

锅炉水冷壁高温氧化试验的热分析动力学研究

赵 虹, 吴广君, 凌柏林, 岑可法

(浙江大学 热能工程研究所 能源洁净利用与环境工程教育部重点实验室, 浙江 杭州 310027)

摘 要: 为了分析锅炉水冷壁存在的高温腐蚀问题, 利用高温气氛炉试验台进行了锅炉水冷壁材料 20 g 的高温氧化试验, 采用热分析动力学的方法对试验的数据进行处理和分析, 求得了在 810~920 °C 纯空气条件下 20 g 的氧化活化能和指前因子; 利用配有能谱分析仪的扫描电镜对氧化产物的结构和元素组成等进行了分析, 得出了 20 g 氧化过程中的平均的氧化速度。

关 键 词: 材料 20 g; 高温氧化; 热分析动力学; 高温腐蚀

中图分类号: TQ013.2 文献标识码: A

1 引 言

近年来, 随着超临界和超超临界机组的应用日益增多, 电站锅炉向大容量高参数发展, 锅炉水冷壁温度相应提高, 水冷壁管高温氧化现象更加严重, 由此引起的锅炉水冷壁爆管等事故的可能性增加。因此对锅炉高温氧化腐蚀的研究日益重要。虽然对锅炉材料腐蚀氧化的机理、原因、防止措施等方面已经进行了大量的研究^[1-2], 但是就这种材料高温氧化的热分析动力学方面的研究则不多见。本文对锅炉水冷壁材料 20 g 进行高温氧化试验, 从动力学角度入手, 得出 20 g 氧化的活化能与指前因子。

2 20 g 的高温氧化试验

2.1 试验设备

图 1 是模拟炉膛水冷壁高温腐蚀的试验系统示意图, 主要包括炉膛主体系统、冷却系统、气氛配送系统和控制系统。炉膛主体采用均匀分布的硅钼棒进行加热, 炉膛温度最高可升至 1 500 °C。冷却系统主要为控制腐蚀试片壁温而设定, 通过调节风机出口阀门来控制冷却空气流量, 从而可以实现试验所需试片的不同壁温。气氛配送系统如图 2 所示。

将气体按体积比依次通过进气管输入, 密闭后通过增压装置进行扰动, 使之混合均匀。然后通过增压装置将气体压出, 通过出气管经流量计均匀送入金属测枪, 对金属试片进行腐蚀。控制系统主要对金属试片壁温和炉膛温度的控制, 采用可控硅控制(控制温度误差 ± 1 °C), 金属试片壁温和炉膛温度通过热电偶由数字仪表显示。

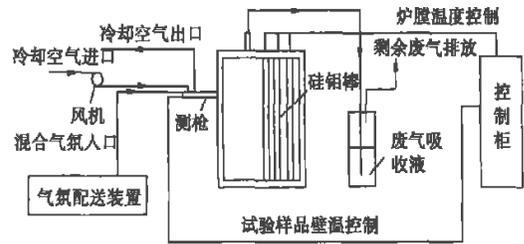


图 1 高温气氛炉试验系统图

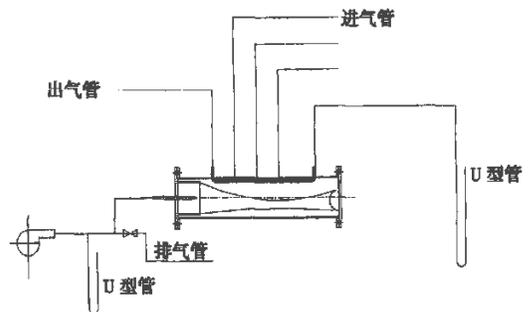


图 2 气氛配送装置系统图

2.2 试验方法

锅炉点火和带负荷初期氧量较大, 研究这一时期的高温氧化对保证锅炉的安全运行的意义重大。试验使用空气作为气氛。试验试片选取锅炉水冷壁常用材料 20 g, 试验炉膛温度分别为 810 °C、835 °C、

