

腐蚀气体与铁基化合物反应的热力学分析*

吴文亚¹, 魏博^{1†}, 李光辉², 陈丽娟¹, 王建江¹, 马金荣²

(1. 新疆大学 煤炭清洁转化与化工过程自治区重点实验室, 新疆 乌鲁木齐 830046;

2. 新疆新业能源化工有限责任公司, 新疆 乌鲁木齐 831300)

摘要: 为了理解复杂气氛条件下锅炉内金属及其氧化物的腐蚀现象, 基于热力学分析的方法, 根据吉布斯自由能最小的原理计算了在复杂气氛(CO、H₂S、HCl)条件下不同温度系统内化合物的物料组成以及发生的主要反应的吉布斯自由能随温度的变化, 得到了CO、H₂S和HCl与铁基化合物反应的热力学分析结果. 结果表明: 在温度大于580 °C时, Fe₃O₄开始被CO还原成结构疏松的FeO; 温度在700 °C左右时, H₂S腐蚀和S腐蚀会协同进行, 对锅炉受热面造成严重破坏; HCl腐蚀主要发生在低温阶段(300 °C左右), 锅炉正常运行期间受热面壁附近区域一般不会产生此类型的高温腐蚀.

关键词: 复杂气氛; 铁基化合物; 高温腐蚀; 热力学

DOI: 10.13568/j.cnki.651094.651316.2020.10.19.0001

中图分类号: TK224.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 2096-7675(2021)02-0168-06

引文格式: 吴文亚, 魏博, 李光辉, 等. 腐蚀气体与铁基化合物反应的热力学分析[J]. 新疆大学学报(自然科学版)(中英文), 2021, 38(2): 168-173.

英文引文格式: WU W Y, WEI B, LI G H, et al. Thermodynamic analysis of the reaction of the corrosive atmosphere with iron-based compounds[J]. Journal of Xinjiang University(Natural Science Edition in Chinese and English), 2021, 38(2): 168-173.

Thermodynamic Analysis of the Reaction of the Corrosive Atmosphere with Iron-Based Compounds

WU Wenyua¹, WEI Bo¹, LI Guanghui², CHEN Lijuan¹, WANG Jianjiang¹, MA Jinrong²

(1. Key Laboratory of Coal Clean Conversion & Chemical Engineering Process, Xinjiang Uygur Autonomous Region, School of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi Xinjiang 830046, China;

2. Xinjiang Xinye Energy and Chemical Co. Ltd., Wujiaqu Xinjiang 831300, China)

Abstract: In order to understand the corrosion phenomenon of metal and its oxides in boiler under complex atmosphere, based on the method of thermodynamic analysis and the principle of gibbs free energy minimization, the material composition of compounds and the gibbs free energy of major reactions in different temperature systems under complex atmosphere were calculated, and the influence of thermodynamic analysis of the reactions of CO, H₂S, and HCl with iron-based compounds, final corrosion products in complex atmosphere and effect of intermediate products on high temperature corrosion were also obtained. The results show that when the temperature is greater than 580 °C, Fe₃O₄ is reduced by CO to FeO with loose structure. When the temperature is around 700 °C, H₂S corrosion and S corrosion would be carried out in coordination, causing serious damage to the boiler heating surface. HCl corrosion mainly occurs in the lower temperature stage (about 300 °C), and this type of high-temperature corrosion is generally not occurred near the heating surface of the boiler under normal operating conditions.

Key words: complex atmosphere; iron-based compounds; high temperature corrosion; thermodynamics

0 引言

按照国家环保部门对锅炉氮氧化物超低排放标准的要求, 通常锅炉采用低过量空气系数燃烧或空气分级送入等^[1]低氮燃烧方式, 来降低NO_x的排放. 这种低氮燃烧方式会由于炉内的含氧浓度过低, 很容易形成强还

* 收稿日期: 2020-10-19

基金项目: 新疆生产建设兵团农六师五家渠市科技计划项目(1929).

作者简介: 吴文亚(1997-), 女, 硕士, 从事锅炉高温腐蚀领域的研究, E-mail: 2436167978@qq.com.

