可潮解盐沉积诱发锅炉低温受热面腐蚀行为实验研究

郭 帅[1]，李鹏召[2]，兰 轩[2]，路晶晶[1]，武文霞[1]，谢云天[1]，刘 虎[2]
（1. 延安市质量技术监测研究院，陕西 延安 716000；
2. 西安交通大学能源与动力工程学院，陕西 西安 710049）

［摘 要］【目的】随着“双碳”目标提出，生物质燃料因其供应充足且零碳排放的特点受到广泛关注，生物质直燃或煤粉炉掺烧技术得到快速发展。但生物质燃烧引发的低温受热面腐蚀规律与传统燃煤锅炉中的硫酸腐蚀不同，其主要由可潮解的 NH_4Cl 和 $CaCl_2$ 作用，NH_4Cl 和 $CaCl_2$ 能够从不饱和蒸汽中吸收水分从而提高腐蚀温度，同时 Cl^- 也会促进腐蚀的发展，增加了生物质锅炉低温受热面选材难度。【方法】本研究以 NH_4Cl 和 $CaCl_2$ 作为典型可潮解盐，通过模拟烟气腐蚀实验，对 20G、ND 钢和 Corten 3 种锅炉低温受热面常用材料进行了潮解腐蚀研究。利用失重法结合 SEM、EDS 及 XRD 分析材料腐蚀速率、微观形貌与腐蚀产物，实验温度范围为 60~120 ℃。【结果】结果表明：在不同温度下，20G、ND 钢、Corten 的耐腐蚀能力差距较小；负载可潮解盐时，腐蚀温度越低，腐蚀速率越快，温度超过 100 ℃负载 NH_4Cl 时该规律失效。【结论】盐分的潮解能力与腐蚀能力相关性较弱，pH 值越低的盐分其腐蚀能力越强；潮解能力较强的盐分与潮解能力较弱的盐分混合后，潮解能力未见增强，但混合物的腐蚀能力可能强于单一盐分。温度为 100 ℃时 NH_4Cl 与 $CaCl_2$ 混合，潮解能力较强的 $CaCl_2$ 吸收了更多的水分增强了 NH_4Cl 的腐蚀能力。

［关 键 词］潮解；低温腐蚀；NH_4Cl；$CaCl_2$
DOI：10.19666/j.rlfd.202604055

［引用本文格式］（本段作者勿动）作者姓名. 中文标题[J]. 热力发电，年，卷(期)：起始页码-终止页码. 作者姓名. 英文标题[J]. Thermal Power Generation，年，卷(期)：起始页码-终止页码.

Experimental study on deliquescent salt-induced corrosion of boiler low-temperature heating surface materials

Guo Shuai[1], Li Pengzhao[2], Lan Xuan[2], Lu Jingjing[1], Wu Wenxia[1], Xie Yuntian[1], Liu Hu[2]
(1. Yan'an Quality and Technical Inspection Institute, Yan'an 716000, China;
2. Xi'an Jiaotong University, School of Energy and Power Engineering, Xi'an 710049, China)

Abstract: [Objective] With the introduction of the "dual carbon" goals, biomass fuels have gained widespread attention due to their abundant supply and zero-carbon-emission characteristics, leading to the rapid development of direct biomass combustion and co-firing technologies in pulverized coal boilers. Unlike the sulfuric acid corrosion in traditional coal-fired boilers, the low-temperature heating surface corrosion of biomass boilers is mainly caused by deliquescent chlorides. It is primarily driven by deliquescent NH_4Cl and $CaCl_2$, which can absorb moisture from unsaturated vapor, thereby raising the corrosion temperature. Meanwhile, Cl^- ions further promote corrosion, increasing the difficulty of material selection for low-temperature heating surfaces in biomass boilers. [Methods] In this study, NH_4Cl and $CaCl_2$ were used as representative deliquescent salts. Corrosion experiments under simulated flue gas conditions were conducted on three commonly used low-temperature heating surface materials—20G, ND steel, and Corten steel. The corrosion rate, micromorphology, and corrosion products were analyzed using the weight loss method combined with SEM, EDS, and XRD. To match the temperature of the low-temperature heating surfaces in boilers, the experimental temperature ranged from 60 °C to 120 °C. [Results]The following conclusions were obtained: at different temperatures, the corrosion resistances of 20G, ND steel and Corten steel showed only minor differences. When loaded with deliquescent salts, the corrosion rate increased as the temperature decreased. Apart from that, for the loaded NH_4Cl, the corrosion

收 稿 日 期：2026-04-14 修 回 日 期：2026-06-15 接 受 日 期：2026-06-17 网络首发日期：XXXX-XX-XX
基金项目：陕西省市场监督管理局科技计划（2022KY24）
Supported by：Shaanxi Provincial Administration for Market Regulation Science and Technology Project (2022KY24)
第一作者简介：郭帅（1979），男，主要研究方向为金属腐蚀，2579911414@qq.com。
通信作者简介：刘虎（1986），男，博士，副教授，主要研究方向为氢能储运、清洁燃烧技术和微尺度两相流模拟，epeliuhu@mail.xjtu.edu.cn。

rebounded slightly above 100 ℃ due to the release of HCl from partial decomposition. At all experimental temperatures, the corrosion rate of NH_4Cl was significantly higher than that of $CaCl_2$, and the difference between the two increased as the temperature decreased. [Conclusion] The deliquescence ability of salts does not fully correspond to their corrosiveness; instead, corrosiveness correlates strongly with the pH of the solution, and salts with lower pH values exhibit stronger corrosion ability. For example, the critical relative humidity of NH_4Cl is much higher than that of $CaCl_2$, yet the corrosion rate of NH_4Cl was consistently higher than that of $CaCl_2$ at all experimental temperatures, and the lower the temperature, the larger the difference in their corrosion rates. When the salt with strong deliquescence ability is mixed with the salt with weak deliquescence ability, the deliquescence ability will not be strengthened, but the corrosion ability of the mixture may be stronger than that of either individual salt. For example, NH_4Cl was mixed with $CaCl_2$ at 100 ℃. $CaCl_2$ has a stronger deliquescence ability. This enhanced the corrosion ability of NH_4Cl.

