DOI: 10.19666/j.rlfd.202504064

# 氨-煤混燃模式下低温受热面腐蚀行为研究

韩　阳[1]，李佳奇[2]，刘　平[3]，孔梦迪[3]，刘延杰[4]，王毅斌[4]，谭厚章[4]
（1. 中国神华能源股份有限公司广东分公司，广东　广州　510000；
2. 国家能源投资集团有限责任公司，北京　100011；
3. 烟台龙源电力技术股份有限公司，山东　烟台　264006；
4. 西安交通大学热流科学与工程教育部重点实验室，陕西　西安　710049）

［摘　　要］氨-煤混燃发电模式能够显著降低机组的碳排放水平，但当掺氨量过高、混氨/纯氨燃烧器布置不当以及氨煤混燃效果不佳时，逃逸的氨气在低温下会同 $SO_2/SO_3$ 发生反应，增加低温受热面发生腐蚀和积灰堵塞的风险。因此，开展了 250 ℃和 150 ℃下 $NH_3$-$SO_2$-$O_2$-$CO_2$-$H_2O$(g)-$N_2$ 氧化性气氛中 20 号钢和 ND 钢试样的 168 h 连续腐蚀实验，主要探究温度、$NH_3$ 体积分数和飞灰涂覆对金属试样腐蚀速率的影响，并对腐蚀后金属试样和灰样进行了微观形貌和矿化物相分析。结果表明：氨气体积分数从 0.002 5%增至 0.005 0%，ND 钢试样的平均腐蚀速率下降了 58%；涂灰 20 号钢则是在 $NH_3$ 体积分数为 0.005%的气氛下腐蚀速率明显加快，其平均腐蚀速率达到 0.003 6 mg/(cm$^2$·h)；升高温度显著加快了腐蚀速率，涂灰 ND 钢在 250 ℃下的平均腐蚀速率最快，达到 0.011 2 mg/(cm$^2$·h)；250 ℃，ND 钢涂灰灰样中检测出新生成的 $CaSO_3$，其可能促进了灰颗粒之间的黏连；在 150 ℃下涂灰 20 号钢腐蚀后灰样出现了严重的板结团聚现象，其主要是由于新生成的 $NH_4HSO_4$ 和 $(NH_4)_2SO_3$ 促进了灰颗粒间的团聚效应；未来燃煤机组大比例掺烧氨气后，尤其是燃用中、高硫煤时，需要特别关注飞灰特性变化和低温受热面发生积灰腐蚀风险。

［关　键　词］氨煤混燃；低温腐蚀；铵盐；积灰

［引用本文格式］韩阳，李佳奇，刘平，等. 氨-煤混燃模式下低温受热面腐蚀行为研究[J]. 热力发电，2026，55(3)：150-157.
HAN Yang，LI Jiaqi，LIU Ping，et al. Study on corrosion behavior of low temperature heating surface in the ammonia-coal co-combustion mode[J]. Thermal Power Generation，2026，55(3)：150-157.

# Study on corrosion behavior of low temperature heating surface in the ammonia-coal co-combustion mode

HAN Yang[1], LI Jiaqi[2], LIU Ping[3], KONG Mengdi[3], LIU Yanjie[4], WANG Yibin[4], TAN Houzhang[4]
(1. Guangdong Branch, China Shenhua Energy Co., Ltd. Guangzhou 510000, China;
2. China Energy Investment Group Limited Liability Company, Beijing 100011, China;
3. Yantai Longyuan Power Technology Co., Ltd., Yantai 264006, China;
4. MOE Key Laboratory of Thermo-Fluid Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

**Abstract:** Ammonia-coal co-firing mode for power generation can significantly reduce the carbon emission level of the unit. But when the ammonia blending ratio is too high, the ammonia blending/pure ammonia burner is not properly arranged, and the ammonia-coal co-combustion effect is not good, the escaped ammonia will react with $SO_2/SO_3$ at low temperature, increasing the risk of corrosion and fouling on low temperature heating surfaces. To solve this problem, 168-hours continuous corrosion experiments of No.20 and ND steel specimens in an oxidizing atmosphere of $NH_3$-$SO_2$-$O_2$-$CO_2$-$H_2O_{(g)}$-$N_2$ at 250 ℃ and 150 ℃ were carried out. The effects of temperature, $NH_3$ volume fraction and fly ash coating on the corrosion rate of metal specimens were mainly investigated, and the corroded metal specimens and ash samples were analyzed in terms of micro-morphology and mineral phase. The experimental results showed that the average corrosion rate of ND steel specimens decreased by 58% when the volume fraction of ammonia was increased from 0.002 5% to 0.005 0%. The corrosion rate of No.20 steel coated

收 稿 日 期：2025-04-16　修 回 日 期：2025-05-14　接 受 日 期：2025-05-21
基 金 项 目：国家自然科学基金（51906198）
Supported by：National Natural Science Foundation of China (51906198)
第一作者简介：韩阳（1971），男，高级工程师，长期从事发电企业安全与设备管理工作，16126013@ceic.com。
通信作者简介：王毅斌（1990），男，博士，副研究员，主要研究方向为积灰结渣腐蚀，ybwang6639@mail.xjtu.edu.cn。

with fly ash was significantly accelerated in the atmosphere of $NH_3$ with volume fraction of 0.005%, and the average corrosion rate reached 0.003 6 mg/(cm$^2$ ·h). Elevating temperature significantly accelerated the corrosion rate. ND steel coated with fly ash showed the fastest average corrosion rate at 250 ℃ (0.011 2 mg/(cm$^2$ ·h)). At 250 ℃, $CaSO_3$ was newly generated and it was detected in the ND steel-coated ash samples, which may have promoted adhesion among ash particles. After the corrosion of No.20 steel coated with fly ash at 150 ℃, the ash sample had a serious agglomeration effect, which is mainly due to the newly generated $NH_4HSO_4$ and $(NH_4)_2SO_3$ promoting the agglomeration effect among ash particles. In the future, when a large proportion of ammonia is mixed with coal-fired units, especially when medium and high sulfur coal is used, special attention should be paid to the change of fly ash characteristics and the risk of fouling and corrosion on low temperature heating surfaces.
**Key words:** ammonia-coal co-firing; low temperature corrosion; ammonium salts; fouling

