

# 锅炉管道腐蚀的原因、分析及建议

××× (××××××××××发电有限责任公司 ×××××× 044602)

**摘要：**四管爆漏是火力发电厂中常见、多发性故障，而管道的腐蚀常常中四管泄漏的重要原因。大部分管道腐蚀的初始阶段，其泄漏量和范围都不大，对于故障的部位不好确定和判断。一般要经过几天或更长时间泄漏程度才会逐渐增大，发展成为破坏性泄漏或爆管，严重威胁着火力发电厂的安全稳定运行，故本文对锅炉四管腐蚀的原因进行了分析并根据相应的原因提出了一些建议。

**关键词：**腐蚀、硫化物、氯化物

## 0 前言

腐蚀是火力发电厂中常见的故障。腐蚀的初始阶段，没有明显的现象或其泄漏量和范围都小，对于故障的部位不好确定和判断。一般要经过几天或更长时间泄漏程度才会逐渐增大，同时局部的泄漏会冲刷周围邻近的管壁，造成连锁性破坏，危及到整个锅炉运行的安全。

## 1. 腐蚀的原因

广义的腐蚀指材料与环境间发生的化学或电化学反应而导致材料功能受到损伤的现象。

狭义的腐蚀是指金属与环境间的物理-化学相互作用，使金属性能发生变化，导致金属、环境及其构成系功能受到损伤的现象。

1. 1 管内壁腐蚀：也称水汽侧腐蚀。

1. 1. 1 溶解氧腐蚀。

1. 1. 2 垢下腐蚀。

1. 1. 3 碱腐蚀

1. 1. 4 氢损伤。

1. 1. 5 铜氨化合物腐蚀。

1. 2 烟气侧腐蚀。

1. 2. 1 高温腐蚀。

1. 2. 2 低温腐蚀。

1. 3 应力腐蚀，也称冲蚀。指管道受到腐蚀和拉（压）应力的综合效应。

## 3. 设备发生腐蚀的理论原因分析

### 3. 1 管内壁腐蚀

#### 3. 1. 1 溶解氧腐蚀

由于 Fe 与  $O_2$ 、 $CO_2$  之间存在电位差, 形成无数个微小的腐蚀电池, Fe 是电池中的阳极, 溶解氧起阴极去极化作用, Fe 比  $O_2$  等的电位低而遭到腐蚀。

当 pH 值小于 4 或在强碱环境中, 腐蚀加重, pH 值介于 4~13 之间, 金属表面形成致密的保护膜 (氢氧化物), 腐蚀速度减慢。腐蚀速度与溶解氧的浓度成正比, 随着给水速度提高、锅炉热负荷增加、溶解氧腐蚀也随之加剧。

#### 3. 1. 2 垢下腐蚀

由于给水质量不良或结构缺陷妨碍汽水流通, 造成管道内壁结垢。垢下腐蚀介质浓度高, 又处于停滞状态, 会使管内壁发生严重的腐蚀, 这种腐蚀与炉水的局部浓缩有关。如果补给水或因凝汽器泄漏 (河水) 使炉水含碳酸盐, 其沉积物下局部浓缩的炉水 (沉积着高浓度的  $OH^-$ ) pH 值上升到 13 以上时发生碱对金属的腐蚀。如果凝汽器泄漏的是海水或含  $Cl^-$  的天然水, 水中的  $MgCl_2$ 、 $CaCl_2$  将进入锅炉、产生强酸  $HCl$ , 这样沉积物下浓缩的炉水 (很高浓度的  $H^+$ ) pH 值快速下降, 而发生对金属的酸性腐蚀。

#### 3. 1. 3 碱腐蚀

游离碱会在多孔性沉积物和管内表面浓缩, 浓缩的强碱会溶解金属保护膜而形成铁酸根与次铁酸根离子的混合物, 当管壁表面局部碱浓度超过 40%时, 会释放出氢气, 从而形成金属表面深而广的腐蚀, 也称延性腐蚀。