Key words: deliquescence; low temperature corrosion; NH_4Cl; $CaCl_2$

锅炉的排烟损失是影响其热效率的关键，排烟温度每降低 10 ℃，锅炉效率提高 0.6%[1]，且过低的烟温会导致低温受热面腐蚀[2]。随着“双碳”目标提出，生物质作为碳中性燃料得到广泛重视[3]。但由于燃料性质不同，生物质锅炉中出现了与燃煤锅炉低温受热面不同的腐蚀问题。传统燃煤锅炉燃料的硫含量较高，其低温受热面腐蚀的主要原因是烟气中的硫酸蒸汽发生凝结，形成的硫酸溶液引发金属的腐蚀[4]；而生物质燃料中硫含量较低，造成腐蚀的主要原因是积灰中的可潮解盐吸湿潮解，形成的电解质溶液引发金属的氯腐蚀[5]。燃煤锅炉低温受热面常用的耐硫酸腐蚀性能较好的 ND 钢在生物质锅炉中也发现了严重的腐蚀现象[6-7]。

为研究生物质锅炉低温腐蚀的原因，一些学者对现场的低温受热面积灰成分以及腐蚀产物进行了分析，发现生物质锅炉积灰中存在大量氯化物[8]。一些学者研究了 HCl 对低温受热面的腐蚀[9-11]，但实际烟气环境中 HCl 难以凝结，体积分数 30%水蒸气与 1 000 μL/L 氯化氢的环境中，烟气酸露点低于 75 ℃，而实际锅炉烟气中水蒸气一般不会达到 30%，盐酸露点在 60 ℃以下[12]。与盐酸露点相比，NH_4Cl 的结晶温度相对较高，在 10 μL/L HCl 与 10 μL/L NH_3 环境中，NH_4Cl 的结晶温度已经接近 100 ℃[13]。此外，HCl 的生成无需经历 SO_2 向 SO_3 催化氧化的过程（该过程转化率约为 3%），因此其在烟气中更易达到较高浓度。在 100 μL/L HCl 与 100 μL/L NH_3 环境中，NH_4Cl 的结晶温度超过 130 ℃，几乎与燃煤锅炉中 H_2SO_4 露点接近。其他可潮解盐具有更高的热稳定性，如 $CaCl_2$ 在 800 ℃以下几乎不会分解。因此研究可潮解盐中的氯腐蚀可能比研究 HCl 凝结后的腐蚀更值得关注。生物质锅炉中水蒸气含量较高，且氯化物的潮解能力较强，使得可潮解氯化物成为其低温腐蚀的主要诱因。

多数氯化物具有较强的潮解能力，可从不饱和蒸汽环境中吸收水分，从而提高低温腐蚀发生的温度。除了影响腐蚀发生最高温度外，沉积物中 Cl 似乎比其他元素对腐蚀速率的影响更大[14]。在现场分析中发现积灰中的可潮解物质以 $CaCl_2$ 和 NH_4Cl 为主，但其潮解后形成的腐蚀性介质对金属的腐蚀速率、腐蚀形貌及腐蚀机理的定量研究仍较缺乏。本文将以 $CaCl_2$ 和 NH_4Cl 作为典型可潮解盐，通过模拟积灰环境，在金属样品表面精确负载特定质量的可潮解盐，研究不同盐分在吸湿潮解条件下对金属的腐蚀行为，并通过腐蚀失重分析及表面形貌观察等手段，定量评估不同可潮解盐的腐蚀性强弱，为生物质燃料低温受热面的腐蚀防护提供理论依据。

1 实验方法

1.1 实验系统

为研究不同材料在不同可潮解盐工况下的耐腐蚀情况，本研究采用模拟烟气法进行腐蚀实验，图 1 为实验系统示意。系统包含气瓶、流量计、注射泵、蒸发器、腐蚀平台和尾气处理装置。气瓶内是模拟烟气，注射泵将水注入蒸发器中，在蒸发器内汽化，水蒸气和模拟烟气在三通阀位置混合后进入腐蚀平台，之后排出到尾气处理装置。

1.2 样品制备

实验选取的研究对象为 20G、ND 钢和 Corten，这些是目前较为广泛使用或研究的低温受热面的钢材，其各元素的质量分数如表 1 所示。使用线切割方法将金属材料切割成 10 mm×10 mm×2 mm 的长方体薄块，使用磨料粒径约为 13 μm（打磨后金属表面粗糙度为 5~7 μm）的水磨砂纸对金属样品的上表面进行打磨，将金属样品放在丙酮中清洗后

冷风吹干。

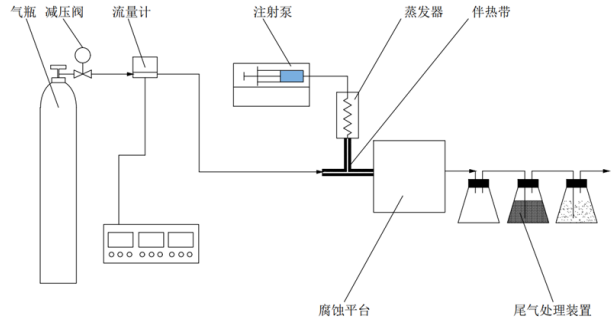


图 1 模拟烟气法腐蚀实验系统示意

Fig.1 Schematic diagram of simulated flue gas corrosion experimental system



a) 加工后　　b) 负载盐分后

图 2 腐蚀前样品宏观形貌

Fig.2 Morphology of the sample before corrosion

表 1 金属的元素组成　　单位：*w*/%

Tab.1 Elemental composition of metal samples

材料	Fe	Ti	C	Si	Mn	Cr	Cu	Sb	P	S	Ni	Mo
20G	98.79		0.18	0.42	0.56				0.03	0.02		
ND	97.52		0.07	0.39	0.45	1.11	0.29	0.06	0.04	0.07		
Corten	96.89		0.08	0.55	0.71	0.56	0.46		0.02	0.01	0.71	0.01