† 通讯作者: 魏博(1985-), 男, 博士, 副教授, 从事燃烧污染防治与治理领域的研究, E-mail: weiboxju@163.com.

原性气氛. 这些在还原性气氛下生成的气体将会与高温受热面表面的氧化膜($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Fe}_3\text{O}_4$)发生复杂的反应,引起锅炉受热面严重的高温腐蚀甚至发生爆管^[2]. 影响锅炉高温腐蚀的一个重要因素是炉膛内的气氛,腐蚀过程中发生的反应也变得相应复杂. 徐伟刚等^[3]研究了锅炉受热面在含硫气氛下的高温腐蚀,表明锅炉受热面的腐蚀主要是在还原性气氛下生成大量的 H_2S 气体与金属或金属氧化物发生反应以及单质硫的高温腐蚀. Metsäjoki J等^[4]的研究则表明受热面在高温氯盐环境下会产生氯化物,主要是由于燃煤中含有 NaCl 等含氯化物. 当含氯燃煤在炉膛燃烧时,产生 HCl 气体,造成高温腐蚀. 王健^[5]研究了煤在缺氧燃烧时, CO 气体扩散到水冷壁表面时,会破坏金属表面致密的氧化铁保护膜,使其疏松开裂. 这些研究指出了高温腐蚀的反应机理以及相应的腐蚀形态,迄今鲜有从热力学角度来分析高温腐蚀中发生复杂反应的机理研究.

化学热力学软件HSC chemistry可以计算多种约束条件下的多元多相平衡条件,计算结果以图形或表格的形式输出,更加直观. 目前,很多学者采用HSC Chemistry软件对不同物质在不同气氛下的分解过程以及生产工艺进行热力学计算,发现软件计算的结果与理论推导值相近,说明可以使用HSC Chemistry软件计算热力学过程,且计算更为方便^[6,7]. 本文采用HSC chemistry软件模拟计算了不同的腐蚀性气体与铁基化合物发生主要反应的吉布斯自由能随温度的变化和复杂气氛在不同温度系统下化合物的物料组成. 通过各反应进行的方向和反应条件得到复杂气氛下最终腐蚀产物以及中间产物对高温腐蚀的影响结果. 试验结果能够给锅炉高温腐蚀的防治措施提供参考.

1 研究对象与方法

1.1 研究对象

锅炉在缺氧燃烧的条件下受热面管道附近区域会形成还原性气氛,其所处的服役环境中含有大量的腐蚀性气体(CO 、 H_2S 、 HCl)^[8],本文将这几种腐蚀性气体作为对象,来研究复杂气氛下的Fe基金属的高温腐蚀.

1.2 研究方法

HSC Chemistry是一种成熟的热力学计算软件,可以用来计算各种物质的化学反应平衡和热力学数据,并且可以根据计算结果模拟反应进程^[9]. 首先用HSC软件的Reaction Equation模块计算 CO 气体、 H_2S 气体、 HCl 气体与Fe的氧化物之间的反应以及吉布斯自由能随温度的变化,再通过比较各反应的吉布斯自由能数值 ΔG 的变化趋势(即 $\Delta G < 0$ 时反应可自发向右进行, $\Delta G = 0$ 时反应达到平衡, $\Delta G > 0$ 时反应不能自发向右进行),得出各反应式进行的相对难易程度^[10]. 反应的吉布斯自由能随温度的增加而上升,说明在低温下这些反应更容易向右进行,随着温度的升高,这些反应更容易向左进行. 其次是用Equilibrium Compositions模块计算在复杂气氛体系中,不同温度平衡状态下化合物的物料组成. 主要是依据了吉布斯自由能最小原理,考虑反应中存在的元素、组成所有可能的物质的分子式,从中选择出可能的反应物和生成物,设定好反应所处的压力和温度范围,对复杂的反应进行模拟^[11].

1.3 计算工况

1.3.1 单一气体的高温腐蚀

根据相关研究,列出 CO 、 H_2S 、 HCl 气体与Fe的氧化物之间的反应以及生成物之间的相互反应,考虑锅炉实际运行情况,选择计算的温度范围和压力分别为 $0\sim 1\ 300\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $0.1\ \text{MPa}$,并将计算结果用Origin软件进行作图分析.