收稿日期: 2004-09-08; 修订日期: 2004-10-22

作者简介: 赵 虹(1961-)男, 浙江杭州人, 浙江大学教授。

860 °C、885 °C 和 920 °C。控制试片温度分别为 380 °C、405 °C、430 °C、455 °C 和 480 °C，基本为水冷壁经常处于的温度范围，采用增重法来定量地反映试样的氧化速度。选取总氧化时间为 119 h，每隔 17 h 对试样进行一次称重。采用德国赛多利斯 BS210S 型光电分析天平，其精度 0.1 mg；采用配有 X 射线能量色谱 (EDS) 的扫描电镜 (SEM) 对氧化产物进行形貌、成份分析。

2.3 试片制备

将 20 g 加工成直径 Φ29.8 mm、厚度 2 mm 的试片，加工精度为 ±0.1，并进行了抗氧化处理、保存。在进行扫描电镜试验之前，试片经过镀金处理。

3 试验结果与分析

3.1 试验数据的处理

图 3 表示不同温度下氧化增重和时间的关系。根据氧化数据点的分布利用线性变换和曲线拟合的方法对数据进行处理，得到不同温度下的腐蚀动力学曲线的数学表达式，分别为：

$$y_1 = \frac{x}{57.125 + 0.569 6x} \quad (380\text{ }^\circ\text{C})$$

$$y_2 = \frac{x}{32.450 + 0.654 8x} \quad (405\text{ }^\circ\text{C})$$

$$y_3 = \frac{x}{25.083 + 0.733 9x} \quad (430\text{ }^\circ\text{C})$$

$$y_4 = \frac{x}{21.909 + 0.610 4x} \quad (455\text{ }^\circ\text{C})$$

$$y_5 = \frac{x}{18.772 + 0.597 2x} \quad (480\text{ }^\circ\text{C})$$

式中： x —试片的氧化时间； y —不同温度下的氧化增重。从图中可以看到在上述试验条件下，随着时间的增加，试片重量呈增加的趋势，但增重速度在后期逐渐减小，并趋于一个定值，而且随着试片温度的升高氧化速率加快。

3.2 热分析动力学的分析

从 20 世纪 30 年代建立了许多不同的动力学模式函数 $f(a)$ ， a 是反应物向产物转化的百分数即转化分数。动力学模式函数表示了物质反应速率与 a 之间所遵循的某种函数关系^[3]。它相应的积分形式被定义为：

$$G(a) = \int_b^a da/f(a) \quad (1)$$

将 Arrhenius 公式 $k(T) = A_0 \exp(-E/RT)$ 代入定温条件下的均相反应的动力学方程：

$$da/dt = k(T)f(a) \quad (2)$$

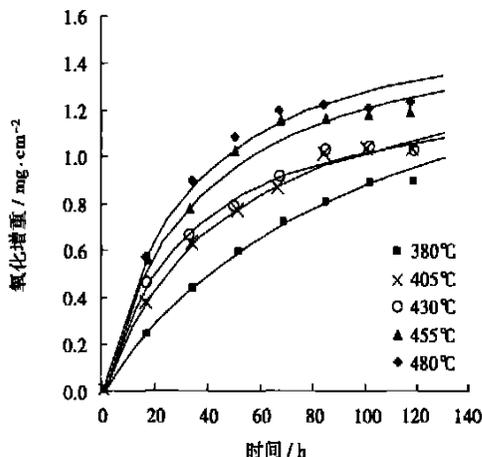


图 3 20 g 在不同温度下的氧化动力学曲线

得到非均相反应体系在定温条件下动力学方程：

$$da/dt = A_0 \exp(-E/RT)f(a) \quad (3)$$

再将式(3)代入式(1)中，则可得到动力学方程：

$$G(a) = \int_0^t \exp(-E/RT) dt = k(T)t \quad (4)$$

在研究热分析动力学时，往往采取把实验数据和动力学模式相配合的方法，亦称为“模式配合法”。在定温法中， $k(T)$ 可以认为是个常数，则根据它的动力学式(4)求得动力学三因子。

(1) 在一条定温的 $a-t$ 曲线上选取一组 a, t ，代入式(4)中，则 $G(a)-t$ 的图为一 直线，斜率为阿累尼乌斯常数 k ，选取能令直线线性最佳的 $G(a)$ 为合适的模式函数。