1.3 分析方法

重量法是腐蚀研究中经典、直接的表征手段之一，通过测量材料在腐蚀前后的质量变化，定量评估腐蚀速率和耐蚀性。负载可潮解盐后的腐蚀样品存在盐分无法完全清理并且可能溶解发生化学反应的现象，此时的腐蚀增重并不能完全准确反应腐蚀程度，因此，采用失重法进行测量。

$$W_{\mathrm{L}}=\frac{W_0-W_1}{S} \tag{1}$$

式中：W_{L} 为金属的腐蚀失重，g/cm^2；W_0 为腐蚀前样品质量，g；W_1 为被腐蚀后并清除腐蚀产物后的质量，g；S 为样品在腐蚀介质中参与腐蚀反应的表面积，cm^2。

经过腐蚀后的样品均使用 5%质量分数柠檬酸溶液清洗 10 min。清洗后试样用无水乙醇脱水，50 ℃真空干燥 1 h，冷却至室温后称重，采用的电子天平精度为 0.01 mg，对于腐蚀失重大于 0.1 mg 的样品能够满足测量精度的要求。除此之外，本研究还借助扫描电镜（SEM）、能谱分析（EDS）和 X 射线衍射仪（XRD）分析盐分的腐蚀机理。

2 结果与讨论

2.1 单一盐分的潮解腐蚀

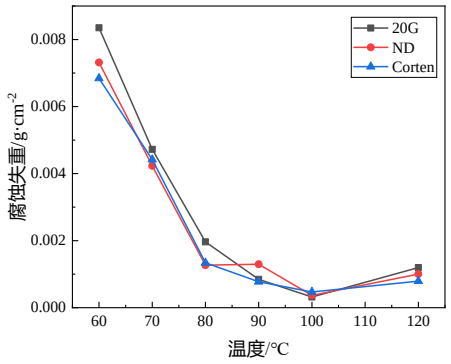
表 2 列出了单一盐分潮解腐蚀试验工况设置。图 3a)为不同材料在负载 NH_4Cl 时腐蚀失重随温度变化曲线。20G、ND 钢、Corten 3 种材料的腐蚀失重基本一致。随着温度的升高，腐蚀失重总体呈现下降趋势，其中温度为 60~80 ℃时腐蚀失重的下降率明显较快，以 20G 为例，温度为 60~80 ℃时随温度的平均变化率为 3.195 g/(m^2·℃)，温度为 80~100 ℃时随温度的平均变化率为 0.821 g/(m^2·℃)。当温度提高到 100 ℃以上时，腐蚀失重出现轻微增长，主要原因可能是腐蚀温度的提高加快了氧化速率，还有可能是因为 NH_4Cl 在高温下发生缓慢分解形成 HCl。尽管 HCl 易挥发，但仍然可能在分解后短暂与金属接触造成腐蚀。

图 3b)为不同材料在负载 $CaCl_2$ 时随温度变化的腐蚀失重曲线。由图 3b)可知，失重规律和 NH_4Cl 负载时基本一致。温度为 60~70 ℃时腐蚀失重下降率较快，以 20G 为例，温度为 60~70 ℃时随温度的平均变化率为 0.687 g/(m^2·℃)，70~100 ℃时随温度的平均变化率为 0.097 g/(m^2·℃)。尽管温度为 60~100 ℃时，$CaCl_2$ 均能从体积分数 20%的水蒸气环境中吸收大量水分，但温度越高吸收的水分越少，形成的盐溶液浓度则越高，这会抑制氧气在溶液中的溶解从而导致腐蚀减弱。

