

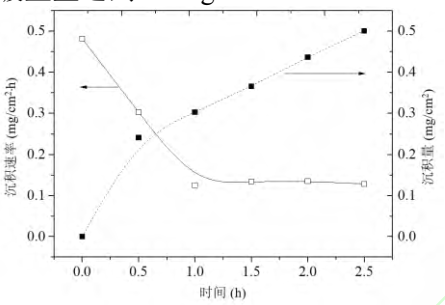


图 3. 氯化钾在试片表面沉积随时间的变化规律

Fig. 3 Deposition behavior of KCl by time

2.2 熔盐腐蚀的动力学分析

2.2.1 熔盐腐蚀和气氛腐蚀的比较

图 4 对于富氧燃烧烟气环境下气氛腐蚀与 KCl 的熔盐腐蚀情况作了对照。其中，黑色和红色数据点分别代表气氛腐蚀和熔盐腐蚀工况，R^2 代表曲线拟合度。可见，各腐蚀增重曲线均呈抛物线规律。在 550 ℃环境温度下，未镀盐样品 TP347H 的抛物线速率常数 a = 0.040，平均腐蚀速率 V = 0.0135 mg •cm^{-2} •h^{-1}，HR3C 的 a = 0.035，V = 0.0116 mg •cm^{-2} • h^{-1}；镀盐样品 TP347H 的 a 提高至 0.22，V 提高至原来的 5.32 倍，而 HR3C 的 a 提高至 0.19，V 提高至原来 5.17 倍；可见与气氛腐蚀相比，沉积 KCl 的两种材料腐蚀速率急剧增加，即与气氛腐蚀相比，熔盐腐蚀的程度更严重。有研究表明，富氧燃烧模式下的碱金属盐硫酸化加剧以及高浓度水蒸气的存在能够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 Cr 元素向合金表面迁移形成 Cr_2O_3 的保护性氧化膜过程[21]。但也有研究指出在灰中含有较多 CaO 时，熔融后的灰组分中含有较多的硅铝酸钙盐成分，会在合金氧化层外侧形成保护性灰层，导致腐蚀速率降低[22]。综上可见，腐蚀速率不仅取决烟气成分，还与合金表面沉积灰的组成密切相关，而在本实验中也发现了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。

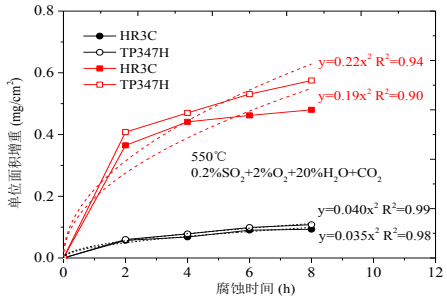


图 4. 镀盐条件下两种材料的氧化增重曲线

Fig. 4 Mass gain kinetics of TP347H and HR3C samples 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 ℃三个温度点开展了腐蚀增重实验。由图 5 可见，以 550 ℃，650 ℃为例分析，与 550 ℃时相比，650 ℃时 TP347H 的抛物线速率常数 a 提高至 0.491，平均腐蚀速率 V = 0.156 mg •cm^{-2} • h^{-1}，提高至原来的 11.6 倍，HR3C 的 a 提高至 0.213，V = 0.132 mg • cm^{-2} • h^{-1}，提高至原来的 11.4 倍，可见两种材料腐蚀速率急剧增加。分析原因，当温度越高时，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，使得腐蚀过程加剧。

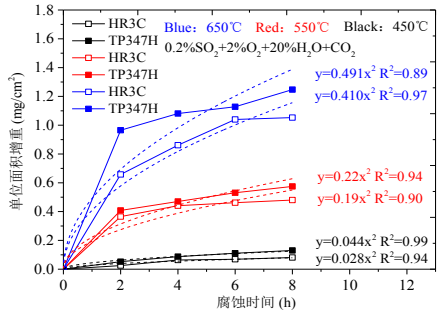


图 5 不同温度下两种材料的氧化增重曲线

Fig. 5 Mass gain kinetics of TP347H and HR3C samples in different temperature atmosphere