2024 年，我国火电装机容量占比为 43.14%，煤炭消费量占能源消费总量比重为 53.2%[1]。然而，发电领域对煤炭的过度依赖也直接导致其 $CO_2$ 排放量高。因此，积极发展煤炭清洁利用，成为当下紧迫且重要的任务。绿氨作为一种新型零碳燃料，是高效安全的氢载体，其体积能量密度高且液氨储运方便，工艺技术成熟[2]。因此，氨在缓解能源危机和减少碳排放方面有很大的潜力。但是，氨气存在点火能量高，火焰传播速度慢，层流燃烧速度低等缺点，目前工业领域还无法通过燃烧纯氨来替代传统化石能源。纯氨的燃烧性能可以通过掺烧煤、天然气等燃料来改善，尤其是当氨与煤掺烧时，煤热解析出 $CH_4$、$H_2$、CO 等燃烧特性良好的成分促进了氨的燃烧[3]。根据国家发展改革委发布的《煤电低碳化改造建设行动方案（2024—2027 年）》，燃煤机组掺烧绿氨发电将提升煤炭清洁高效利用水平，改造建设后煤电机组需要具备掺烧比例超过 10%绿氨的能力[4]。大型燃煤机组可以通过改造现有锅炉和燃烧系统即可掺烧氨气，无需完全重建基础设施，这极大地降低了电厂的降碳成本，因此，氨煤混燃可成为传统电厂实现低碳转型的有效技术途径之一[5]。

目前，对氨−煤混燃方面的研究主要关注氨−煤燃料的混合燃烧特性和 $NO_x$ 生成与排放特性。其中，大部分研究仍集中于小规模的实验室实验，部分研究也开展了 300 MW 和 600 MW 等级锅炉的实际掺烧氨气的工艺验证性试验[6]。然而，由于氨气掺烧经济性问题，大型燃煤电厂长期掺烧绿氨对现有受热面和污染物脱除设备的影响仍然不明确，还需要结合机组运行特点、入炉煤质、燃烧器结构等深入探究。特别是，目前关于氨−煤混燃模式下低温受热面积灰腐蚀方面的研究甚少[7]。与传统煤炭燃烧相比，氨−煤掺烧后其燃烧特性、污染物排放和烟气成分都会发生变化。掺氨量过高还会出现部分氨未燃尽导致氨逃逸的发生。当掺烧比例过高或燃烧器布置不当时[8]，炉膛出口也会产生氨排放，且排放量随着掺氨比增加而剧烈增加。日本 IHI 公司模拟 8.5 MW 设备的氨煤掺烧过程发现，当 $NH_3$ 掺烧质量分数超过 40%时，会出现氨逃逸，出口处未反应的 $NH_3$ 质量分数会迅速增加，并随掺烧量的增加而线性增加[8]。烟气中逃逸的氨气可与 $SO_2$、$SO_3$、水蒸气等反应生成 $NH_4HSO_4$，极易在空气预热器低温段形成积垢[9]。煤炭中的硫元素在燃烧后生成 $SO_2$，少部分转化为 $SO_3$，$SO_3$ 与水蒸气反应生成硫酸，当受热面温度低于酸露点温度时，硫酸蒸汽会凝结在受热面表面进而腐蚀金属管材[10]。因此，大型燃煤机组开展氨煤掺烧时，有必要详细探究氨−硫−氧耦合作用对低温受热面的腐蚀特性和飞灰特性的影响，以揭示高水分烟气中硫酸铵盐的生成机理及评估受热面积灰堵塞的风险，进而掌握在掺氨燃烧模式下常规锅炉受热面材料的腐蚀特性。

为此，本文开展了 $NH_3$-$SO_2$-$O_2$-$CO_2$-$H_2O_{(g)}$-$N_2$ 氧化性气氛中 20 号钢和 ND 钢试样的 168 h 腐蚀实验，探究了 $NH_3$ 体积分数、温度和涂灰等因素对金属试样腐蚀增重速率的影响。通过对腐蚀后的样品横截面进行背散射（back scattered electron imaging，BSE）观测和能量色散光谱仪（energy dispersive spectrometer，EDS）面扫描，获得不同工况下腐蚀层的结构特征和元素分布；对腐蚀后涂灰试样进行灰送检 SEM（scanning electric microscopy）和 XRD（X-ray Diffraction），以分析氨逃逸对飞灰成分与矿化物的影响。

## 1 实验材料与方法

### 1.1 实验材料

本研究选择了 ND 钢和 20 号碳钢作为研究对象。20 号钢由于成本低，广泛用于电厂低温受热面部件；ND 钢耐硫酸低温露点腐蚀，常用于高含硫烟气中的省煤器、空气预热器、热交换器等设备。表 1 给出了 2 种钢材元素分析。

表 1 金属试样元素分析 单位：*wt*%

**Tab.1 Chemical composition of the metal specimens**

| 元素 | Fe | C | Si | Mn | P | S |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 20 号钢 | 99.034 | 0.220 | 0.260 | 0.460 | 0.015 | 0.011 |

| 元素 | Fe | C | Si | Mn | P | S | Ni | Cr | Cu | Mo | Sb | V | Al |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ND 钢 | 97.800 | 0.082 | 0.344 | 0.495 | 0.012 | 0.003 | 0.015 | 0.902 | 0.271 | 0.008 | 0.050 | 0.008 | 0.010 |

飞灰来自于由某燃煤电厂静电除尘器收集的灰样，其元素分析如表 2 所示。可以发现，燃煤飞灰主要由硅、铝、钙和铁元素构成，其硫元素质量分数较低。

表 2 飞灰成分（以氧化物形式给出） 单位：*wt*%

**Tab.2 Composition of the fly ash (given as the form of oxides)**

| $SiO_2$ | $Al_2O_3$ | CaO | $Fe_2O_3$ | MgO | $K_2O$ | $Na_2O$ | $SO_3$ | $TiO_2$ | 其他 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 50.79 | 19.83 | 10.96 | 9.46 | 2.35 | 1.77 | 1.53 | 1.48 | 1.05 | 0.78 |