(2) 再用同样的方法在一组不同温度下测得的定温 $G(a)-t$ 曲线上得到一组 k 值，由 $\ln k = -E/RT + \ln A_0$ 可知，作 $\ln k - 1/T$ 图可获一直线，由斜率和截距分别求得 E 和 A_0 的值。

常用的几种反应动力学模式函数如表 1 所示。

根据腐蚀动力学曲线的数据，对转化分数的定义如下：

$$a_1 = \frac{0.569 6 x}{57.125 + 0.569 6 x}$$

$$a_2 = \frac{0.654 8 x}{32.45 + 0.654 8 x}$$

$$a_3 = \frac{0.733 9 x}{25.083 + 0.733 9 x}$$

$$a_4 = \frac{0.610 4 x}{21.909 + 0.610 4 x}$$

$$a_5 = \frac{0.597 2 x}{18.772 + 0.597 2 x}$$

表 1 常用反应动力学模式函数

模式		$f(a)$	$G(a)$
二级成核与生长相界面反应	A2	$2(1-a)[- \ln(1-a)]^{-1}$	$[- \ln(1-a)]^{1/2}$
二级相界面反应	R2	$2(1-a)^{1/2}$	$1-(1-a)^{1/2}$
三级相界面反应	R3	$3(1-a)^{2/3}$	$1-(1-a)^{1/3}$
一维扩散	D1	$1/2(a^{-1})$	a^2
二维扩散	D2	$-1/\ln(1-a)$	$a+(1-a)\ln(1-a)$
三维扩散(Jander)	D3	$3(1-a)^{2/3}/2[1-(1-a)^{1/3}]$	$[1-(1-a)^{1/3}]^2$
三维扩散(Ginstling-Brounshtein)	D4	$3/2[(1-a)^{-1/3}-1]$	$1-2a/3-(1-a)^{2/3}$

通过程序设计, 将求得的转化分数 a 分别代入 7 种模式函数计算求其相对误差, 如图 4 所示。由图看出, D4(三维扩散模式)的误差比最小, 所以选择 D4 为氧化模式函数, 即动力学模式函数为 $f(a) = 3/2[(1-a)^{-1/3}-1]$ 。

将氧化的转化分数代入已经确定的氧化模式函数 D4 中, 根据线性拟合的结果求得阿累尼乌斯常数 k 与温度 T 的关系, 如表 2 所示。将各定温下的 k 值代入 Arrhenius 方程:

$$\ln k = \ln A - E/RT$$

由 $\ln k \sim 1/T$ 的直线关系, 从斜率求得 E , 截距求得 A 。图 5 给出了 $\ln k \sim 1/T$ 的直线拟合关系。经过计算, 拟合直线的线性相关度为 0.87, 活化能 $E = 33\ 650\ \text{J/mol}$, 指前因子 $A = 3.971\text{s}^{-1}$, 求得的活化能和指前因子在合理范围内^[7]。

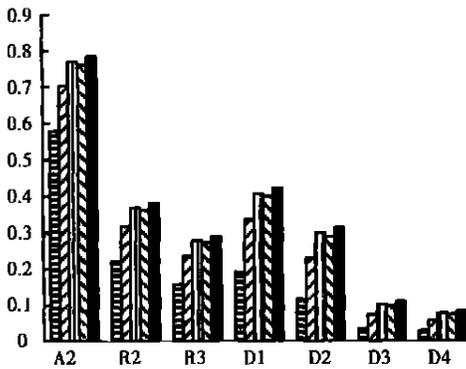


图 4 几种模式函数的相对误差

表 2 Arrhenius 常数 k 与温度 T 的关系

$t/^\circ\text{C}$	$1/T(10^{-3})$	$k(10^{-4})$	$-\ln k$
380	1.53	4.21	7.773
405	1.47	7.81	7.155
430	1.42	9.76	6.932
455	1.37	9.51	6.958
480	1.33	10.15	6.893

