

生物质锅炉高温过热器腐蚀机理的研究

宋鸿伟，甄邯伟

(国能生物发电集团有限公司，北京100027)

摘要：本文分析了生物质锅炉高温过热器腐蚀垢样的主要成分及熔融特性，结合现场实际和相关文献，研究了腐蚀发生过程，以及在碱金属氯化物对高温熔融腐蚀的作用，并对腐蚀的典型温度区间、普遍存在性和持续性的特点进行了分析，最后提出了防止腐蚀的措施和方法。

0引言

生物质能在全世界一次能源中约占14%，是继煤炭、石油、天然气之后的第四大能源。在发展中国家，生物质是非常重要的能源，约能提供35%的能量需求。生物质是环境友好型燃料，不仅是二氧化碳零排放，而且由于生物质所含的硫、灰分较低，产生的环境污染较少。然而，与煤相比，由于生物质碱金属(钾、钠)含量较高，同时草质类生物质燃料中的氯元素含量较高，这些均导致了锅炉高温过热器的严重腐蚀问题。由于国内生物质锅炉投运时间较短，高温过热器的腐蚀问题还没有完全暴露，所以，此问题还没有引起较多的关注。但是，高温过热器的腐蚀直接导致泄漏事件的发生，影响到锅炉机组运行安全性和稳定性，因此，研究生物质锅炉高温过热器腐蚀机理及防范措施具有重大的现实意义。

1高温过热器腐蚀实例

国内某生物质发电厂采用国外引进技术生产的水冷振动炉排高温高压锅炉，锅炉主要设计参数为：额定蒸发量130t/h，额定主汽压力9.2MPa，额定主汽温度540℃。锅炉共设计四级过热器，三级喷水减温器。三级过热器布置在炉膛上部，为辐射式过热器；四级过热器布置在第二烟道中，为半辐射式过热器。三、四级过热器管子材质为TP347H(ASM ESA-213M)，对应国内牌号1Cr19Ni11Nb。入炉燃料为棉花秸秆，并掺烧木片、树皮等农林废弃物。机组在运行不足28个月的时间里，检查发现三级过热器部分管排发生严重腐蚀。管排腐蚀照片详见图1。此后，陆续发现同类锅炉机组的高温过热器在运行两年左右时间后均发生了类似的腐蚀问题。参阅国外文献和相关报道，在丹麦、芬兰等国家的已经运营的生物质电厂锅炉过热器也存在同类问题。