### 1.2 实验装置

模拟低温受热面附近氧化性气氛的低温腐蚀实验系统如图 1 所示。该系统主要由 3 部分组成：模拟烟气混合装置、卧式加热炉和尾气吸收处理装置。其中，模拟烟气由配气系统产生，气体流速使用烟气分析仪和质量流量计精确校准，各气体经过混合装置后通入卧式炉。模拟腐蚀气氛的总流量为 500 mL/min，$NH_3$ 体积分数为 0.002 5%、0.005 0%，$SO_2$ 体积分数为 0.1%，$O_2$ 体积分数为 3.5%，$CO_2$ 体积分数为 14.0%，其余气体为 $N_2$。水蒸气由电加热炉和蠕动泵组成的装置发生，水蒸气体积分数为 10%，由 $N_2$ 携带送入卧式炉，沿程管线使用伴热带保温以防止水蒸气发生冷凝。卧式加热炉由石英管、K 型热电偶丝和密封法兰组成，可以实现腐蚀温度的长时间稳定。尾气吸收处理装置由 2 个装有过量质量浓度 NaOH 溶液和 HCl 溶液的吸收瓶组成，2 瓶溶液首尾相连，残留气体被吸收其余排入大气。

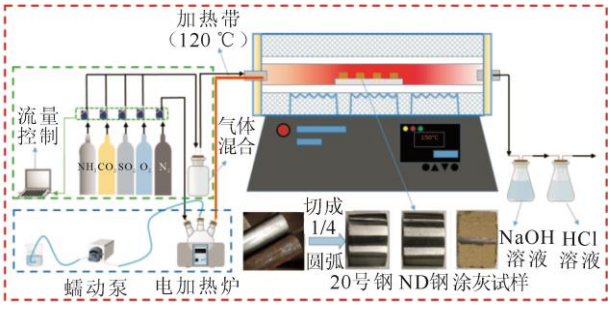



图 1 低温腐蚀实验系统示意

**Fig.1 Schematic diagram of the low temperature corrosion test system**

### 1.3 实验内容

将钢材圆管切割成 1/4 试样（外径 38 mm，内径 22 mm，高 20 mm）。实验前，依次用 4.17、2.50、1.67、1.25、0.83 μm 的砂纸打磨试样，并抛光至露出金属基底。使用无水乙醇清洗试样后放在 105 ℃烘箱中干燥 2 h。

需要涂覆飞灰的工况在实验前先将 2、3 滴无水乙醇滴在抛光打磨好的试样上，然后将研磨均匀的飞灰均匀铺在试样表面，飞灰质量控制在 (70±10) mg/cm$^2$，最后放入烘箱中干燥 30 min，温度设定为 60 ℃，干燥后即可得到涂灰的金属试样。将处理好的试样置于 $Al_2O_3$ 坩埚中，试样外表面高于坩埚，使试样外侧暴露在腐蚀性气氛中。每组工况下放置 5 个试样。

在反应前和取样期间，只注入 $N_2$ 作为保护气体。当加热炉达到实验温度时，将试样推入恒温区，通入其余腐蚀气体引发腐蚀反应。每次腐蚀实验持续 168 h，实验工况设计如表 3 所示。

表 3 低温腐蚀实验工况

**Tab.3 Working conditions for low temperature corrosion test**

| 工况 | 温度/℃ | $NH_3$ 体积分数/% | 腐蚀试样 | 时间/h |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 250 | 0.002 5 | 20 号钢、涂灰 ND 钢 | 168 |
| 2 | 150 | 0.002 5 | 涂灰 20 号钢、ND 钢 | 168 |
| 3 | 150 | 0.005 0 | 涂灰 20 号钢、ND 钢 | 168 |

### 1.4 金属试样增重速率计算

当腐蚀时间为 24、48、72、120、168 h 时，分别对试样进行取样。在取样过程中，关闭其余气体，仅通入 $N_2$ 作为保护气。待试样冷却至室温后，使用精密分析天平称重并拍照。由于金属表面的腐蚀产物难以去除，因此通过腐蚀前后试样的质量变化来评估腐蚀速率，并绘制腐蚀增重速率曲线。具体公式如下：

$$\Delta m=(\omega_1-\omega_0)/A \tag{1}$$

$$v=(\omega_1-\omega_0)/(At) \tag{2}$$

式中：$A$ 为试样外圆弧的表面积，cm²；$t$ 为腐蚀持续时间，h；$\omega_1$ 为取样后试样的质量，mg；$\omega_0$为试样初始质量，mg；$v$ 为试样平均腐蚀速率，mg/(cm²·h)。

### 1.5 样品表征分析

采用 XRF（S4 PIONEER）检测原始飞灰的化学成分。将腐蚀 168 h 后涂灰试样的表面灰层剥离并送检 XRD（Bruker D8 ADVANCE）进行测试，使用 Jade5.0 软件标准物质峰的 PDF 数据对主要矿物相的衍射峰进行鉴定，分析氨逃逸对飞灰成分与矿化物的影响。微观形貌观测前需要对试样进行预处理：使用环氧树脂对腐蚀时间为 168 h 的试样进行封装，将封装后的试样切割成横截面，然后依次用 4.17、2.50、1.67、1.25、0.83 μm 的砂纸进行打磨和抛光，最后放入干燥皿中储存。场发射扫描电子显微镜被用来（GeminiSEM 500）观察腐蚀试样的表面和横截面形态，采用能量色散光谱仪（energy dispersive spectrometer，EDS）面扫描检测腐蚀截面特定区域的元素分布。