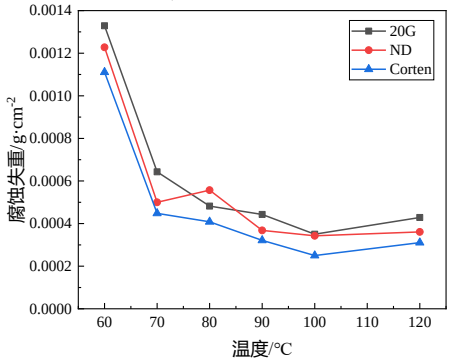
表 2 单一盐分潮解腐蚀工况

Tab.2 Deliquescence corrosion conditions

温度/℃	盐分	氧气体积分数/%	水蒸气体积分数/%	反应时间/h
60、70、80、90、100、120	NH_4Cl、$CaCl_2$	5	20	24



a) 负载 NH_4Cl



b) 负载 $CaCl_2$

图 3 不同材料在 60~120 ℃腐蚀失重

Fig.3 Corrosion weight loss of different metal materials at 60~120 ℃

当样品表面存在可潮解盐时，不仅需要考虑水露点，还需要考虑可潮解盐的吸水作用。NH_4Cl 与 $CaCl_2$ 的饱和水溶液平衡蒸汽压如表 3 所示[15]。

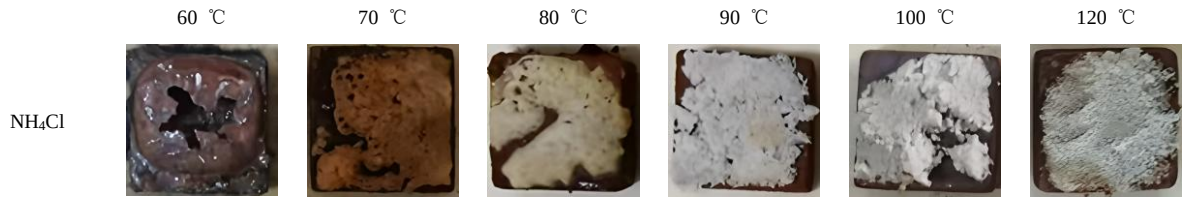
当温度为 65~70 ℃时，NH_4Cl 的临界相对湿度为 68%~70%，差分法计算得到体积分数 20% 水蒸气对应的平衡蒸汽温度约为 68 ℃。温度为 100 ℃时 $CaCl_2$ 的临界相对湿度约为 18.1%，显然 20%湿度对应的平衡蒸汽温度已经超过 100 ℃。使用温度为 90 ℃与 100 ℃时的数据向上差分计算得到体积分数 20%水蒸气对应的平衡蒸汽温度约为 103 ℃。NH_4Cl 的平衡蒸汽温度在腐蚀失重变化率较大的温度区间（60~80 ℃），而 $CaCl_2$ 的平衡蒸汽温度在腐蚀失重变化率较小的温度区间（70~120 ℃）。这可能是因为 $CaCl_2$ 水溶液为中性，发生的电化学腐蚀以吸氧腐蚀为主，尽管溶液未饱和，但过高的离子浓度会导致溶液中的含氧量非常低，因此在相对湿度以下时，腐蚀速率随温度的降低增长较慢。NH_4Cl 主要发生析氢腐蚀，基本不受溶解氧量的影响，因此过饱和状态下腐蚀失重随温度降低的增长率较高。

表 3 饱和水溶液平衡蒸汽压

Tab.3 Equilibrium vapor pressure of saturated aqueous solution

温度/℃	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
$CaCl_2$ 饱和水溶液平衡蒸汽压/kPa		0.49	0.81	0.89	1.40	2.06	3.58	5.44	8.19	12.27	18.33
NH_4Cl 饱和水溶液平衡蒸汽压/kPa	0.51	0.99	1.84	3.27	5.51	8.98	14.08	21.37	31.51	45.15	63.34

图 4 为负载可潮解盐时 20G 在不同温度下潮解腐蚀的宏观形貌。随着温度的升高，负载 NH_4Cl 的样品腐蚀后，样品表面颜色由黑色变为红褐色。由于盐分的潮解作用，可潮解盐与水接触后粘度较高会粘在样品表面不易脱落，温度越低，NH_4Cl 附着越严重。温度为 60 ℃时，由于腐蚀速率较快，同时样品表面水分含量较高，表面没有观察到明显的白色粉末（NH_4Cl）。使用毛刷清理后发现，温度为 70 ℃时 NH_4Cl 附着最多，并且由于腐蚀产物与 NH_4Cl 相互混合导致表面呈现黄褐色。温度为 90 ℃与 100 ℃时样品表面未被完全腐蚀，呈现出细小的点状腐蚀，银白色样品基体暴露出来。温度为 120 ℃时腐蚀后负载的 NH_4Cl 最为松散，但仍然存在一定的腐蚀，且基体表面完全被腐蚀产物覆盖。温度为 60~100 ℃时，负载 $CaCl_2$ 腐蚀后的样品表面始终存在一层水膜，并且由于溶液中含有 $CaCl_2$ 以及部分腐蚀产物导致液体的表面张力较大，液膜的厚度较大。温度为 100 ℃时，尽管负载 $CaCl_2$ 腐蚀后的样品表面存在液体，但金属基本未被腐蚀。温度为 120 ℃时样品表面不再出现明显的液态物质，但 $CaCl_2$ 的附着比较严重，难以通过简单吹扫将其去除。



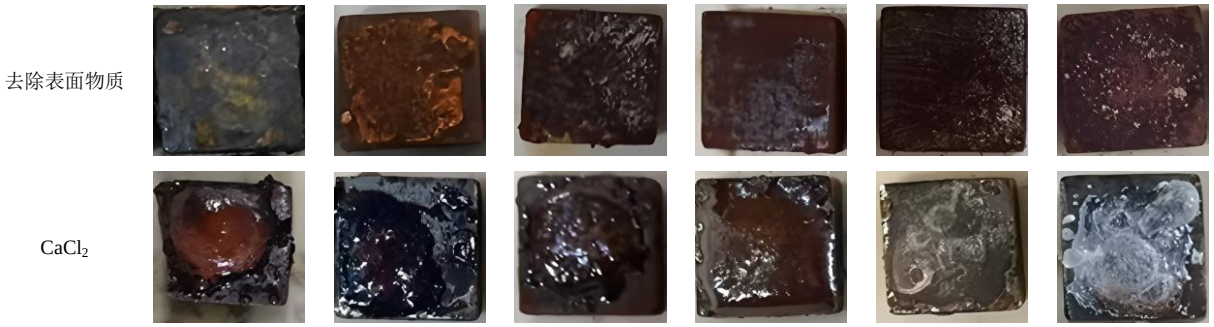
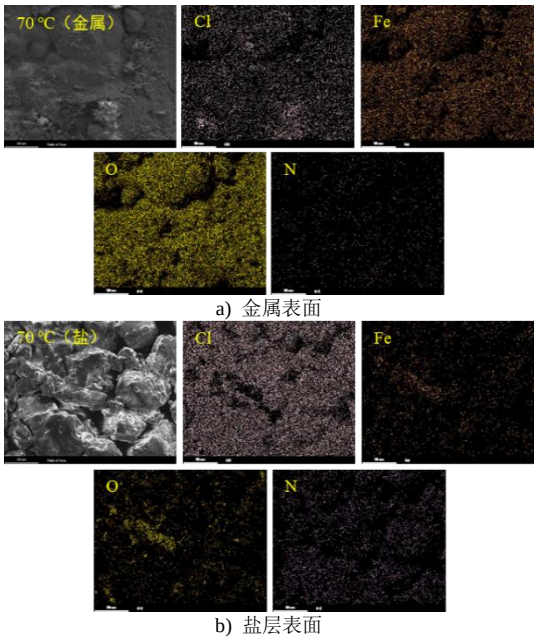


图 4 负载可潮解盐时 20G 在不同腐蚀温度下 24 h 腐蚀宏观形貌

Fig.4 The macroscopic corrosion morphology of 20G at different corrosion temperatures for 24 h under the condition of load deliquescent salt