1.3.2 复杂气氛下的高温腐蚀

对于平衡反应产物组成的计算条件按以下设定:(1) 计算的温度范围为 $10\sim 1\ 300\text{ }^\circ\text{C}$;(2) 系统压力按常压计算,即为 $0.1\ \text{MPa}$;(3) 涉及的气相物质主要有 N_2 、 O_2 、 CO 、 CO_2 、 H_2S 、 HCl 、 H_2O 、 SO_2 ; 固相物质有 Fe 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 FeO 、 FeS 、 FeCl_2 、 S ;(4) 根据锅炉烟气的计算方法和参考张知翔^[12]等,表1给出了实际锅炉烟气在还原性气氛下的主要气氛成分以及含量. 通过调整基体材料Fe含量的变化,直到Fe的含量不会对各物质的反应曲线趋势产生影响,从而确定Fe的含量为 $100\ \text{kmol}$.

表 1 烟气成分含量
Tab 1 Chemical composition of flue gas

烟气成分	N_2	CO_2	CO	O_2	SO_2	H_2S	H_2O	HCl
摩尔含量/ kmol	74.4	14	4	0.5	0.01	0.05	7	0.04

2 结果与讨论

2.1 CO腐蚀的热力学计算

CO与铁基化合物反应过程的化学方程式见(1)~(6),采用HSC Chemistry软件计算了不同反应温度下吉布斯自由能的变化.计算结果如图1.



图1为6个反应的 $\Delta G-T$ 关系图.由图可得,在0~1300 °C的温度范围内, Fe_2O_3 和CO反应的吉布斯自由能均为负值,说明反应(1)~(3)是自发进行的.但是由于 Fe_2O_3 和CO反应生成 Fe_3O_4 的吉布斯自由能最小.因此,从热力学趋势来讲, Fe_2O_3 与CO反应生成 Fe_3O_4 的反应更容易发生.在较低温度下(0~580 °C),金属表面生产的 Fe_3O_4 会被还原成金属Fe;当温度大于580 °C时, Fe_3O_4 开始被还原成结构疏松的FeO,且致密性差.由图1可以看出,只有当温度小于580 °C时,FeO能够被还原成金属Fe.因此,在实际运行中,腐蚀产物FeO的还原难以发生,当锅炉停炉时,管壁温度发生较大变化,可能会发生FeO的还原,同时由于产物膜层产生较大的热应力,会造成金属管壁上腐蚀层的大面积剥落^[13],进一步加速受热面的腐蚀.

2.2 H_2S 腐蚀的热力学计算

当炉膛内处于还原性气氛时, H_2S 与铁基化合物反应过程的化学方程式见(7)~(11).采用HSC Chemistry软件计算的 ΔG 随着温度的变化计算结果如图2(a)所示.当 H_2S 在高温进入到氧化性气氛后,反应过程的方程式见(12)~(19), ΔG 随着温度变化的计算结果如图2(b).

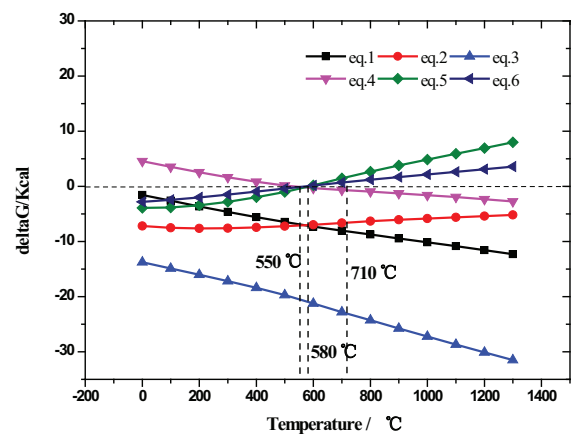


图1 CO气体与铁基化合物反应的 $\Delta G-T$ 图
Fig 1 $\Delta G-T$ diagram of CO reaction with Fe-based compounds