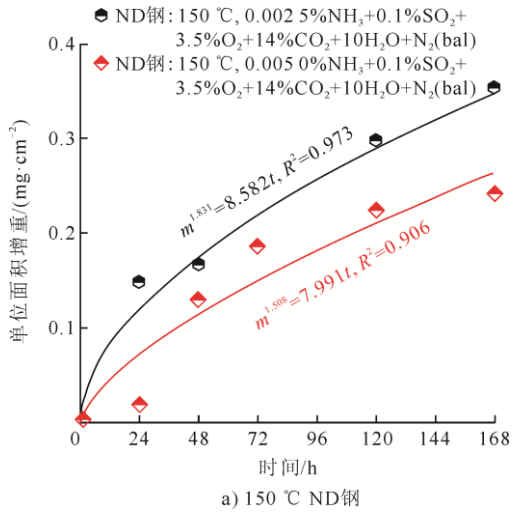
## 2 实验结果与讨论

### 2.1 腐蚀增重速率分析

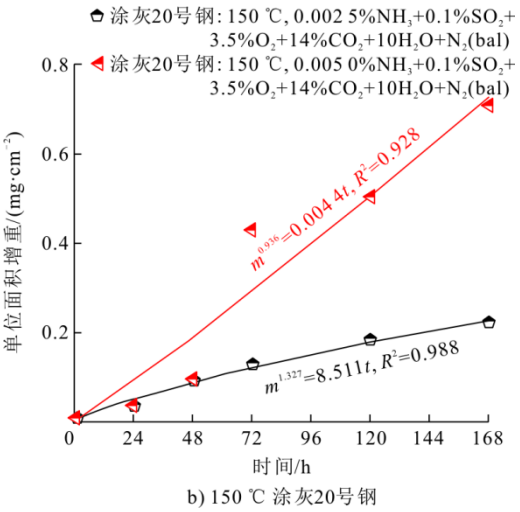
图 2 给出了不同 $NH_3$ 体积分数下试样腐蚀增重曲线。由图 2a)可见：当 $NH_3$ 体积分数为 0.002 5% 时，ND 钢试样的平均腐蚀速率为 0.003 4 mg/(cm²·h)；而 $NH_3$ 体积分数为 0.005 0%时，试样的平均腐蚀速率为 0.001 4 mg/(cm²·h)。随着氨气体积分数的增大，ND 钢试样的平均腐蚀速率呈下降趋势。这可能是由于碱性 $NH_3$ 与酸性气体 $SO_2$ 发生化学反应中和了部分酸性腐蚀性气体，从而导致整体腐蚀气氛的有效腐蚀成分浓度下降，试样的平均腐蚀速率下降。

由图 2b)可见：当 $NH_3$ 体积分数为 0.002 5%时，试样的腐蚀增重增长平缓，其平均腐蚀速率为 0.001 6 mg/(cm²·h)；$NH_3$ 体积分数为 0.005 0%试样的腐蚀增重速率明显高于低氨气体积分数工况，其平均腐蚀速率为 0.003 6 mg/(cm²·h)，高体积分数 $NH_3$ 气氛下涂灰 20 号钢的腐蚀速率明显加快。相较于 ND 钢试样，涂灰后的 20 号钢试样腐蚀速率随 $NH_3$ 体积分数的变化趋势与 ND 钢试样相反。$NH_3$ 体积分数升高可能使得腐蚀性气体对灰层的渗透增强，同时由于 20 号钢作为普通碳钢，在氧化性腐蚀气氛中可能生成 FeO、$Fe_3O_4$，这些氧化膜疏松易脱落，其抗腐蚀性较差。低体积分数 $NH_3$ 工况涂灰 20 号钢试样平均腐蚀速率低于 ND 钢，这可能是灰层对钢材表面起到了一定的保护作用。

由图 2c)可见：涂灰 ND 钢腐蚀速率最高，其平均腐蚀速率为 0.011 2 mg/(cm²·h)；其次，未经涂灰处理的 20 号钢试样平均腐蚀速率达到了 0.007 4 mg/(cm²·h)；250 ℃工况下试样平均腐蚀效率显著高于 150 ℃工况，温度升高明显加速了 2 种材料的腐蚀进程[11]。涂灰 ND 钢的平均腐蚀速率高于 20 号钢，这是由于在 250 ℃高温下，即使高于硫酸露点温度，但飞灰沉积在钢材表面可能存在局部温差，从而引起局部酸性腐蚀的发生。根据经验公式计算可知，水露点温度随着水蒸气体积分数的增加而升高[12]，当水蒸气体积分数为 10%时，水露点温度为 46.5 ℃，虽然本实验选择的温度远高于水露点温度，但水蒸气体积分数增加会影响硫酸蒸汽的生成浓度，进而影响烟气酸露点温度。