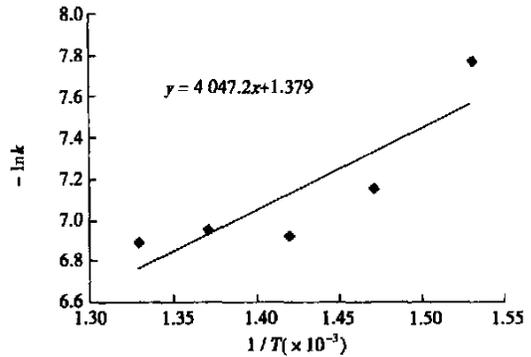


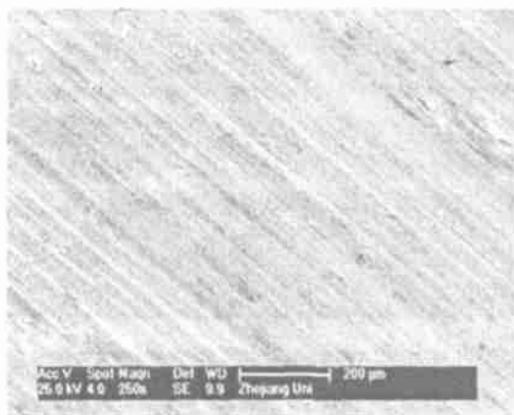
图 5 根据 D4 为模式函数拟合的直线

3.3 氧化产物分析

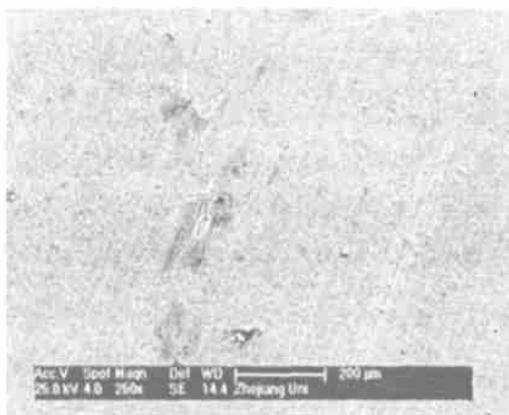
用扫描电镜对 380 °C 和 455 °C 温度下氧化后的试片结构进行了观察, 并用能谱分析方法确定氧化产物的成份及元素分布。

图 6(a)和(b)分别为 20 g 在空气中经过 380 °C 和 455 °C 温度下加热 119 h 后经过扫描电镜 SEM 放大 250 倍的照片。从图中可以看出, 在温度为 380 °C 下氧化后的氧化膜呈细纹状, 比较规则; 而在温度为 455 °C 下氧化后的氧化膜中规则的细纹不明显, 呈现出表面点状。这是由于随着温度的升高氧化加速, 氧化膜变厚。为了更细致地观察氧化后的氧化膜情况与分布, 再将同样试验条件下的两个试片进行扫描电镜 SEM 放大 40 000 倍的比较, 如图 7(a)和(b)所示。

从图 7 中可以看出, 氧化后的试片表面结构呈针状, 不同的是 455 °C 比 380 °C 针状更加致密, 说明氧化膜变厚, 在这个温度范围下氧化生成 Fe_3O_4 和 Fe_2O_3 的双层锈层^[4]。用能量色谱 EDS 分析氧化前后试片的元素原子及质量百分含量, 表 3 是氧化前后主要元素原子百分含量 At 的对比。