由于 20G、ND 钢、Corten 3 种材料的腐蚀失重曲线基本一致，三者在本文所研究的潮解盐腐蚀条件下耐腐蚀性能无显著区别，后续分析均采用 20G 作为代表进行研究。当温度大于等于 70 ℃时，盐层与基体表面区分较为明显，可以用机械方式将盐层从表面剥离完全。因此，在 SEM 测试时可以分别对盐层表面与基体表面进行观察。图 5 为 20G 负载 NH_4Cl，温度为 70 ℃时样品腐蚀后放大 200 倍的微观形貌与元素分布。基体表面 Fe、Cl、O 3 种元素分布情况一致，与 Cl 元素相比，N 元素能谱强度较低，说明 Cl 并非完全以 NH_4Cl 形式存在，此时表面残留的腐蚀产物既有金属氧化物，也有金属氯化物。盐层表面的 Fe 元素与 O 元素分布一致，且与 Cl 元素分布相反，说明与盐层混合的腐蚀产物以金属氧化物为主。Cl 主要以 NH_4Cl 形式存在，金属氯化物较少。随着腐蚀温度的增加，吹扫后样品表面残留的 NH_4Cl 减少，同时腐蚀减轻。



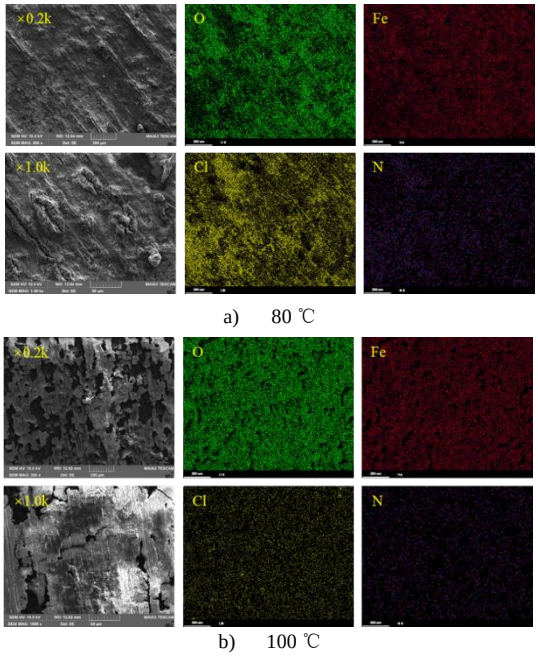
a) 金属表面

b) 盐层表面

图 5 20G 负载 NH_4Cl 时 70 ℃腐蚀后微观形貌与元素分布

Fig. 5 Morphology and element distribution of 20G after corrosion at 70 °C under the condition of loading NH_4Cl

图 6 为 20G 在负载 NH_4Cl，温度为 80、100 ℃时样品腐蚀后基体表面微观形貌与放大 200 倍下的元素分布。80 ℃时样品表面粗糙，有大量团聚的突起颗粒，Cl 元素存在大量不均匀分布，可能是 NH_4Cl 粘在样品表面不易吹扫。温度为 100 ℃时样品表面相对光滑，但存在不连续的情况，可能是因为腐蚀产物较少不能完全覆盖基体表面导致，各元素分布较为均匀，Fe 元素与 O 元素能谱强度较高，Cl 元素与 N 元素含量明显少于温度为 80 ℃时的样品。根据上述分析基本可以看出，当温度为 70~80 ℃时，尽管表面盐分与基体存在明显的分层现象，但简单吹扫难以将 NH_4Cl 完全从金属表面脱离，当温度超过 100 ℃时，样品表面 NH_4Cl 更加容易被吹扫下来。



a) 80 ℃

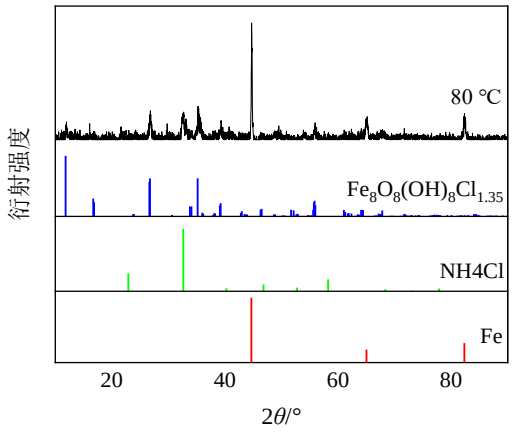
b) 100 ℃

图 6 20G 负载 NH_4Cl 时不同温度腐蚀后微观形貌与元素分布

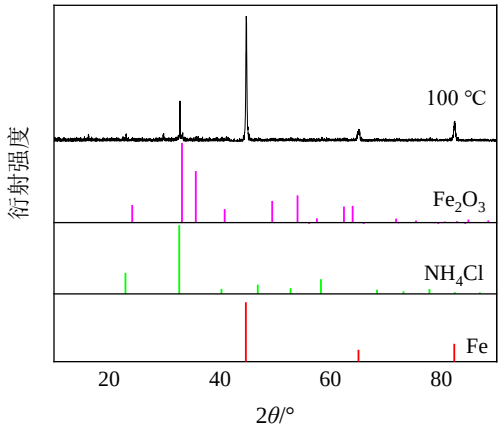
Fig.6 Morphology and element distribution of 20G after

corrosion at different temperatures under the condition of loading NH_4Cl

图 7 为 20G 负载 NH_4Cl，温度为 80 ℃、100 ℃时样品腐蚀后产物。温度为 80 ℃时出现腐蚀产物 $Fe_8O_8(OH)_8Cl_{1.35}$，这可能是氯化物向氧化物转化过程中的中间物质。$Fe_8O_8(OH)_8Cl_{1.35}$ 是一种复杂的铁基化合物，是铁的氧化物、氢氧化物和氯化物组成的物质，氯的数量为 1.35 表明其为非整数比化合物，这在复杂矿物或合成材料中常见。在含 HCl 烟气对金属的腐蚀中也检测到了该物质[9]，说明尽管腐蚀介质不同，但 Cl^-的腐蚀存在相似之处。温度为 100 ℃时腐蚀产物为 Fe_2O_3，但相对含量较低导致衍射峰不明显。



a) 80 ℃



b) 100 ℃

图 7 20G 负载 NH_4Cl 时不同温度腐蚀后产物
Fig.7 The corrosion products of 20G loaded with NH_4Cl at different temperatures