a) 150 ℃ ND钢




b) 150 ℃ 涂灰20号钢

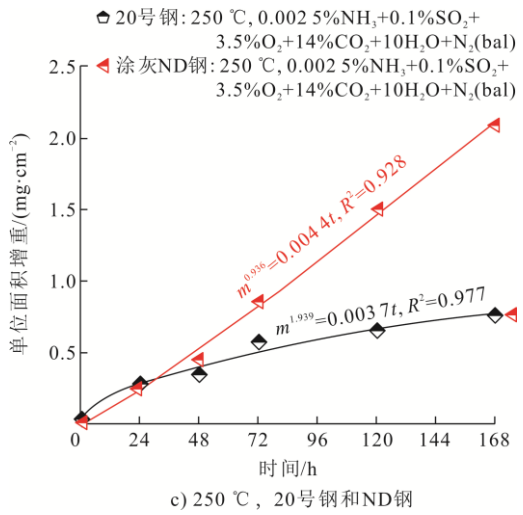



**图 2 不同工况下试样腐蚀增重曲线**

**Fig.2 Weight gain curves under different corrosion test conditions**

## 2.2 腐蚀形貌分析

图 3 为涂灰 ND 钢试样在工况 1 下暴露 168 h 后横截面的背散射（BSE）电子图像和能量色散光谱仪（EDS）面扫描的元素映射图。观察到树脂基体和金属基体中间有明显的腐蚀层，整个腐蚀层呈现疏松易碎裂的形态，腐蚀层内侧（靠近金属基体一侧）与金属基体存在清晰的宽裂纹，腐蚀层中存在一定的裂缝和微孔，腐蚀性气体和蒸汽可通过这些微孔和裂纹深入扩散到金属基体，进而加速腐蚀反应。由于该工况温度较高，积灰和金属基体及腐蚀层由于不均匀热应力也可能加速腐蚀层和金属基体的分离和开裂[13]。腐蚀层的右上侧是灰层，可根据元素映射图中的 Si、Al 元素的映射亮度分辨出。此外，由于腐蚀层疏松开裂也导致了灰颗粒沿着这些缝隙深入到腐蚀层内部。从 Fe 的元素映射亮度可以发现，Fe 元素出现在金属基体和腐蚀层的中上层，该区域同 O 元素的亮度部分重叠，因此可以判断该区域主要是以铁的氧化物为主。腐蚀层靠近金属基体内侧 S 和 O 元素的映射亮度明显且位置高度重合，这可能是高温下少量的 $SO_2$ 和水蒸气反应生成的亚硫酸，以及氧化层催化作用下少量的 $SO_2$ 转化为 $SO_3$ 并与水蒸气反应生成硫酸蒸汽，这些酸性蒸汽通过腐蚀层的裂缝渗透到腐蚀层的内侧并同细灰颗粒结合，从而稳定存在并持续影响着金属基体的腐蚀进程。

图 4 展示了涂灰处理的 20 号钢试样在工况 2 下暴露 168 h 后横截面 BSE 电子图像元素映射图。由于腐蚀层很薄，从横截面背散射图中未发现明显的腐蚀层和金属基体分层形貌。然而整个金属基体外侧并非平整弧度，说明试样表面发生的腐蚀反应使金属基体表面发生了形变。相较于相同腐蚀气氛下的 250 ℃工况，在 150 ℃下腐蚀层明显变薄，说明温度的升高尤其是高温显著加速了试样的腐蚀反应。这与图 2c)的腐蚀动力学曲线一致。Si 和 Al 元素的映射亮度重合区域代表了灰层的位置，同时 O 元素的映射亮度也很明显，其中大部分与灰层所在区域重叠，但其元素富集延伸到了与金属基体的交界位置，即该区域反应的腐蚀层位置。与此同时，S 元素的映射亮度均匀分布在灰层所在区域，部分 S 元素渗入到了金属基体表面。该工况下 S、O 元素的映射亮度低于 250 ℃工况，说明温度对于酸性腐蚀气体的渗透起着促进作用。该工况下金属基体表面可能的腐蚀反应以氧化作用为主，含硫蒸汽与灰层结合对金属基体有一定的腐蚀作用。

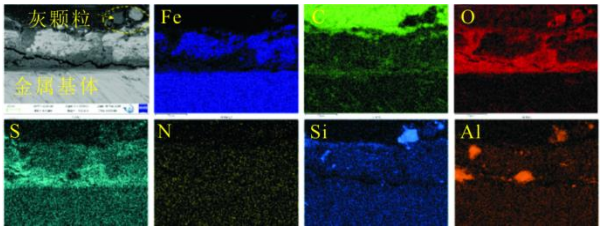



**图 3 250 ℃ $NH_3$ 体积分数 0.002 5%下涂灰 ND 钢横截面 BSE 图像及元素映射图**

**Fig.3 BSE images and elemental mappings of cross sections of the ash-coated ND steel at 250 ℃ and with $NH_3$ volume fraction of 0.002 5%**

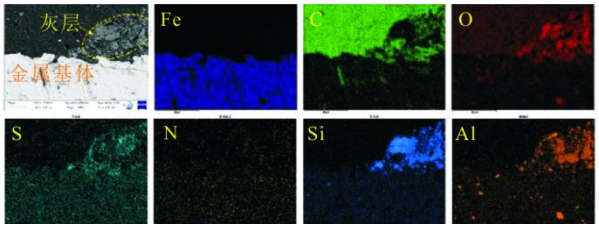



**图 4 150 ℃ $NH_3$ 体积分数 0.002 5%下涂灰 20 号钢截面 BSE 图像及元素映射图**

**Fig.4 BSE images and elemental mappings of a cross-section of No.20 ash-coated steel at 150 ℃ and with $NH_3$ volume fraction of 0.002 5%**

图 5 为涂灰处理的 20 号钢试样在工况 3 下暴露 168 h 后横截面背散射图像及元素映射图。与 $NH_3$ 体积分数为 0.002 5%的工况类似，试样的腐蚀层很薄。S 元素在灰层所在区域出现明显亮度斑块，S 元素富集主要集中在灰层内侧。当 $NH_3$ 体积分数增加到 0.005 0%时，灰层中 S 元素富集更加集中，说明 $NH_3$ 体积分数增加促进了酸性腐蚀成分渗透。灰层

中更高浓度的 S 元素富集同样也加快了腐蚀反应，这也是图 3 中该工况下腐蚀平均速率更高的原因。

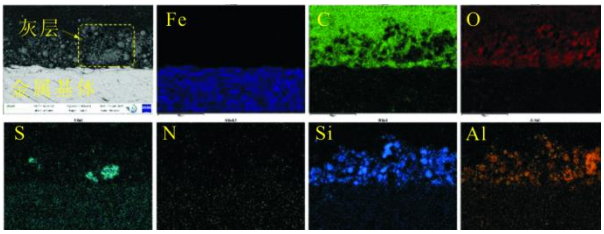



图 5 150 ℃ $NH_3$ 体积分数 0.005 0%下涂灰 20 号钢截面 BSE 图像和元素映射图

**Fig.5 BSE images and elemental mappings of a cross-section of No.20 ash-coated steel at 150 ℃ with $NH_3$ volume fraction of 0.005 0%**