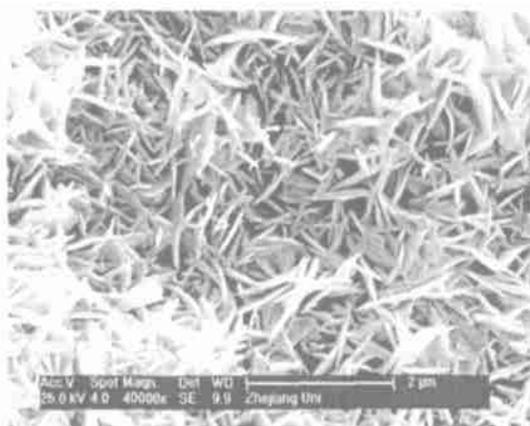


(a) 20 g 在 380 °C 下空气中氧化

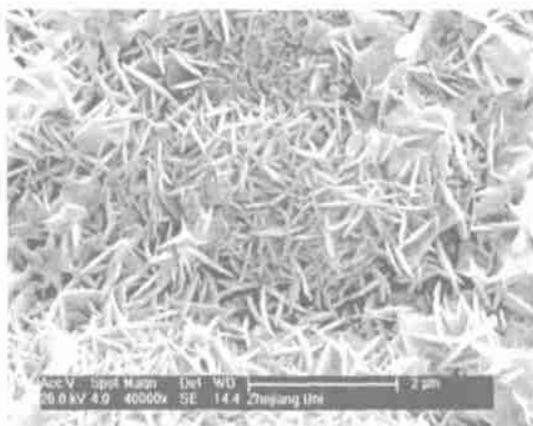


(b) 20 g 在 455 °C 下空气中氧化

图 6 SEM 放大 250 倍形貌



(a) 20 g 在 380 °C 下空气中氧化



(b) 20 g 在 455 °C 下空气中氧化

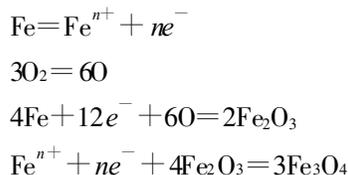
图 7 SEM 放大 40 000 倍形貌

表 3 455 °C 下氧化前后主要元素原子百分含量

元素	氧化前 At%	氧化后 At%
Fe	81.63	40.13
C	16.93	15.02
O	0	38.60
Cr	0.19	0.12
S	0.10	3.87
Si	0.44	0.45
Mn	0.50	0.32
P	0.21	0.60
Ni	0	0.88

通过表 3 可以看出, 由于高温氧化的作用试片表面吸收了氧, 同时铁元素的含量减少, 并且根据前

面的氧化动力学曲线及图 6 可知, 氧化膜是增厚的。这是由于高温氧化作用在铁氧界面上发生了下面的反应:



在铁—郁氏体界面上铁电离成铁离子, 氧分子在铁的表面拆分成氧原子, 6 个氧原子同时从 4 个铁原子中得到 12 个价电子, 形成两个 Fe_2O_3 分子。铁离子和电子分别经过四面体和八面体上的铁离子空位和电子空位, 继续向内穿过 Fe_3O_4 层, 在 $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 界面上形成 Fe_3O_4 。形成的 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 造成了氧化膜的增厚。这些反应过程中要克服一个

能量位垒, 即前面求取的活化能 $33\ 650\ \text{J/mol}$ 。由此可知, 由于温度的升高, 在高温的条件下该反应不是很难进行, 常温下发生反应的几率就很小。因为在常温下能碰撞到铁表面的氧分子中, 只有很小一部分能量特别高的氧分子才能走完这个反应历程^[9]。

在 $455\ ^\circ\text{C}$ 下存在的主要氧化物成份 Fe_3O_4 和 Fe_2O_3 ^[6], 由于特定试验条件与其它因素的影响, 很难确定两种氧化物的确切含量。故设反应后的氧化物为 Fe_xO_y , 该式仅代表生成氧化物的铁氧比例的形式, 不代表某种存在的氧化物成份, 忽略其它杂质成份生成的氧化物。又根据 $455\ ^\circ\text{C}$ 下氧化前后铁元素和氧元素的原子百分含量, 计算出氧化物的形式为 $\text{Fe}_{1.04}\text{O}$, 从而根据实验的氧化增重量计算出的氧化膜中被氧化的铁的量。从氧化动力学曲线可知在 102 h 的时候氧化曲线基本趋于平坦, 计算出氧化过程中的平均氧化速率为 $22.06\ \text{mg}/(\text{dm}^2 \cdot \text{d})$ 。在 102 h 后随着时间的增加氧化增重并不明显, 但在实际锅炉的运行中存在冲刷磨损以及多种腐蚀性气体的腐蚀等多方面因素的影响, 氧化仍可能继续恶化, 进而对锅炉造成严重的影响。