2.2.3 富氧燃烧气氛和空气燃烧气氛的对照

由图 6 可见，与 CO_2 作为平衡气相比，N_2 作为平衡气时 TP347H 的抛物线速率常数 a 提高至 0.29，平均腐蚀速率 V = 0.086mg •cm^{-2} •h^{-1}，提高了 19.4%，HR3C 的 a 提高至 0.24，V = 0.071 mg • cm^{-2} • h^{-1}，提高了 18.3%，可见两种材料腐蚀速率均增加。本研究发现高浓度 CO_2 对两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 条件下，能够促进合金内部 Cr 元素向表面迁移形成保护性氧化层，导致腐蚀程度稍轻。Paneru 等人[13]通过研究 310 以及 304 不锈钢两种材料的高温腐蚀特性也得到了类似的结论，而 Holcomb 等人[14]则指出高 CO_2 浓度对于合金腐蚀的抑制作用可能取决于合金的种类。

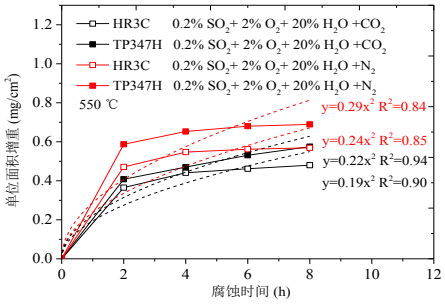


图 6 富氧燃烧模式与空气燃烧模式氧化增重曲线对比

Fig. 6 Mass gain kinetics of TP347H and HR3C samples in oxy-fuel and air atmosphere

2.2.4 水蒸气浓度的影响

由图 7 可见，与水蒸气浓度为 20%的烟气环境相比，不含水蒸气时 TP347H 的抛物线速率常数 a 提高至 0.45，平均腐蚀速率 $V=0.139\ mg \cdot cm^{-2} \cdot h^{-1}$，提高了 93.1%，HR3C 的 a 提高至 0.45，$V=0.103\ mg \cdot cm^{-2} \cdot h^{-1}$，提高了 71.7%，可见两种材料腐蚀速率均明显增加。

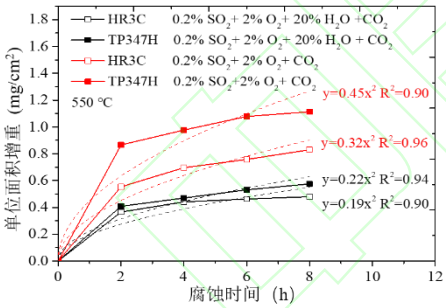


图 7 水蒸气浓度对熔盐腐蚀增重的影响

Fig. 7 Mass gain kinetics behavior in high moisture atmosphere

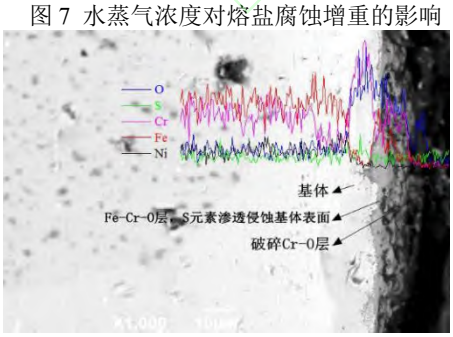
有学者研究了水蒸气对于 Fe_3Al 合金高温腐蚀的影响，认为水蒸气能促进合金表面过渡性 Al_2O_3 向 α-Al_2O_3 转变，该过程能有效减轻高温腐蚀程度[23]。分析原因，高浓度水蒸气会引发合金表面积氧化层中的活性位的竞争吸附，抑制 KCl 沉积物的硫酸化过程以及 HCl 的形成，并促使较多保护性氧化物形成，导致腐蚀问题减轻。

2.3 腐蚀层微观形态及成分分析

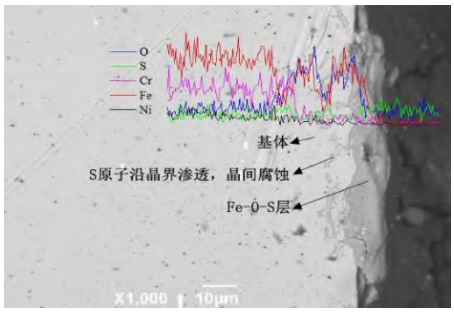
2.3.1 2%O_2+0.2%SO_2+20%H_2O+CO_2，550 ℃

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 氧化物层较为破碎。腐蚀层与基体结合较为紧密，出现了 S 元素向基体渗透侵蚀的现象。结合图 9(a)对 HR3C 的腐蚀层进行的 XRD 分析测试表明，其主要成分是 Fe_2O_3 和 $(Fe_{0.6}Cr_{0.4})_2O_3$，说明 KCl 的存在会抑制 HR3C 表面形成较为完整的 Cr 氧化物保护膜，导致 S 元素可以穿过腐蚀层向基体扩散。