图 6 展示了 20 号钢在工况 1 下暴露 168 h 后横截面背散射图像和元素映射图。可以发现，腐蚀层与金属基体的结合并不紧密，腐蚀层的外侧有破碎的腐蚀产物。Fe 元素富集在腐蚀层区域；O 元素富集在金属基体表面和腐蚀层；S 元素仅在腐蚀层外侧有少量的富集。腐蚀层的元素映射亮度分布说明该工况条件下腐蚀产物主要为铁氧化物。

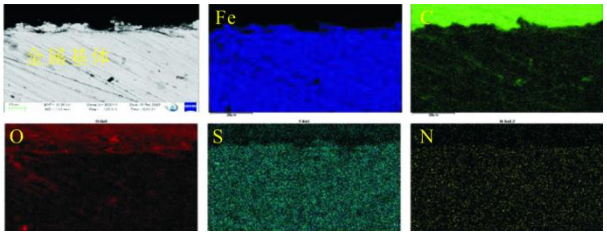



图 6 250 ℃ $NH_3$ 体积分数为 0.002 5%下 20 号钢截面 BSE 图像和元素映射图

**Fig.6 BSE images and elemental mappings of cross-section of No.20 ash-coated steel at 250 ℃ and with $NH_3$ volume fraction of 0.002 5%**

图 7 和图 8 为 ND 钢在 150 ℃不同 $NH_3$ 体积分数腐蚀气氛暴露 168 h 后横截面背散射图像和元素映射图。可以发现，2 种工况下的腐蚀层都很薄，并且 S 元素在金属基体表面没有明显的富集，腐蚀层主要以铁的氧化反应为主。这说明了 ND 钢在低温酸性氧化性气氛中具有良好的抗腐蚀性能。

### 2.3 负载飞灰微观形貌分析

图 9 展示了不同工况下负载飞灰形态。原始飞灰颗粒大多呈球状，少量瓣状、针叶状颗粒附在大颗粒周围，且颗粒之间呈较分散的状态；工况 2 的灰样发生了明显的团聚与结块，大量球形的灰颗粒团聚粘附在一起形成了较大的块状物。推测该工况下可能生成了一定亚硫酸或硫酸盐，促进了灰颗粒之间的团聚粘附效应。工况 1 下 ND 钢表面灰样部分颗粒粘连，其团聚效应弱于图 9 b)。

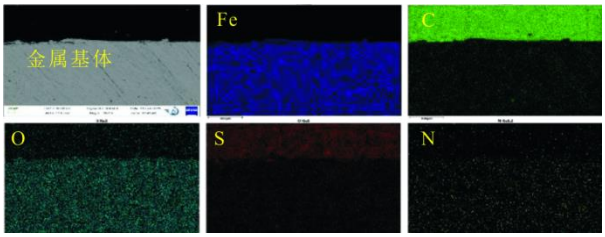



图 7 150 ℃ $NH_3$ 体积分数 0.005 0% ND 钢截面 BSE 图像和元素映射图

**Fig.7 BSE images and elemental mappings of cross-section of ND steel at 150 ℃ and with $NH_3$ volume fraction of 0.005 0%**

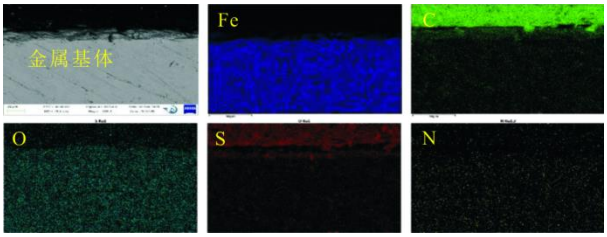



图 8 150 ℃ $NH_3$ 体积分数 0.002 5% ND 钢截面 BSE 图像和元素映射图

**Fig.8 BSE images and elemental mappings of cross-section of ND steel at 150 ℃ and with $NH_3$ volume fraction of 0.002 5%**

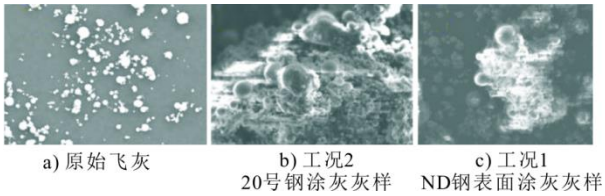



图 9 不同灰样的 SEM 图像

**Fig.9 SEM images of different ash samples**

### 2.4 负载飞灰矿物相变化分析

图 10 给出了原灰和负载灰样的 XRD 图谱。结合表 2 原始飞灰的氧化物含量分析，飞灰中的主要物相是 $SiO_2$，此外还含有一定量的 $CaSO_4$、$Al_2O_3$、$Fe_2O_3$。250 ℃，工况 1 中 ND 钢表面涂灰中含有的主要矿物相是 $SiO_2$，和一定含量的 $CaSO_3$ 和 $CaSO_4$。$CaSO_3$ 可能是水蒸气环境中 $SO_2$ 与原灰中的含钙氧化物反应的产物。XRD 甄别的硫酸盐或亚硫酸盐矿物相，与该工况下试样横截面的 EDS 面扫面元素映射图中 S 元素在灰层中富集相对应，证明了硫酸盐和亚硫酸盐的生成。$CaSO_4$ 则可能是 $CaSO_3$ 氧化产生的或原灰中含有的少量 $CaSO_4$。