4 结 论

(1) 锅炉水冷壁主要材料 20 g 的试片在 $380 \sim 480\ ^\circ\text{C}$ 温度下氧化动力学曲线成双曲线(单支)函数分布, 并且随着温度的升高氧化速率加快, 符合金属腐蚀规律。利用热分析动力学的方法求得 20 g 在炉膛温度为 $810 \sim 920\ ^\circ\text{C}$ (壁温 $380 \sim 480\ ^\circ\text{C}$) 范围内的反应活化能 $E = 33\ 650\ \text{J/mol}$, 指前因子 $A = 3.971\ \text{s}^{-1}$ 。

(2) 对试片进行 SEM 扫描观察, 并用 EDS 能量色谱分析元素成份, 结合氧化动力学曲线得出了在该试验条件下氧化过程中的平均氧化速率为 $22.06\ \text{mg}/(\text{dm}^2 \cdot \text{d})$ 。

(3) 本试验以空气作为试验介质, 在实际锅炉运行时, 炉膛内的氧气要比空气含氧量低。但是考虑到煤粉燃烧的过程中, 炉膛内的氧含量分布也是不均匀的, 某些区域水冷壁的氧化速率可以参考试验中得出的结果, 在进一步的试验中将考虑到不同气氛的问题。

参考文献:

- [1] 曾汉才. 大型锅炉水冷壁的高温腐蚀故障分析[J]. 华中电力, 2001, 14(4): 5—7.
- [2] 张 翔, 邵国栋. 大型锅炉水冷壁高温腐蚀探讨[J]. 锅炉技术, 2002, 33(8): 9—12.
- [3] 胡荣祖, 史启祯. 热分析动力学[M]. 北京: 科学出版社, 2001.
- [4] 伯克斯 N, 迈耶 G H. 金属高温氧化导论[M]. 赵公台, 译. 北京: 冶金工业出版社, 1989.
- [5] 曹楚南. 悄悄进行的破坏——金属腐蚀[M]. 北京: 清华大学出版社, 2000.
- [6] 孙 跃, 胡 津. 金属腐蚀与控制[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2003.
- [7] 胡小安, 陈栋华, 唐万军. 热分析动力学参数的统计分析[J]. 中国民族大学学报(自然科学版), 2002, 21(1): 26—29.
- [8] GALWEY A K, BROWN M E. Thermal decomposition of ionic solids [M]. Amsterdam: Elsevier, 1999.
- [9] BROWN M E, BROWN R E. Kinetic aspects of the thermal stability of ionic solids[J]. *Thermochimica Acta*, 2000, 357/358: 133—140.
- [10] NOBUYOSHI KOGA. Kinetic analysis of thermoanalytical data by extrapolating to infinite temperature[J]. *Thermochimica Acta* 1995 258(1): 145—159.

(上接第 386 页)

参考文献:

- [1] 钟 秦. 燃煤烟气脱硫脱硝技术及工程实例[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [2] HAO JIMING, WANG SHUXIAO, LU YONGQI, *et al.* Study on SO_2 emission mitigation of thermal power plants in China[J]. *Tsinghua Science and Technology*, 2000, 5(3): 252—261.
- [3] 董志权, 陈昭琼, 彭朝辉. 钙—钙双碱法脱硫技术及其在工业中的应用[J]. 环境科学学报, 2003, 23(1): 28—32.
- [4] 吴忠标, 刘 越, 谭天恩. 双碱法烟气脱硫工艺的研究[J]. 环境科学学报, 2001, 21(5): 534—537.
- [5] SOREN KILL, MICHAEL L M, KIM D J. Experiment investigation and modeling of a wet flue gas desulfurization pilot plant[J]. *Ind Eng Chem Res*, 1998, 37: 2792—2806.
- [6] STERGARSEK A, GERBEC M, KOCJANCIC R, *et al.* Modeling and experimental measurements of limestone dissolution under enhanced wet limestone FGD process[J]. *Acta Chem Slov*, 1999 46(3): 323—338.
- [7] JERZY WARYCH, MAREK SZYMANOWASKI. Modeling of the wet limestone flue gas desulfurization process for cost optimization[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2001, 40: 2597—2605.