#### 3. 1. 4 氢损伤 (氢损伤实际就是酸性腐蚀)

一般情况下给水与管壁 (Fe) 发生反应生成  $H_2$  和  $Fe_3O_4$ 。

保护膜  $Fe_3O_4$  阻隔  $H_2$  进入管壁金属而被炉水带走, 当给水品质不佳或管内结垢会生成  $Fe_2O_3$  和  $FeO$ 。

$Fe_2O_3$ 、 $FeO$  比较疏松、附着性很差, 有利于  $H_2$  向管壁金属的扩散, 高温下晶界强度低,  $H_2$  与钢中的碳和  $FeC$  反应生成  $CH_4$ 。

管壁金属脱碳,  $CH_4$  积聚在晶界上的浓度不断升高, 形成局部高压以致应力集中, 晶界断裂, 产生微裂纹并发展成网络, 导致金属强度严重降低, 使金属变脆而断裂。

#### 3. 1. 5 铜氨化合物腐蚀

在炉水处理中使用脱氧剂和中和胺等均可能产生游离氨。在 pH 值大于 8.3 且含溶解氧的情况下, 氨会侵蚀以铜合金为材质的冷凝管。一旦铜离子进入锅炉而沉积在管壁上, 便会产生电化学腐蚀而损伤炉管。

### 3. 2 烟气侧腐蚀

燃烧过程中,燃料中的硫氧化成SO<sub>2</sub>,部分氧化成SO<sub>3</sub>,SO<sub>3</sub>与高温水蒸汽结合生成H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,使受热面产生腐蚀。该腐蚀可以分高温腐蚀,低温腐蚀两类。

#### 3. 2. 1 高温腐蚀

高温腐蚀是受热面在烧结性灰垢下产生的金属腐蚀。

燃料中的碱性氧化物(Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O)在高温下气化,流过受热面时会凝结其管壁上。当管壁周围为还原性气氛时,游离态的S与金属表面发生急剧反应,生成FeS和氧化成Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。SO<sub>3</sub>与碱性氧化物及金属保护膜Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>作用产生复合硫酸盐。或熔点较低的复合硫酸盐,在高温熔融或半熔融状态下,对金属产生强烈的腐蚀,特别在650~700℃时,腐蚀更剧烈。

烟气中通常含有腐蚀性气体(Cl<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S、NaOH、SO<sub>2</sub>、SO<sub>3</sub>),这些气体与金属管壁发生作用,破坏氧化膜,造成金属腐蚀。如果还原性气氛与氧化性气氛交替出现时,会使氧化层(保护膜)变成疏松的海绵状,更能促使腐蚀的发生。

在锅炉水冷壁会发生高温硫腐蚀,锅炉水冷壁管向火侧的高温腐蚀,也称为“还原气氛腐蚀”,是在锅炉燃用煤种含硫量偏高、炉内局部缺氧而存在一氧化碳的还原气氛、并有未完全燃烧的煤粉冲刷水冷壁表面的条件下形成的。

高温硫腐蚀主要有2种类型:硫酸盐型,氯化物型。

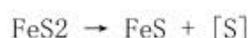
##### 3. 2. 1. 1 硫酸盐型高温腐蚀

煤粉在炉内燃烧时,矿物质中的钠挥发、升华,非挥发性硅酸盐中的钾通过置换反应释放出来,钠和钾与烟气中的SO<sub>3</sub>反应生成硫酸钠和硫酸钾,其露点温度在877℃左右。

当汽态的硫酸钠与硫酸钾扩散到“较冷的水冷壁管表面”时,便凝结在管壁氧化膜上。由于汽相扩散速率较硅酸盐灰粒惯性撞击沉积的速率快,所以炉管表面上首先沉积的是硫酸钠(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)和硫酸钾(K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>),其沉积速度与挥发钠的数量及烟气温度有关,特别是与烟气及壁面的温度梯度有关。

经对腐蚀的钢管分析发现,当管壁附近呈还原性气氛并存在含量很高的H<sub>2</sub>S气体时,则会产生严重的硫化物型锅炉水冷壁腐蚀,而且腐蚀速度与烟气中H<sub>2</sub>S的浓度几乎成正比。

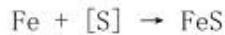
由黄铁矿硫造成的腐蚀,黄铁矿粉末随高温烟气流到管壁上,在还原性气氛下受热分解释放出硫化亚铁和自由原子硫:



当管壁附近有一定浓度的H<sub>2</sub>S和SO<sub>2</sub>时,也可能生成自由原子硫:



在还原性气氛中，自由原子硫由于缺氧可单独存在，当管壁温度达到 350 ℃时会发生硫化反应：



H<sub>2</sub>S 还可以透过疏松的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，与较致密的磁性氧化铁（Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 即 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—FeO）中复合的 FeO 反应生成 FeS：



FeS 缓慢氧化生成黑色磁性氧化铁，使管壁受到腐蚀：



硫化物型腐蚀所生成的 FeS，熔点为 1195℃，在温度较低的腐蚀前沿可稳定存在。但当外层温度较高时，FeS 则与介质中的氧反应，转化为 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>，从而使腐蚀进一步扩展。

硫化氢气体腐蚀，H<sub>2</sub>S 除了能促进硫化物型腐蚀外，还会对管壁直接产生腐蚀作用，是水冷壁管腐蚀的另一主要因素，其腐蚀反应为：



生成的硫化亚铁又进一步氧化形成氧化亚铁。FeS 与 FeO 的混合物是多孔性的，不起保护作用，可使腐蚀继续进行。另外，贴管壁气氛中的 CO 也是发生高温腐蚀的必要条件。

### 3. 2. 1. 2 氯化物型高温腐蚀

煤中存在一定量的 NaCl，其熔点（801℃）和蒸发点远低于火焰温度，进入炉膛以后即迅速汽化，以气态的形式存在，在炉膛内可能发生如下一些反应：



生成的 HCl 气体使管壁的氧化膜受到严重的破坏，形成汽化点很低的 FeCl<sub>2</sub>，FeCl<sub>2</sub> 马上完全挥发，从而使管壁金属直接受到 HCl 的腐蚀，同时由于氧化膜受到破坏，使 H<sub>2</sub>S 也能达金属表面，加速管壁金属的腐蚀速度。

HCl 气体对管壁可能发生的腐蚀反应如下：



上述反应在 400~600℃ 范围内最为活跃。当煤质中氯的含量较高时（大于 0.35%）才可能发生比较严重的氯化物型高温腐蚀，一般情况下这种腐蚀发生的可能性不是很大。

#### 4. 设备发生腐蚀的实际原因分析

##### 4.1 煤中含硫量高

煤中的硫是造成水冷壁高温腐蚀的重要原因。煤中的硫可分为无机硫和有机硫。在无机硫中，绝大多数为黄铁矿硫，硫酸盐硫只占较少比例。而黄铁矿对结渣和腐蚀影响极大，故有必要测定电厂燃煤的全硫及各种形态硫。

##### 4.2 管壁温度与热负荷较高

较高的管壁温度为高温腐蚀提供了条件，因在 H<sub>2</sub>S 浓度不变时，若管壁温度低于 300℃，则水冷壁不腐蚀或腐蚀很慢；若壁温在 300~500℃ 范围内，则腐蚀速度与壁温呈指数关系，即壁温每升高 50℃，腐蚀速度增加一倍。因此，高参数锅炉容易出现水冷壁的高温腐蚀。

##### 4.3 煤粉细度

太粗的煤粉不易燃尽，火焰拖长，从而使水冷壁表面附近集中了大量煤粉颗粒，冲刷并磨损水冷壁，破坏了水冷壁管的氧化保护膜，使管子的腐蚀减薄恶化；另外，煤粉在缺氧的条件下燃烧，形成还原性气氛，也会产生腐蚀。

##### 4.4 炉内燃烧的风粉分离

炉内燃烧的风粉分离是四角切圆燃烧锅炉普遍存在的问题，这是导致水冷壁高温腐蚀的空气动力因素。实际运行操作中，为了保证稳定燃烧，往往采用较低的一次风率和风速（贫煤、无烟煤：20~25m/s），而二次风速一般为 40~45m/s，致使一、二次风的射流刚性相差较大。一、二次风射流喷出燃烧器后，由于炉内旋转气流的横向推力的作用及射流两侧补气能力的不同，即偏离了喷口的几何轴线、向背火侧偏转，同时因射流刚性差异而导致一、二次风分离。部分煤粉在射流下游水冷壁附近缺氧燃烧，形成局部还原性气氛，从而导致高温腐蚀。