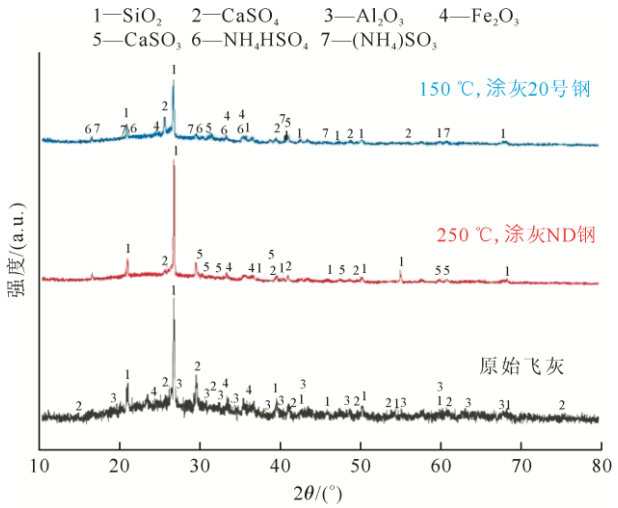



图 10 原灰和负载灰样的 XRD 图谱

**Fig.10 XRD patterns of raw fly ash and ND steel coated ash sample**

150 ℃，$NH_3$ 体积分数 0.002 5%气氛下腐蚀 168 h 后 20 号钢涂灰灰样检测出的主要矿物相同样是 $SiO_2$。此外，灰样中还检测到了少量的 $NH_4HSO_4$ 和$(NH_4)_2SO_3$，这可能是因为腐蚀气氛中少量的 $SO_2$ 转化为 $SO_3$，$SO_3$ 同水蒸气和 $NH_3$ 发生反应生成了 $NH_4HSO_4$[14]，腐蚀气氛中含有的 $SO_2$ 在水蒸气环境中生成了亚硫酸，并进而同 $NH_3$ 反应生成了 $(NH_4)_2SO_3$[15]，其化学反应式如下：

$$NH_3+SO_3+H_2O \rightarrow NH_4HSO_4 \quad (3)$$

$$2NH_3+SO_2+H_2O \rightarrow (NH_4)_2SO_3 \quad (4)$$

$(NH_4)_2SO_3$ 对碳钢具有较强的腐蚀作用[16]，$NH_4HSO_4$ 则容易在低温受热面沉积造成堵塞，并且硫酸氢铵具有高吸湿性和黏附性[17]，它会与灰颗粒粘附在一起从而导致飞灰板结。这 2 种物质在灰颗粒表面的生成显著促进了图 9 中灰颗粒的团聚粘连效应。板结的飞灰可能难以通过普通吹灰方式去除，同时硫酸铵盐与飞灰结合将导致低温受热面持续受到腐蚀和传热性能下降的威胁[18]，进一步增加了受热面积灰堵塞的风险。实际锅炉的低温受热面（例如空气预热器、低温省煤器等）的腐蚀需要考虑 $SO_3$ 生成导致的酸露点腐蚀，同时逃逸氨气参与硫化反应所生成的铵类硫酸盐、硫酸氢盐、亚硫酸盐等物质，容易导致低温受热面发生积灰堵塞，进而降低整体换热面的传热效率。所以，未来大型燃煤机组燃用中、高硫煤种且掺烧一定比例绿氨时，需要特别关注尾部受热面的积灰腐蚀风险，应该严格控制尾部烟气中硫氨比、$SO_3$ 体积分数、灰分和飞灰中 $Fe_2O_3$ 含量。

## 3 结 论

本文对 250 ℃和 150 ℃下 $NH_3$-$SO_2$-$O_2$-$CO_2$-$H_2O$(g)-$N_2$ 氧化性气氛中 20 号钢和 ND 钢试样进行 168 h 连续腐蚀实验，主要探究了温度、$NH_3$ 体积分数和飞灰涂覆对金属试样腐蚀速率的影响，并对腐蚀后金属试样和灰样进行了微观形貌和矿化物相分析，所得结论如下。

1）在 150 ℃下，当模拟腐蚀气氛中 $NH_3$ 体积分数从 0.002 5%增加到 0.005 0%时，不涂灰 ND 钢试样的平均腐蚀速率呈下降趋势。升高温度可以明显加快涂灰 ND 钢的腐蚀速率，在 250 ℃和 $NH_3$ 体积分数为 0.002 5%下其平均腐蚀速率达到 0.011 2 mg/(cm²·h)。而在 150 ℃和 $NH_3$ 体积分数 0.005 0%气氛下，涂灰 20 号钢腐蚀速率明显加快，其平均腐蚀速率达到 0.003 6 mg/(cm²·h)。

2）在 150 ℃，$NH_3$ 体积分数 0.002 5%工况下，涂灰层出现团聚板结现象，由于灰层对腐蚀试样表面初期有一定的保护作用，20 号钢的平均腐蚀速率显著降低。当提高模拟烟气气氛中氨气体积分数至 0.005 0%时，在 150 ℃下涂灰 20 号钢腐蚀后的涂覆灰样发生了严重的板结与团聚效应，这主要源于新生成的少量 $NH_4HSO_4$ 和$(NH_4)_2SO_3$ 显著增强了灰颗粒之间的粘附效应，并对碳钢基底造成一定腐蚀。

3）在 250 ℃，$NH_3$ 体积分数 0.002 5%气氛下，涂灰 ND 钢腐蚀 168 h 后，灰样中检测出一定含量的 $CaSO_3$，其可能是在水蒸气环境中 $SO_2$ 同原灰中含钙氧化物等物质发生反应所生成的，该物质在一定程度上也促进了灰颗粒之间的团聚。

4）燃煤机组掺烧不同比例绿氨时，应该合理设计并布置混氨/纯氨燃烧器，尤其是对于燃用中、高硫煤种的锅炉，应该严格控制排烟温度、尾部烟气中硫氨比、$SO_3$ 体积分数、灰分和飞灰中 $Fe_2O_3$ 含量，以降低铵类硫酸盐、硫酸氢盐或亚硫酸盐等物质的生成量，从而减少下游低温受热面堵塞和低温腐蚀的风险。特别是为避免对于回转式空气预热器内中、低温段等尾部低温受热面的腐蚀和堵塞，需要增加锅炉尾部低温相应温区受热面的吹灰频次或改变吹灰方式，以降低其关键温区受热面发生腐蚀和积灰堵塞的风险。

## [参 考 文 献]

[1] 国家统计局. 中华人民共和国 2024 年国民经济和社会发展统计公报 [R/OL]. (2025-02-28)[2025-05-12]. https://www.stats.gov.cn/xxgk/sjfb/zxfb2020/202502/t20

250228_1958817.html.
National Bureau of Statistics. Statistical Bulletin of the National Economic and Social Development of the People's Republic of China in 2024[R/OL]. (2025-02-28)[2025-05-12]. https://www.stats.gov.cn/xxgk/sjfb/zxfb2020/ 202502/t20250228_1958817.html.