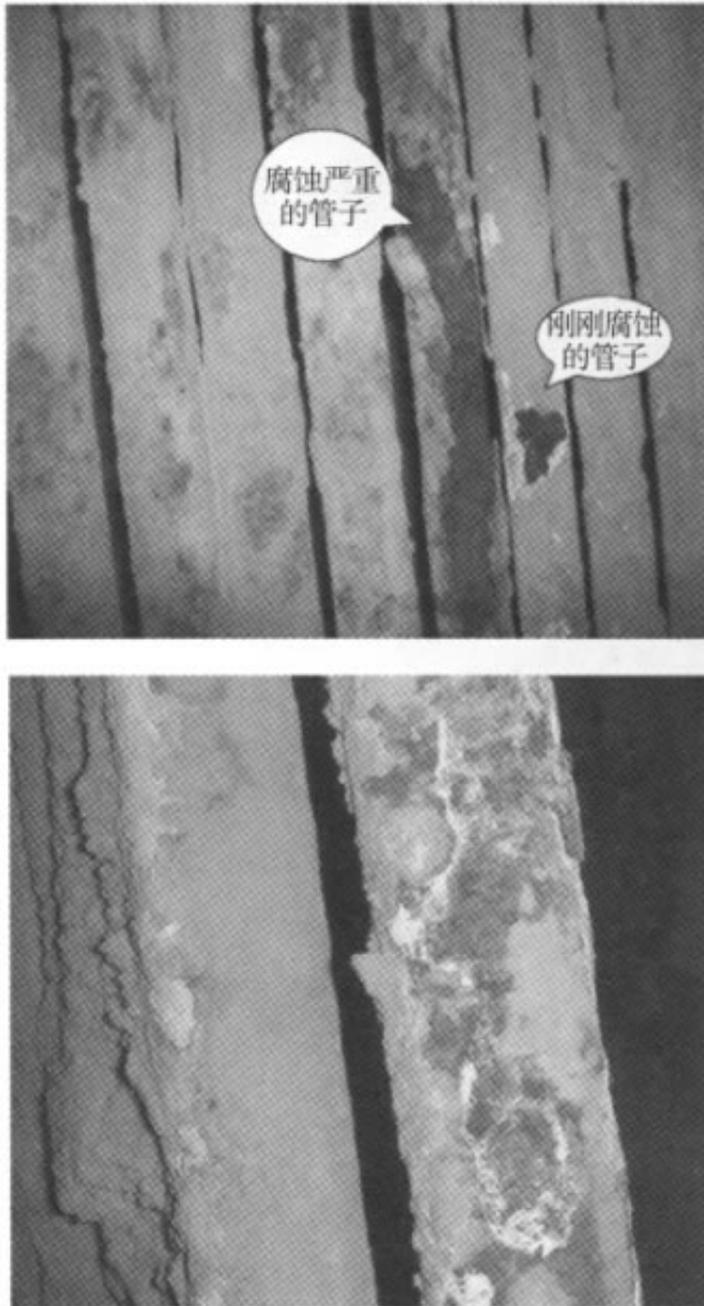


图 1 三级过热器部分管排腐蚀照片
2 腐蚀产物的试验分析

为了确定三级过热器管壁腐蚀垢样的主要成分以及其与温度的关系，对垢样进行了电子能谱和熔融试验分析。

2.1 腐蚀垢样分析

观察腐蚀垢样大部分为三层结构，层间有裂隙。从最外层为土黄色的大颗粒的砂土，中间层为白色结晶物，最内层为红褐色或黑绿色。具体照片详见图2。这与文献中对丹麦Masnedo生物质电厂高温过热器上的结焦层结构分析的结论是相似的，即结焦层具有三层结构。对三层垢样进行电子能谱分析，具体结果详见下表。



图 2 三级过热器管排腐蚀垢样照片

(1)最外层垢样分析：最外层为土黄色的较大颗粒的砂土，通过电子能谱分析，其主要元素为钙(Ca)、硅(Si)以及少量的氯(Cl)和硫(S)元素，钙(Ca)、硅(Si)元素含量约占40%(重量百分比)。

(2)中间层垢样分析：通过分析可知，白色结晶物含有大量的氯化钾。这种物质混在Ca、Mg、Al、Si等氧化物(仪器不能测氧量)的混合物中，不仅可以降低混合物的熔点，而且会产生强烈的腐蚀气体(Cl_2 、HCl)，进而腐蚀管子外壁。

(3)最内层垢样分析：通过分析可知，该样品中含有大量的硫(S)、钠(Na)、钾(K)。这些碱金属硫化物与其它氧化物(如Si的氧化物)的混合物，不仅熔点低，还会造成高温硫腐蚀。它对不锈钢管壁的腐蚀温度区间为566~732℃。这在煤粉炉燃烧过程中早已被熟知。

表 1 最内一层垢样能谱分析结果^[1]

K	Na	S	Cl	Si	Ca	Fe	Cr	
最外层	16.0	—	1.1	0.1	26.2	11.2	—	—
中间层	27.6	—	—	26.2	19.5	13.2	2.6	—
最内层	31.8	19.2	26.2	—	12.6	—	4.4	5.9

表中“—”表示未检测到或含量太低。

2.2 白色晶体熔融试验分析

利用SX-4-10型箱式电阻炉对三级过热器外管壁取样的白色晶体进行熔融试验，以确定其变形温度和熔融温度。试验前的样品详见图3。将白色晶体置入陶瓷器皿中，放入加热炉中加热至600℃并保温2分钟，样品未见变形。详见图4。加热至650℃并保温2分钟，样品变形明显。详见图5。加热至700℃并保温2分钟，样品完全熔化。详见图6。经试验验证，白色晶体(碱金属氯化物)的变形温度为650℃，熔融温度为700℃。文献[2]提出，生物质锅炉灰渣的熔融特性具有两个温度区间，一个温度区间为600~700℃，是由碱金属盐类所决定；另一个温度区间为600~700℃，是由硅酸盐类所决定。本试验结果与文献研究结论相符合。