2.2 混合盐分的腐蚀行为

由于 NH_4Cl 与 $CaCl_2$ 在低温时均会发生严重潮解以及明显的腐蚀现象，因此研究两者混合后的潮解以及腐蚀能力时选择腐蚀温度为 80、100 ℃，进而研究 2 种易潮解物质的混合是否会加重潮解和腐蚀，试验工况设置如表 4 所示。

表 4 不同阳离子盐分的潮解腐蚀工况
Tab.4 Deliquescence corrosion conditions of different cationic salts

温度/℃	盐分	氧气体积分数/%	水蒸气体积分数/%	反应时间/h
80、100	50%（质量分数，下同）NH_4Cl+50%$CaCl_2$	5	20	24

温度为 80、100 ℃时，20G 负载 50%NH_4Cl+50%$CaCl_2$ 的腐蚀失重情况如图 8 所示。温度为 80 ℃时混合后样品的腐蚀失重低于单独负载 NH_4Cl 而高于单独负载 $CaCl_2$，此时 NH_4Cl 与 $CaCl_2$ 均能够吸收较多水分，$CaCl_2$ 的强吸湿性并未增加 NH_4Cl 的吸水率，反而起到了稀释 NH_4Cl 的作用，提高了可潮解盐的 pH 值减缓了电化学腐蚀速率。温度为 100 ℃时混合后的腐蚀失重则高于单独负载 NH_4Cl 和 $CaCl_2$，同时由图 4 可发现，此时 NH_4Cl 表面比较干燥，吸水能力较差，而 $CaCl_2$ 的加入则会增加盐层中的水分从而加重腐蚀。

图 9 为 20G 在温度为 80、100 ℃时负载 50%NH_4Cl+50%$CaCl_2$ 腐蚀后的宏观形貌。温度为 80 ℃时盐分出现团聚现象导致部分样品表面未被盐层覆盖，此时盐分的中间仍然能够看到白色物质，其为未反应的可潮解盐，四周红褐色物质是渗透的 Fe 被氧化的产物。温度为 100 ℃时盐分仍然能够均匀覆盖在样品表面，白色物质与红褐色物质掺杂在一起。对比图 4，在温度为 80、100 ℃时，20G 分别单独负载 NH_4Cl 和 $CaCl_2$ 后可以发现，2 种盐在混合后的潮解能力介于 2 种盐单独负载之间，且没有出现 2 种可潮解盐混合后潮解加重的情况。从腐蚀产物形貌上看，温度为 100 ℃时样品的腐蚀明显比单独负载时更加严重。

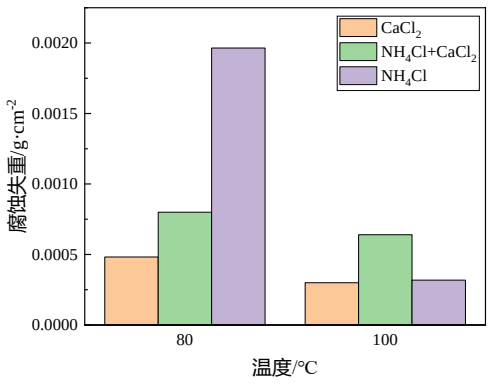


图 8 80 ℃与 100 ℃时 20G 负载 50%NH_4Cl+50%$CaCl_2$ 的腐

蚀失重

Fig.8 Corrosion weight loss of 20G loaded with 50%NH_4Cl+50%$CaCl_2$ at 80 ℃ and 100 ℃