锅炉水冷壁高温氧化试验的热分析动力学研究 = **Dynamics Study of the Thermal Analysis of Boiler Water-wall High-temperature Oxidation Tests**[刊, 汉] / ZHAO Hong, WU Guang-jun, LING Be-lin, et al (Education Ministry Key Laboratory for Energy Clean Utilization and Environmental Engineering of the Research Institute of Thermal Energy Engineering under Zhejiang University, Hangzhou, China, Post Code: 310027) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2005, 20(4). — 397 ~ 401

To analyze the high-temperature corrosion problem in boiler water-walls, high-temperature oxidation tests were conducted of boiler water-wall material 20 g on a high-temperature atmosphere test rig. By using the dynamics method of thermal analysis the test data were processed and analyzed. As a result, the oxidation activation energy and a pre-exponential factor were obtained under the condition of pure air at 810 ~ 920 °C. An analysis was conducted of the shape and element composition, etc of the oxidation products by employing a scanning electronic microscope equipped with an energy spectrum analyzer and the average oxidation speed of 20 g in the oxidation process obtained. **Key words:** material 20 g, high-temperature oxidation, dynamics of thermal analysis, high-temperature corrosion

同轴旋转分层流燃烧器一次风扩展角 α 的实验研究 = **Experimental Research on the Primary-air Expansion Angle of a Coaxial Swirl and Stratified-flow Burner**[刊, 汉] / ZHANG Hua, ZHANG Ming-chuan, WANG Jing (Mechanical and Power Engineering Institute under the Shanghai Jiaotong University, Shanghai, China, Post Code: 200030) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2005, 20(4). — 402 ~ 406

By using a CCD video camera a visual research was conducted of the aerodynamic characteristics at the outlet of a coaxial swirl and stratified-flow low NO_x burner. A series of processing were performed of the collected images and data with the primary-air expansion angle being defined. The primary and secondary air flow ratio was analyzed and the impact of the primary and secondary-air blade location on the primary-air expansion angle assessed. The law governing the variation of the expansion angle was also studied. All the above work has laid a foundation for the stratification mechanism research of the coaxial swirl and stratified-flow burner. **Key words:** coaxial swirl and stratified-flow burner, aerodynamic field, visualization, image processing, primary air expansion angle

超细褐煤粉的热解特性及其热解机理 = **Pyrolysis Characteristics of Super-fine Pulverized Lignite and Its Pyrolysis Mechanism**[刊, 汉] / REN Geng-po, ZHANG Chao-qun (Mechanical & Power Engineering Institute under the Shanghai Jiaotong University, Shanghai, China, Post Code: 200240), WEI Li-hong, et al (School of Energy Science & Engineering under the Harbin Institute of Technology, Harbin, China, Post Code: 150001) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2005, 20(4). — 407 ~ 410

By employing the traditional method of thermogravimetry it is very difficult to accurately deduce the reaction mechanism of pyrolysis. In view of this, the authors have on the basis of pyrolysis curves and kinetic equations made use of a dual extrapolation method and obtained the pyrolysis mechanism for Yuanbaoshan lignite at an average particulate diameter of 10.68 μm . It has been ascertained that its pyrolysis mechanism at the low temperature section assumes an Anti-Jander three-dimensional diffusion equation. Meanwhile, the pyrolysis characteristics of Yuanbaoshan lignite of different particulate samples were also studied along with an analysis of the impact of temperature rise rate and particulate size on the pyrolysis characteristics of the pulverized lignite. **Key words:** super-fine pulverized lignite, dual extrapolation method, thermogravimetric analysis, particulate size, pyrolysis mechanism

气膜冷却平板通道的数值模拟 = **Numerical Simulation of a Gas Film-cooled Flat Plate Channel**[刊, 汉] / LU Ben, JIANG Pei-xue (Key Laboratory of Thermal Energy Power Engineering and Thermal Sciences of the Thermal Energy Engineering Department under Tsinghua University, Beijing, China, Post Code: 100084), LI Ling-bo (Ling Ao Nuclear Power Company Limited, Shenzhen, China, Post Code: 518124) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. — 2005, 20(4). — 411 ~ 413

A numerical simulation was performed of the coupled heat transfer problem involving the three-dimensional convection heat exchange and heat conduction in a gas film-cooled flat plate channel without ribs and with 450 ribs. A non-structured