[2] WIJAYANTA A T, ODA T, PURNOMO C W, et al. Liquid hydrogen, methylcyclohexane, and ammonia as potential hydrogen storage: comparison review[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(29): 15026-15044.

[3] 赖诗妮, 江丽霞, 李军, 等. 含碳掺氨燃料的研究进展[J]. 化工进展, 2023, 42(9): 4603-4615.
LAI Shini, JIANG Lixia, LI Jun, et al. Research progress of ammonia blended fossil fuel[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2023, 42(9): 4603-4615.

[4] 《煤电低碳化改造建设行动方案（2024—2027 年）》发布[J]. 中国氯碱, 2024(8): 63-64.
*Action Plan for the Transformation and Construction of Decarbonized Coal Power* (*2024—2027*) issued[J]. China Chlor-Alkali, 2024(8): 63-64.

[5] 王颖. 基于 CFD 数值模拟的 135 MW 四角切圆煤粉炉氨气混燃研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2024: 1.
WANG Ying. Research on ammonia-coal co-firing of a 135 MW tangentially coal-fired utility boiler based on CFD numerical simulation[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2024: 1.

[6] WANG Q, HU Z, SHAO W, et al. The present situation, challenges, and prospects of the application of ammonia-coal co-firing technology in power plant boilers[J]. Journal of the Energy Institute, 2024, 113: 101531.

[7] 阮仁晖, 许景元, 崔保崇. 燃煤发电锅炉掺氨燃烧技术研究进展及应用分析[J]. 能源科技, 2024, 22(4): 43-47.
RUAN Renhui, XU Jingyuan, CUI Baochong. Research progress and application analysis of ammonia blending combustion technology for coal-fired power generation boilers[J]. Energy Science and Technology, 2024, 22(4): 43-47.

[8] ZHANG J, ITO T, ISHII H, et al. Numerical investigation on ammonia co-firing in a pulverized coal combustion facility: Effect of ammonia co-firing ratio[J]. Fuel, 2020, 267: 117166.

[9] 杨钊, 黄亚继, 黄学希, 等. 0.3 MW 循环流化床燃煤锅炉 $SO_3$ 脱除试验研究[J]. 热力发电, 2018, 47(3): 62-67.
YANG Zhao, HUANG Yaji, HUANG Xuexi, et al. Experimental study on $SO_3$ removal for a 0.3 MW circulating fluidized bed coal-fired boiler[J]. Thermal Power Generation, 2018, 47(3): 62-67.

[10] 牟春华, 王一坤, 白文刚, 等. 超低排放改造后烟气余热利用设备存在问题及防治措施[J]. 热力发电, 2020, 49(4): 46-50.
MU Chunhua, WANG Yikun, BAI Wengang, et al. Existing problems and control measures of flue gas waste heat utilization equipment after ultra-low emission modification[J]. Thermal Power Generation, 2020, 49(4): 46-50.

[11] 赵钦新, 张知翔, 杜文智, 等. 模拟气氛下硫酸露点的腐蚀试验研究[J]. 动力工程学报, 2012, 32(5): 420-424.
ZHAO Qinxin, ZHANG Zhixiang, DU Wenzhi, et al. Experimental study on sulfuric acid dewpoint corrosion in simulated atmospheric conditions[J]. Journal of Chinese Society of Power Engineering, 2012, 32(5): 420-424.

[12] VAINIO E, LAUREN T, DEMARTINI N, et al. Understanding low-temperature corrosion in recovery boilers: risk of sulphuric acid dew point corrosion?[J]. Journal of Science & Technology for Forest Products and Processes, 2014, 4(6): 14-22.

[13] AN T, WEI B, MA R, et al. Study on the high- temperature corrosion mechanism of boiler steel 15CrMoG in ammonia-coal co-firing environment[J]. Fuel, 2024, 378: 132892.

[14] 徐广伟, 马志强, 郭靖. 锅炉空预器腐蚀堵塞原因分析及防治[J]. 设备管理与维修, 2024(20) :86-88.
XU Guangwei, MA Zhiqiang, GUO Jing. Boiler air pre-preheater corrosion and clogging reason analysis and prevention and control[J]. Plant Maintenance Engineering, 2024(20): 86-88.

[15] 何雅玲, 汤松臻, 王飞龙, 等. 中低温烟气换热器气侧积灰、磨损及腐蚀的研究[J]. 科学通报, 2016, 61(17): 1858-1876.
HE Yaling, TANG Songzhen, WANG Feilong, et al. Gas-side fouling, erosion and corrosion of heat exchanger for middle and low temperature flue gas waste heat recovery[J]. Chinese Science Bulletin, 2016, 61(17): 1858-1876.

[16] 张盛超. 改性焊条焊接碳钢焊缝在亚硫酸铵介质中的耐蚀性研究[D]. 西安: 西安理工大学, 2007: 1.
ZHANG Shengchao. Study on the corrosion resistance of carbon steel welding seam welded by modified welding rod in the ammonium sulfite solution[D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2007: 1.

[17] 周培焱. 硫酸盐胶凝特性对飞灰板结成垢的影响[D]. 北京: 华北电力大学, 2023: 11.
ZHOU Peiyan. Effect of sulfate gelation characteristics on fouling of fly ash board[D]. Beijing: North China Electric Power University, 2023: 11.

[18] 颜鲁, 孙奉仲, 郑鹏. 脱硝伴生硫酸氢铵对空预器壁面粘附机理的实验研究[J]. 中国电机工程学报, 2020, 40(20): 6609-6617.
YAN Lu, SUN Fengzhong, ZHENG Peng. Experimental study on the adhesion mechanism of ammonium bisulfate associated with denitration to the wall of air preheater[J]. Proceedings of the CSEE, 2020, 40(20): 6609-6617.

（责任编辑　杨嘉蕾）