##### 4.5 炉内切圆直径偏大

实践表明，由于四角切圆燃烧的锅炉炉内气流旋转的切圆太大，有的锅炉的最大风速处距水冷壁只有 1~2m，且由于热态时气流膨胀，实际燃烧的直径还会进一步增大，严重时会引起炉内火焰的冲墙贴壁，这就使水冷壁附近形成强烈燃烧区，而炉膛中心却相对成为弱燃烧区，一方面造成水冷壁温升高且附近缺氧而生成大量的还原性气体，另一方面贴壁风速高加强了煤粉颗粒对水冷壁管表面的冲刷磨损而使新的壁面暴露出来，从而加剧了高温腐蚀过

程。

#### 4. 6 配风状况差

如果在运行中操作不当，加上风、粉配比不合理，则会导致炉内配风状况很差，炉内氧量及温度的波动过于剧烈，氧化气氛与还原气氛交替在水冷壁附近出现，一、二次风混合不完全，煤粉着火和燃尽程度差，且形成海绵状的氧化层更有利于腐蚀介质发生反应。

### 5. 防止设备发生腐蚀的措施

#### 5. 1 合理配风与强化炉内燃烧

主要是避免炉内出现局部还原性气氛，以减少硫化物型腐蚀。

5. 1. 1 合理分配各燃烧器负荷，以控制燃烧器区域的壁面热流密度和单只火嘴的热功率，降低炉膛内局部火焰的最高温度。

5. 1. 2 合理调整一次风风速。适当增加直流燃烧器的一次风速有利于防止气流偏转，而旋流燃烧器的一次风率直接影响到煤粉气流着火的快慢。特别是对燃用低挥发分的煤种，为加快着火，应限制一次风量，使煤粉着火的稳定性较好；如果受到一次风率的限制难以降低一次风速，则可改造一次风口，减小其截面积来降低一次风速。

5. 1. 3 检查与调整各风量挡板的调节位置，以避免配风工况紊乱、燃烧过程难以控制以至于风粉气流刷墙等情况。

5. 1. 4 适当缩小切圆直径，以使强燃烧区向炉膛中心转移；适当调整燃烧工况以使火焰均匀地充满炉膛，避免火焰长期固定地偏向一边。

5. 1. 5 适当开大直流式燃烧器的燃料风挡板，使一次风粉被高速的周界风包围起来，增加其刚性且避免大的偏转。

#### 5. 2 均匀供粉

在运行中，若不能保证向各燃烧器均匀送粉，则各燃烧器煤粉空气配比就不可能保持均匀，易导致炉内局部缺氧、着火困难和燃烧不稳定。因此，对于煤粉管道，一方面应尽量减少它的弯头及长度，另一方面可在管道内装设十字形的整流装置来尽量消除气流旋转、加装导流板来减轻因弯头而引起的煤粉惯性分离；对于中储式系统，应保持粉仓粉位高于最低粉位，防止出现煤粉流量及炉温、氧量的大幅波动；对于直吹式系统，应注意控制一次风压不可太低；对于个别给粉机，应避免周期性地启停。

#### 5. 3 合适的煤粉细度

煤粉较粗将会导致火焰冲墙、壁面附近燃烧强度高、煤粉难于燃尽等，从而引起高温腐蚀与磨损。试验表明，当煤粉细度较粗时，水冷壁管外的高温腐蚀较严重，尤其是燃烧

器供粉不均或供风工况受到破坏时更是如此。因此要根据具体情况，控制好适当的煤粉细度，以避免高温腐蚀。

#### 5. 4 喷涂防磨防腐合金

采用电弧喷涂与等离子喷涂工艺，在水冷壁可能发生腐蚀的区域喷涂防磨防腐合金，可有效地保护水冷壁，使其不再发生高温腐蚀。该法工艺简单，涂层很薄，对水冷壁几乎没有传热影响，但价格太高。