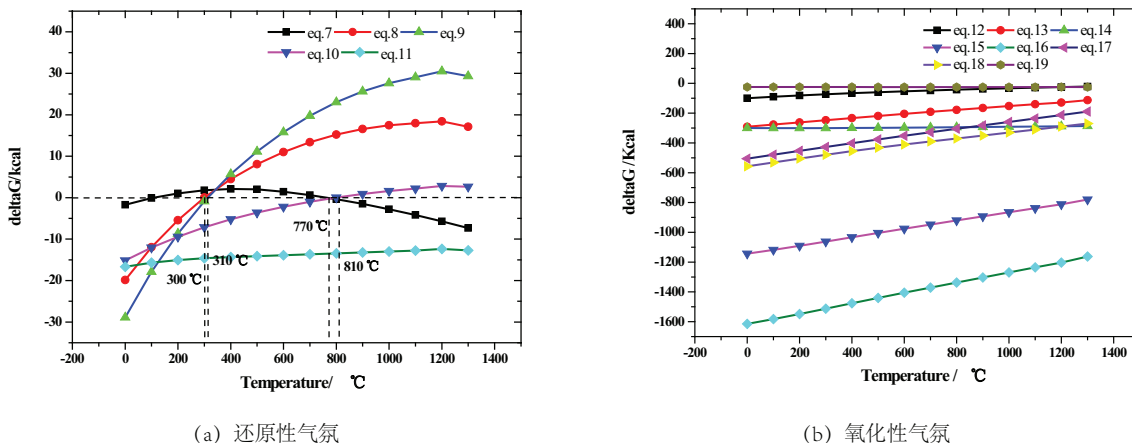
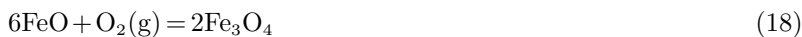


图 2 H₂S气体与铁基化合物反应的ΔG-T图
Fig 2 ΔG-T diagram of H₂S reaction with Fe - based compounds

图2(a)为H₂S在还原性气氛下反应的ΔG-T关系图. 从图中可知, 当温度低于300 °C时, H₂S才会与Fe₂O₃或Fe₃O₄发生反应, 生成FeS和单质S. 而锅炉启动之后, 炉膛燃烧区域温度已远远超过300°C, 因此, 反应式(8)~(9)在锅炉正常运作时不会自发向右进行. 由反应式(10)~(11)的吉布斯自由能数值可知, H₂S与金属Fe在0~1 300 °C都可以发生反应. 但是当温度超过770 °C后, H₂S与FeO生成FeS的反应不能自发向右进行, 也就是说H₂S与Fe生成FeS的反应更容易发生. 邹磊等^[4]对实际锅炉的受热面腐蚀产物进行成分分析, 得到了当腐蚀介质以还原性气氛为主时, H₂S气体将作为一种腐蚀性气体, 主要与金属Fe发生反应生成FeS, 生成的产物FeS热力学稳定性差, 而且内应力比较大, 会严重破坏金属管壁的氧化膜.

由图2(b)可得反应式(12)~(19)的吉布斯自由能都小于0, 说明在0~1 300 °C反应均可以自发进行. 而且除了反应(14), 其他反应的吉布斯自由能都随着温度的上升而增加, 说明这些反应在较低温度下更容易发生. 反应生成的硫单质其腐蚀性更强, 它会穿透金属表面的腐蚀层到达金属基体表面, 与金属发生硫化反应(反应(12)、反应(14)). 由于反应(16)生成的吉布斯自由能最小, 因此FeS被氧化成Fe₃O₄和SO₂的可能性最大. 徐力刚等^[15]也提到当烟气中的氧化性气体达到一定分压时, FeS则会氧化成Fe₃O₄和SO₂, 所生成的SO₂又可以提高原子硫的活性并加速硫酸盐型腐蚀, 使腐蚀不断恶化.

2.3 HCl腐蚀的热力学计算

HCl与铁基化合物反应过程的化学方程式见(20)~(23), 吉布斯自由能的计算结果如图3.