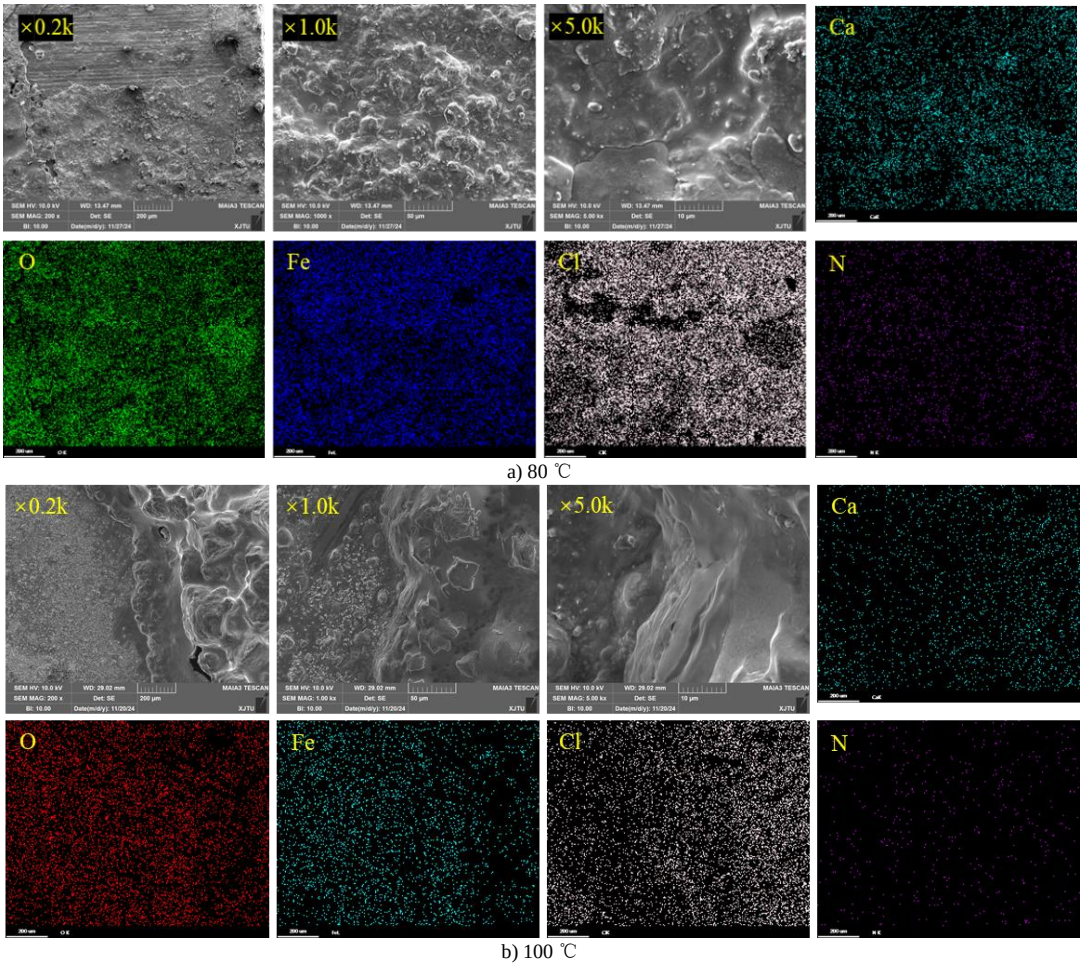


a) 80 ℃ b) 100 ℃

图 9 20G 在 80 ℃和 100 ℃时负载 50%NH_4Cl+50%$CaCl_2$ 腐蚀后的宏观形貌

Fig.9 Macroscopic corrosion morphology of 20G loaded with 50%NH_4Cl+50%$CaCl_2$ at 80 ℃ and 100 ℃

图 10 为 20G 在负载 50%NH_4Cl+50%$CaCl_2$ 时样品腐蚀微观形貌和 200 倍元素分布。观察宏观形貌时发现温度为 80 ℃时样品表面的盐分和腐蚀产物团聚成了一整块物质，且粘附在了样品表面。对团聚物的边界处进行观察，图像左侧平整且相对光滑、右侧隆起。隆起部分的 O 元素、Fe 元素含量相对较低，Ca 元素与 Cl 元素含量相对较高，此处观察到 N 元素含量较低，可能是因为 NH_4Cl 的潮解能力较弱，被包裹在 $CaCl_2$ 中间。温度为 100 ℃时由于潮解吸收的水分减少，可潮解盐团聚的现象减弱，因此腐蚀产物相对均匀，从 Fe、O、Cl 3 种元素的分布情况来看，O 和 Cl 2 种元素均分布广泛，Fe 的腐蚀产物氧化物与氯化物可能同时存在。温度为 100 ℃时 N 元素的能谱强度明显高于温度为 80 ℃时，这可能是因为温度为 100 ℃时 N 元素的分布更加均匀。



a) 80 ℃

b) 100 ℃

图 10 20G 在负载 50%NH_4Cl+50%$CaCl_2$ 腐蚀微观形貌

Fig.10 Microscopic corrosion morphology of 20G loaded with 50%NH_4Cl+50%$CaCl_2$

图 11 为 20G 负载 50%$CaCl_2$+50%NH_4Cl，温度为 80、100 ℃条件下腐蚀 24 h 的产物。腐蚀后的 NH_4^+仍然主要以 NH_4Cl 形式存在，Ca^{2+}则与金属氧化物结合形成 $Ca_2Fe_2O_5$，温度为 80 ℃时腐蚀产物主要为 $FeCl_2{\cdot}2H_2O$ 与 $Ca_2Fe_2O_5$，温度为 100 ℃时腐蚀产物主要为 $Fe_2(OH)_3Cl$ 与 $Ca_2Fe_2O_5$。NH_4Cl 仍然大量存在而 $CaCl_2$ 较少的主要原因是 NH_4Cl 潮解能力较低，大量 NH_4Cl 既未完全溶解

又未参与反应。如图 9a)所示，样品表面 NH_4Cl 发生了团聚，减少了与金属表面的接触。$FeCl_2·2H_2O$ 与 $Fe_2(OH)_3Cl$ 均为腐蚀过程中的中间产物，$FeCl_2·2H_2O$ 是电化学腐蚀后的产物，还未氧化，$Fe_2(OH)_3Cl$ 中 Fe 为+2 价，是氧化为+3 价 Fe 的中间物质。$Ca_2Fe_2O_5$ 中 Fe 为+3 价，是 Fe 完全被氧化后与 Ca 结合的产物。温度为 100 ℃时单独负载 NH_4Cl 时的主要产物为 Fe_2O_3，混合了 $CaCl_2$ 后，由于其潮解能力较强，能够维持腐蚀产物的水分，抑制产物的脱水过程，使产物未能完全脱水而仍然保留 H 元素。从腐蚀产物上看，单独负载一种可潮解盐和负载 2 种可潮解盐混合物的腐蚀过程较为相似，温度较低时盐吸水较多，电化学腐蚀速率较快，当温度升高后水分减少导致电化学腐蚀总量减少，氧化速率加快，因此在较高温度时腐蚀产物为高价金属氧化物，温度较低时存在较多腐蚀中间产物。