从 8(b)可见，TP347H 的腐蚀层中 Cr 含量较少，主要由 Fe、O 元素组成，且含部分 S 元素。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 不同的是，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 $(Fe_{0.6}Cr_{0.4})_2O_3$ 为主，同时还出现了硫化物 Cr_5S_6 以及碳化物 Fe_5C_2，进一步说明了 TP347H 腐蚀过程更为严重。



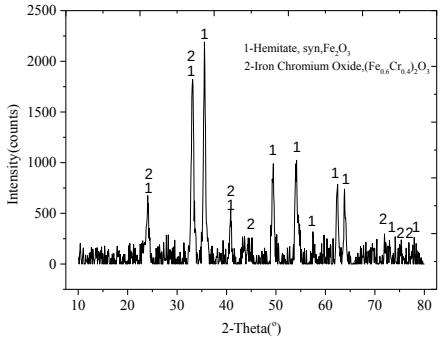
（a）HR3C，550 ℃，8h



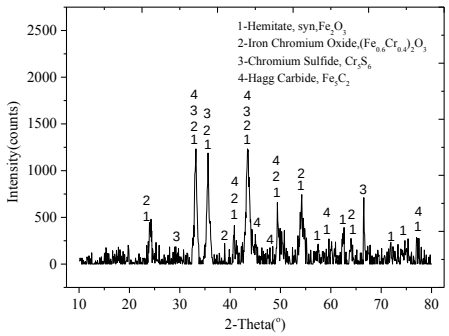
（b）TP347H，550 ℃，8h

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 SEM images of the specimen cross section after 8h corrosion test （2%O_2+0.2%SO_2+20%H_2O+CO_2）



（a）HR3C，550 ℃，8h



（b）TP347H，550 ℃，8h

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 at 550 ℃ （$2\%O_2+0.2\%SO_2+20\%H_2O+CO_2$）

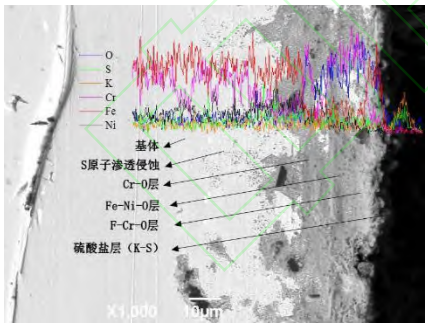
以上结果说明，HR3C 耐 KCl 熔盐腐蚀性能更强，分析原因，主要是 HR3C 中 Cr 含量更高导致的。而 TP347H 表面未能形成 Cr 氧化物层，相反地却形成了 Cr 硫化物。导致其腐蚀加剧。

2.3.2 $2\%O_2+0.2\%SO_2+20\%H_2O+N_2$，550 ℃

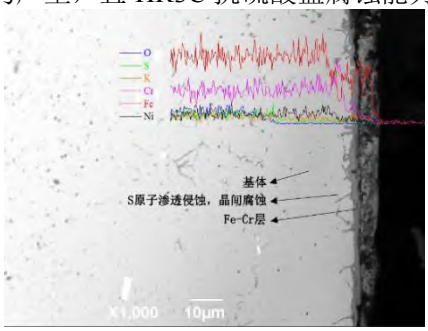
从图 10(a)可见，相比于图 8(a), HR3C 腐蚀层更厚，也说明常规空气气氛下合金的腐蚀程度更强。HR3C 的沉积盐层主要由 K、S 元素组成，可见 KCl 发生了明显的硫酸化过程。腐蚀层外缘 Fe、O、Cr 元素含量较高，腐蚀层中间部分及与基体结合处出现了 Ni 元素富集现象，且结合处 S 元素偏高，出现了 S 元素向基体内部大面积渗透侵蚀。从结构上来看腐蚀层与基体结合较为紧密。结合图 11(a)对 HR3C 的腐蚀层进行的 XRD 分析测试表明，其主要成分是 Fe_2O_3、$(Fe_{0.6}Cr_{0.4})_2O_3$ 和 $Fe_2Cr_2O_4$ 尖晶石类物质，还有少量的 $NiFe_2O_4$。