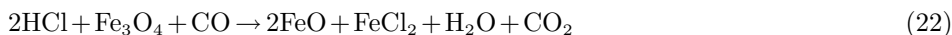
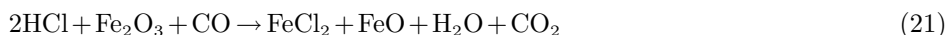


图3为反应(20)~(23)的ΔG-T关系图. 由图3可以看出, 反应式(20)~(23)的吉布斯自由能均随着温度的增加而上升, 说明随着温度的升高, 反应愈发难以进行. 当温度低于500 °C时, HCl在还原性气体CO存在的条件下与金属氧化膜Fe₃O₄反应生成FeCl₂以及FeO(反应(22)), 同时FeO又与HCl反应生成FeCl₂(反应(20)). 但是考虑实际情况, 锅炉燃烧区域温度高于500 °C, 所以该反应难以发生. 比较反应(21)和反应(23), HCl和Fe₂O₃反应的吉布斯自由能小于HCl和Fe反应的吉布斯自由能, 所以从热力学角度来看HCl和Fe₂O₃反应生成FeCl₂和FeO

的反应更易发生. 而反应生成的 FeCl_2 熔点非常低, 在高温炉膛里瞬间挥发, 造成金属管壁表面产物层出现大量的孔洞和缝隙, 为侵蚀性离子提供了反应通道, 从而加剧了腐蚀.

2.4 复杂气氛下的高温腐蚀

以上研究了单一气氛条件下腐蚀反应的热力学过程, 而实际锅炉受热面附近为复杂气氛, 对高温腐蚀有着严重的影响. 图4为采用HSC软件中的平衡组分模块模拟复杂气氛下物料组成的变化趋势.

由图4 (a) 可以看出, 在 $0\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$, FeCl_2 和 H_2O 反应可以生成 HCl 气体, 且温度越高, 反应越容易发生. 但是在锅炉正常运行中, 炉膛温度超过 $300\text{ }^\circ\text{C}$, 所以当温度大于 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 后, 环境气氛主要以 HCl 为主, 没有 FeCl_2 的存在, 在锅炉停炉以后或者在低温区域可能存在 FeCl_2 . 此外, 反应刚开始温度较低, S元素全部以 FeS 的形式存在; 随着温度的升高, FeS 和 H_2O 反应生成 H_2S ; 当温度进一步升高到 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 部分 FeS 被氧化成S单质; 直到温度达到 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 左右, 部分 H_2S 气体也会氧化成S单质, 所以这也从理论上解释了高温下炉膛会有 H_2S 气体和S单质同时存在的原因. 单质硫的腐蚀比 H_2S 腐蚀更加严重, 它会直接穿透金属表面的氧化膜到达金属表面, 与内部金属发生硫化反应, 同时使得氧化膜开裂脱落.

由图4 (b) 可以看出, FeO 的含量会随着温度的增加而增加, 所以 FeO 会一直附着在金属管壁上, 造成金属减薄. 在 $0\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ 左右, CO_2 会和 FeO 、 FeCl_2 反应生成 CO 、 HCl 和 Fe_3O_4 , 所以 FeO 的生成曲线趋势会变缓慢, 反应(22)也能够证实此现象. 当温度在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 左右时, FeO 的生成曲线趋势变快, 而这时 CO_2 的含量也在快速减少, CO 含量在逐渐增加, 这是由于 CO_2 和 Fe 发生了反应生成了 CO 和 FeO , 反应式(5)和(6)的吉布斯自由能随温度的曲线变化趋势也证实了这一点(图1).