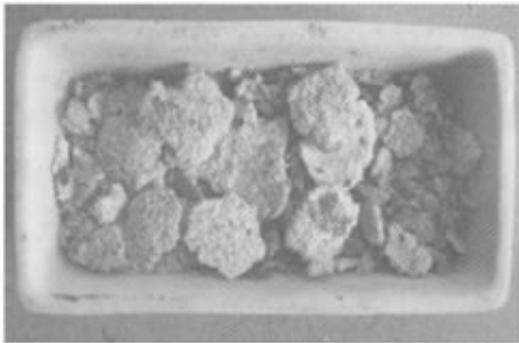


图 3 试验前的试验样品

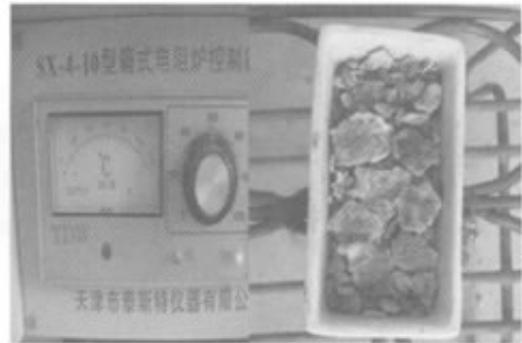


图 4 加热至 600℃时的试验样品形态



图 5 加热至 650℃时的试验样品形态

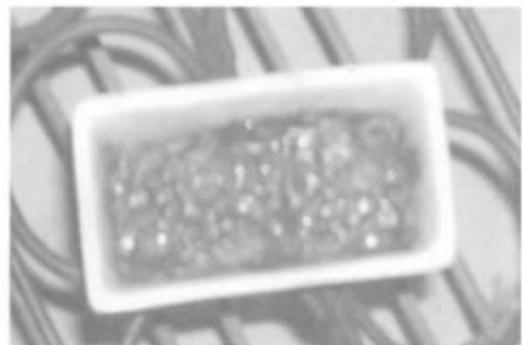


图 6 加热至 700℃时的试验样品形态

3 腐蚀机理

经现场观察和分析多台锅炉机组高温过热器的腐蚀现象，可确定判别为碱金属氯化物的熔融腐蚀，腐蚀现象的发生和发展速率与管壁温度有直接关系。应该指出，烟气中的氯化氢(HCl)也导致了高温过热器管子的腐蚀，但不是主要原因。碱金属氯化物的熔融腐蚀过程具体如下。

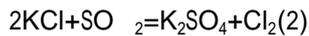
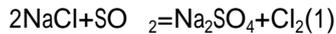
3.1 腐蚀过程

3.1.1 碱金属氯化物的生成

在生物质燃烧过程中，大量的氯、硫元素与挥发性的碱金属元素(如：主要是钾和钠)以蒸气形态进入到烟气中，会通过均相反应形成微米级颗粒的碱金属氯化物(氯化钠和氯化钾)，凝结和沉积在温度较低的高温过热器管壁上。

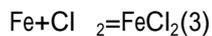
3.1.2碱金属氯化物的硫酸盐化

凝结和沉积在管子外表面的碱金属氯化物(氯化钠和氯化钾)，将与烟气中的二氧化硫发生硫酸盐化反应，通过反应方程式(1)和(2)生成氯气。



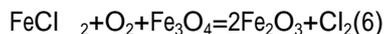
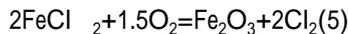
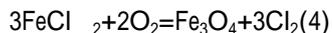
3.1.3氯气扩散，与铁反应生成氯化铁

碱金属硫酸盐化反应中会产生氯气的过程发生在积灰层，在靠近金属表面会聚集浓度非常高的氯气，其浓度远高于烟气中的氯气。由于部分氯气是游离态，能够穿过多孔状垢层进行扩散，通过反应方程式(3)与铁反应生成氯化铁。因管壁金属与腐蚀垢层的交界面上的氧气分压力几乎为零，即在还原性气氛下，氯气能够与金属反应生成氯化铁，且氯化铁是稳定的。



3.1.4氯化铁氧化生成氯气

由于氯化铁熔点约为280℃左右，所以在管壁温度高于300℃时，氯化铁发生气化，并通过垢层向烟气方向扩散。由于氧气分压力较高，即在氧化性气氛条件下，氯化铁将与氧气发生反应，生成氧化铁和氯气。氯气为游离态，能够(扩散到金属与腐蚀层的交界面上)与金属再次发生反应。