从 10(b)可见，TP347H 的沉积盐层主要由 Fe 及少量 Cr 元素组成，Cr 元素富集现象不明显。腐蚀层与基体结合处出现了较多的 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了晶间腐蚀，S 元素沿晶界向机体内部扩散，说明腐蚀程度更为严重。从结构上来看腐蚀层较为破碎疏松。结合图 11(b)对 TP347H 腐蚀层进行的 XRD 分析测试表明，其主要成分是 Fe_2O_3、K_2SO_4，此外还有少量 Fe_9S_{10}、$Fe_{1-x}S$ 类的铁硫化物。

综上，对比前述腐蚀增重结果，可见与 CO_2 作为平衡气相比，N_2 作为平衡气时，两种材料腐蚀程度更为严重，且 HR3C 抗硫酸盐腐蚀能力更强。



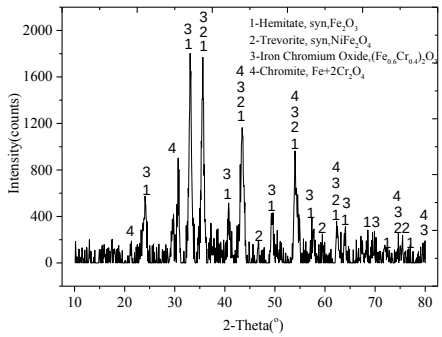
（a）HR3C，550 ℃，8h

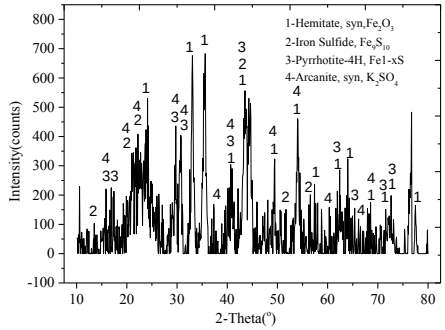


（b）TP347H，550 ℃，8h

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 SEM images of the specimen cross section of corrosion test ($2\%O_2+0.2\%SO_2+20\%H_2O+N_2$)





（a）HR3C，550 ℃，8h　　（b）TP347H，550 ℃，8h

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 at 550 ℃ （2%O_2+0.2%SO_2+20%H_2O+N_2）

3 结　论

本文主要研究了富氧燃烧气氛、KCl 沉积和温度对过热器/再热器材料（TP347H、HR3C）高温腐蚀特性的影响，用静态氧化增重法衡量材料的腐蚀严重程度，并结合 SEM-EDS 分析了腐蚀层的微观形貌及元素组成，结合 XRD 分析了腐蚀层成分。本文主要获得以下结论：

（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了 5 倍以上。

（2）高浓度的 CO_2 有助于金属表面形成更为致密的 Cr 氧化膜，金属表面硫化程度减弱，导致腐蚀程度减轻；水蒸气浓度的提高也能一定程度上促进金属表面形成氧化保护膜，进而减轻腐蚀。

（3）温度的提高能显著加剧过热器再热器材料腐蚀。与 450 ℃环境相比，两种材料在 650 ℃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。可见与 TP347H 相比，Cr、Ni 含量较高的 HR3C 耐高温腐蚀性能更强。

参考文献

[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 [J]. Journal of cleaner production, 2019.

[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. 2018. Synergistic Effect of Co-utilization of Coal and Biomass Char: An Overview [C] //, IOP Publishing; City. 012003.

[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, Jansens P, et al. Biomass combustion in fluidized bed boilers: Potential problems and remedies [J]. Fuel Processing Technology, 2009, 90: 21-50.

[6] Montgomery M, Vilhelmsen 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 ℃; the role of potassium [J]. Oxidation of Metals, 2005, 64: 23-41.

[9] Skrifvars B-J, Backman R, Hupa M, et al. Corrosion of superheater 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 kWth 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-Brzozowska 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. ASTM/ A312-312M. Standard specification for steamess, welded, and heavily cold worked austenitic stainless steel pipes [S]. USA, 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 aluminide 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 1073 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.