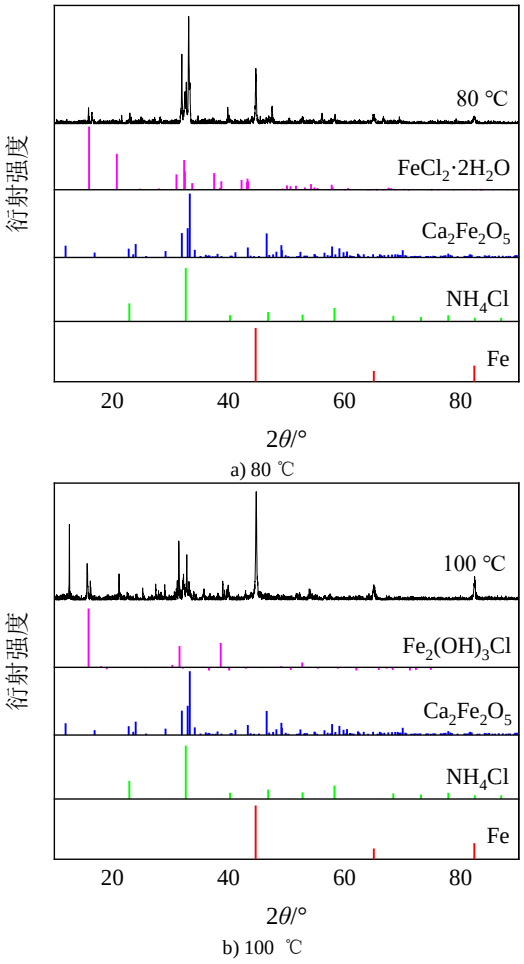


图 11 20G 负载 50%$CaCl_2$+50%NH_4Cl 腐蚀产物

Fig.11 Corrosion products of 20G loaded with 50%$CaCl_2$+50%NH_4Cl

3 结 论

1）在不同温度下 20G、ND 钢、Corten 的耐腐蚀能力差距较小。

2）负载可潮解盐时，腐蚀温度越低，腐蚀速率越快。存在一个例外，NH_4Cl 在温度超过 100 ℃时可能会发生分解导致 HCl 腐蚀，使腐蚀速率加快。

3）盐分的潮解能力与腐蚀能力的相关性较弱，与溶液 pH 值的相关性较大，pH 值越低的盐分其腐蚀能力越强。在实验工况下，NH_4Cl 的临界相对湿度远大于 $CaCl_2$，但在不同温度下 NH_4Cl 的腐蚀速率始终高于 $CaCl_2$，温度的降低减少了潮解能力对吸水量的影响，温度越低两者腐蚀速率的差距越大。

4）当潮解能力较强但腐蚀性较弱的盐与潮解能力较弱但腐蚀性较强的盐混合时，潮解能力较强的盐分能够为潮解能力较弱的盐分吸收更多的水分，混合盐分的腐蚀能力强于单一盐分的腐蚀能力。

[参 考 文 献]

［1］ 张国光, 隋艳. 排烟热损失对燃煤工业锅炉热效率的影响[J]. 洁净煤技术, 2015, 21(4): 77.

Zhang G G, Sui Y. Influence of heat loss from smoke exhaust on thermal efficiency of industrial coal fired boiler[J]. Clean Coal Technology, 2015, 21(4): 77.

［2］ 龚燊, 陈霜玲, 赵联淼, 等. 垃圾焚烧发电厂烟气余热的回收利用[J]. 节能与环保, 2016(6): 67.

Gong S, Chen S L, Zhao L M, et al. Recovery and utilization of flue gas waste heat in waste incineration power plant[J]. Energy Conservation and Environmental Protection, 2016(6): 67.

［3］Wu T, Liu K K, Cheng X X, et al. Analysis of energy, carbon emissions and economics during the life cycle of biomass power generation: case comparison from China[J]. Biomass and Bioenergy, 2024, 182: 107098.

［4］ 岑可法, 樊建人, 池作和, 等. 锅炉和热交换器的积灰、结渣、磨损和腐蚀的防止原理与计算[M]. 北京: 科学出版社, 1994.

Cen K F, Fan J R, Chi Z H, et al. Prevention principle and calculation of fouling, slagging, abrasion and corrosion of boiler and heat exchanger[M]. Beijing: Science Press, 1994.

［5］ 许适群. 关于露点腐蚀及用钢的综述[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2000, 17(1): 1.

Xu S Q. Dew point corrosion and appropriate steels for the service[J]. Corrosion & Protection in Petrochemical Industry, 2000, 17(1): 1.

［6］ Vainio E, Ruozzi A, Kinnunen H, et al. Low-temperature corrosion in a BFB boiler firing biomass and waste streams—online measurement technique for monitoring deposit corrosivity[J]. Fuel, 2024, 371(Part B): 131864.

［7］ Ma L, Wei W, Sun F Z, et al. Research on formation mechanism of typical low-temperature fouling layers in biomass-fired boilers[J]. Case Studies in Thermal Engineering, 2022, 35: 102076.

［8］ Vainio E, Vänskä K, Laurén T, et al. Impact of boiler load and limestone addition on SO_3 and corrosive cold-end deposits in a coal-fired CFB boiler[J].

thermal conversion of biomass and waste[J]. Fuel, 2023, 346: 128061.

［12］Adams B, Senior C. Curbing the blue plume: SO3 formation and mitigation[J]. Power, 2006, 150(4): 39-41.

［13］Vainio E, Kinnunen H, Laurén T, et al. Low-temperature corrosion in co-combustion of biomass and solid recovered fuels[J]. Fuel, 2016, 184: 957.

［14］Jones F, Ryde D, Hjörnhede A. Down-time Fuel, 2021, 304: 121313.

［9］ 陆阳. 深度余热利用时高含湿烟气中酸性气体对 ND 钢的低温腐蚀实验研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2023.

Lu Y. Experimental study on low temperature corrosion of ND steel by acid gases in high moisture flue gas during deep waste heat utilization[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2023.

［10］马磊. 生物质直燃锅炉低温烟气灰沉积特性与低温受热面安全准则研究[D]. 济南: 山东大学, 2022.

Ma L. Research on characteristics of deposition in low temperature flue gas and safety criteria for low temperature heating surface in biomass-fired boiler[D]. Jinan: Shandong University, 2022.

［11］Vainio E, Yrjas P, Hupa L, et al. Cold-end corrosion caused by hygroscopic ammonium chloride in corrosion in boilers[J]. Fuel Processing Technology, 2016, 141(Part 2): 276.

［15］National Research Council. International critical tables of numerical data, physics, chemistry and technology[M]. Washington, DC: The National Academies Press, 1930.

（责任编辑 邓玲惠）