在整个腐蚀过程中，氯元素起到了催化剂的作用，将铁元素从金属管壁上置换出来，最终导致了严重的腐蚀。

此外，以上仅以铁(Fe)元素为例进行了说明，合金钢中的铬(Cr)元素的化学反应机理与铁(Fe)元素相同。

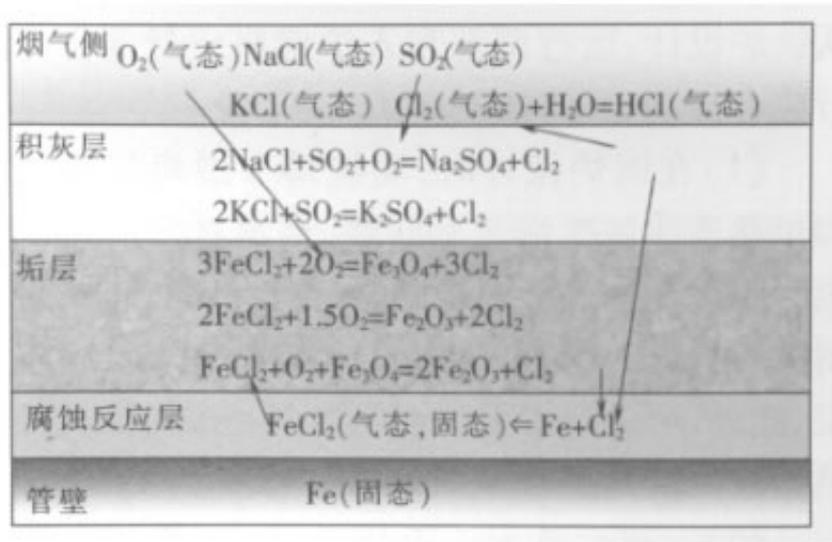


图 7 管壁腐蚀过程示意图

3.2 腐蚀特点

3.2.1 具有典型的温度区间

通过分析多台高温高压生物质水冷振动炉排锅炉高温过热器实际腐蚀发生和发展情况，发现当蒸汽温度控制在490℃以下运行时，高温过热器腐蚀速度较慢，一旦蒸汽温度高于550℃时，腐蚀速度加快，实际测量的腐蚀速度高达1.5~2.0mm/a。同时，现场发现处于高温过热器后段蒸汽流程(温度较高)的管子腐蚀问题较前段蒸汽流程(温度较低)的严重，而且同处于一个烟温区的水冷壁管子未发现腐蚀。这与文献的研究结论相一致。即当过热器的蒸汽温度小于450℃时，管壁腐蚀基本可以忽略；当蒸汽温度在490~520℃时，管壁腐蚀速度加快；当蒸汽温度大于520℃时，管壁腐蚀速度将急剧加快。现场监测，高温过热器管壁温度与蒸汽温度大致相差50~100℃，也就是说，当高温过热器管壁温度大于620℃时，腐蚀速度加剧。对比所做的碱金属氯化物的熔融试验，可见，高温过热器腐蚀的典型温度腐蚀区间与碱金属氯化物的熔融温度区间相吻合，熔融态的碱金属氯化物对高温过热器腐蚀发生和发展起了决定性作用。

3.2.2 普遍存在性和持续性

通过对腐蚀机理研究发现，在整个腐蚀过程中，氯元素起到了催化剂的作用，将铁或铬元素从金属管壁上持续不断地置换出来，造成了管壁腐蚀。显然，只有入炉燃料中含有碱金属和氯元素，且当管壁温度达到腐蚀温度区间时，将必然发生腐蚀。碱金属和氯元素含量多少只会影响腐蚀速度。同时，只要腐蚀一旦发，则将持续进行，不会停止。

4 防止腐蚀的措施

为了防止和延缓高温过热器腐蚀问题，需要从锅炉设计、运行调整和入炉燃料质量等方面进行综合控制，具体如下。

(1)在锅炉设计时，要统筹考虑机组热效率和过热器腐蚀这两方面问题，要尽量使过热器的蒸汽温度低于520℃。同时，在设计时，考虑采用耐氯腐蚀好的管材，或在过热器管壁外喷涂防腐层，此外，可以酌情采用烟气再循环来降低高温过热器处的烟气温度。

(2)在锅炉首次点火启动时，要采用油枪进行烘炉，这样油燃烧过程中形成的油灰将粘附于管壁上，阻止了碱金属氯化物与金属壁面的直接接触，具有保护作用。

(3)在过热器调整控制时，炉膛内高温过热器出口蒸汽温度宜控制在490℃以下运行。同时，应加强燃烧调整，合理调整一、二次风的配比，特别是，当燃用燃料粒度小的燃料(如：锯末、稻壳)时，要增大二次风量，避免主燃烧区上移，防止在高温过热器的受热面发生二次燃烧。

(4)在对高温过热器管排清焦清灰时，不宜采用机械的清灰方式破坏管壁的保护性覆层。除非将管壁表面进行彻底的清理，采用喷砂方式彻底将粘附的氯化铁除掉。

(5)严把入炉燃料质量关，严禁腐蚀性元素(硫、氯)含量高的燃料入炉，如：糠醛渣。同时，加强入炉燃料掺配工作，一定要从燃料的易燃性、粒度、水分、灰分、热值上综合考虑，确保入炉燃料品质的稳定性。

5结论

生物质锅炉高温过热器腐蚀类型主要为碱金属氯化物的高温熔融腐蚀，其腐蚀机理包括碱金属氯化物的生成、碱金属氯化物的硫酸盐化、氯气扩散与铁反应生成氯化铁、氯化铁氧化生成氯气四个典型过程，并具有典型的腐蚀温度区间、普遍性和持续性的特点。为了提高生物质锅炉机组运行安全性和稳定性，需要从锅炉设计、运行调整和入炉燃料质量等方面综合控制高温过热器的腐蚀。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/105614.html>