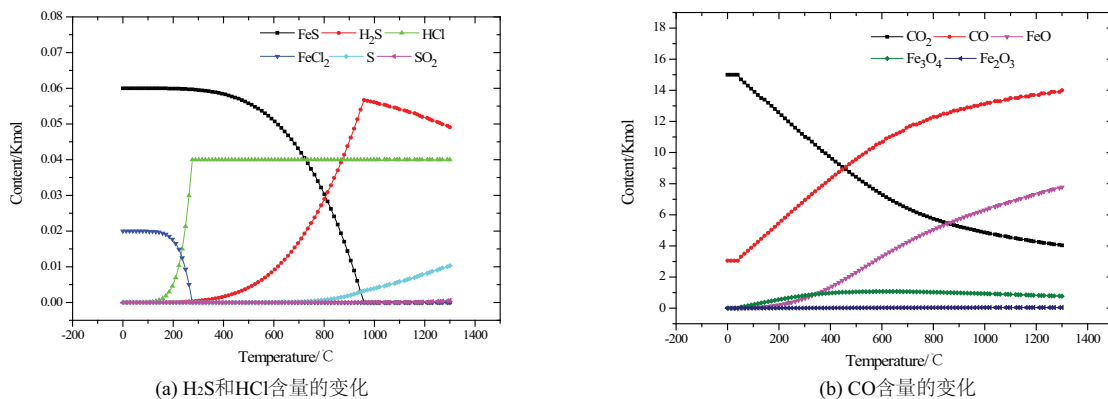


图 4 复杂气氛下不同温度系统内化合物的物料组成

Fig 4 Material composition of compounds in different temperature systems under complex atmosphere

3 结论

本文利用热力学软件HSC Chemistry中的Reaction Equation和Equilibrium Compositions两个模块分别计算了在还原性气氛下单一腐蚀性气体(H_2S 、 HCl 、 CO)与Fe基化合物反应的吉布斯自由能随温度的变化规律以及在复杂气氛下不同温度系统内化合物的物料组成. 通过上述计算结果, 得出以下结论:

(1) 当温度大于 $580\text{ }^\circ\text{C}$ 时, Fe_3O_4 开始被 CO 还原成结构疏松的 FeO , 氧化膜 FeO 不具有保护作用, 导致腐蚀进一步加剧;

(2) 当炉膛存在强还原性气体时, 难以生成高价态的氧化物. 主要的氧化产物是 FeO , 所以金属表面难以生成一层致密的氧化膜, 而且当温度在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 左右时, H_2S 腐蚀会和S腐蚀协同进行, 对锅炉受热面造成严重腐蚀破坏;

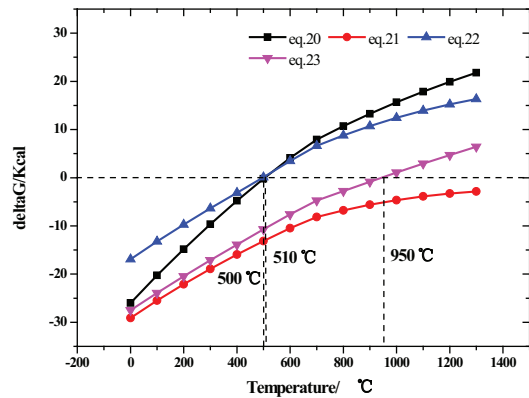


图 3 HCl 气体与铁基化合物反应的 $\Delta G-T$ 图
Fig 3 $\Delta G-T$ diagram of HCl reaction with Fe-based compounds

(3) HCl腐蚀主要发生在300 °C左右,锅炉正常运行期间受热面附近区域温度较高,一般不会发生此类型的高温腐蚀。

参考文献:

- [1] 薛晓垒,俞胜捷,陈敏,等. 600MW机组锅炉水冷壁区域还原性气氛影响因素分析[J]. 热力发电, 2016, 45(12): 95-102.
XUE X L, YU S J, CHEN M, et al. Influencing factors of reducing in water wall area of 600 MW unit boiler[J]. Thermal Power Generation, 2016, 45 (12) 95-102.(in Chinese)
- [2] 黄强. 燃煤锅炉水冷壁硫化物高温腐蚀试验[J]. 长沙理工大学学报(自然科学版), 2013(10): 94-97.
HUANG Q. Experimental of sulphide high temperature corrosion of coal fired boiler water wall [J]. Journal of Changsha University of Science and Technology (Natural Science), 2013(10): 94-97. (in Chinese)
- [3] 许伟刚,谭厚章,刘原一,等. 水冷壁高温腐蚀倾向判断及H₂S近壁面许用浓度研究[J]. 中国电力, 2018, 51(7): 113-119.
XU W G, TAN H Z, LIU Y Y, et al. Research on determination of high temperature corrosion tendency of water walls and limiting concentration range of H₂S near walls[J]. Electric Power, 2018, 51(7): 113-119. (in Chinese)
- [4] METSÄJOKI J, HUTTUNEN-SAAKIVIRTA E, LEPISTÖ T. Elevated-temperature corrosion of uncoated and aluminized 9~12% Cr boiler steels beneath KCl deposit[J]. Fuel, 2014, 133: 173-181.
- [5] 王健. 电站燃煤锅炉水冷壁高温腐蚀特性研究[D]. 南京: 东南大学, 2018.
WANG J. Research on the characteristic of high temperature corrosion of water wall tube in coal-combustion boiler[D]. Nanjing: Southeast University, 2018. (in Chinese)
- [6] 蒋兵,许盛,张志业,等. 不同气氛对硫铁矿和硫酸亚铁反应的影响研究[J]. 无机盐工业, 2016, 48(8): 35-38.
JIANG B, XU S, ZHANG Z Y, et al. Research on effects of different atmosphere on reaction between pyrite and ferrous sulfate[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2016, 48(8): 35-38. (in Chinese)
- [7] 罗蜀峰,付全军,马先林,等. 硫铁矿还原磷石膏反应热力学分析[J]. 无机盐工业, 2016, 48(4): 57-60.
LUO X F, FU Q J, MA X L, et al. Thermodynamic analysis of reductive reaction phosphogypsum with pyrite[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2016, 48(4): 57-60. (in Chinese)
- [8] 刘昕昶,鄢晓忠,刘泽龙,等. 气氛条件对超临界锅炉水冷壁高温腐蚀的影响[J]. 过程工程学报, 2017, 17(4): 763-770.
LIU X C, YAN X Z, LIU Z L, et al. Influence of atmospheric conditions on high temperature corrosion of waterwall of supercritical boiler [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2017, 17(4): 763-770. (in Chinese)
- [9] 陈升,刘少文. 氢气还原分解硫酸钙的热力学研究[J]. 化学工业与工程技术, 2012, 33(5): 8-11.
CHEN S, LIU S W. Thermodynamic study on reductive decomposition of calcium sulfate with hydrogen[J]. Journal of Chemical Industry & Engineering, 2012, 33 (5): 8-11. (in Chinese)
- [10] 王翠苹,巩建,姜旭. 基于HSC计算的煤焦油化学链热裂解反应优化[J]. 热科学与技术, 2016, 15(6): 480-85.
WANG C P, GONG J, JIANG X. Optimization of chemical looping reaction for thermal cracking of coal tar based on HSC calculation[J]. Journal of Thermal Science and Technology, 2016, 15(6): 480-485. (in Chinese)
- [11] WEI B, TAN H Z, WANG X B, et al. Impact of complex reacting atmosphere on ash fusion characteristics and minerals conversion in coal combustion process[J]. Combustion Science & Technology, 2018, 190(7): 1-16.
- [12] 张知翔,成丁南,边宝,等. 水冷壁材料在模拟烟气中的高温腐蚀研究[J]. 材料工程, 2011(4): 14-19.
ZHANG Z X, CHENG D N, BIAN B, et al. Study on high temperature corrosion of water wall materials in simulated furnace atmosphere[J]. Materials Engineering, 2011(4): 14-19. (in Chinese)
- [13] WEI B, YANG W J, WANG J J, et al. Study on reduction mechanism of Fe₂O₃ by NH₃ under SNCR condition[J]. Fuel, 2019(255): 115814.
- [14] 邹磊,王健,岳峻峰,等. 低氮燃烧方式下锅炉水冷壁高温腐蚀研究现状[J]. 电站系统工程, 2018, 34(2): 6-10.
ZOU L, WANG J, YUE J F, et al. Research status of high temperature corrosion of boiler water wall under low-nitrogen combustion [J]. Power System Engineering, 2018, 34(2): 6-10. (in Chinese)
- [15] 徐力刚,黄亚继,王健,等. 还原性气氛下水冷壁材料15CrMoG的高温腐蚀特性[J]. 浙江大学学报(工学版), 2018, 52(8): 1535-1541.
XU L G, HUANG Y J, WANG J, et al. High temperature corrosion properties of water wall material 15CrMoG under reducing atmosphere[J]. Journal of Zhejiang University (Engineering Science), 2018, 52(8): 1535-1541. (in Chinese)

责任编辑: 闫新云