

# 生物质锅炉受热面的防腐研究

李志峰，种振宇，林七女

(山钢股份莱芜分公司，山东莱芜271104)

**摘要：**生物质锅炉主要以秸秆、木屑等农林剩余物为燃料，燃烧后烟气中含有大量的氯化钾、氯化钠以及氨等较强腐蚀性的物质，对生物质锅炉受热面产生了较强的腐蚀风险。根据生物质锅炉燃料及运行特性，研究生物质锅炉的防腐措施和防腐涂料，以有效地控制生物质锅炉受热面的腐蚀速率，使锅炉达到安全稳定运行的要求。

## 0前言

由于生物质锅炉燃烧生物质成型燃料(BMF)形成的高温烟气含有较高氧化钾、氧化钠、氨氮等氧化物以及氯离子等阴离子，在800~1100℃下，对锅炉的受热面具有较强的热熔盐腐蚀作用。熔盐包括碳酸盐、硫酸盐、硝酸盐、氯化物、氢氧化物以及低熔点氧化物。

热熔盐腐蚀是指材料在碱性环境下由碱金属氧化物、阴离子等物质的中高温腐蚀。对无机非金属陶瓷类材料，热熔盐腐蚀的机制主要表现为化学腐蚀，对金属材料则有酸碱熔蚀机制和电化学腐蚀机制。热熔盐腐蚀速度受许多因素的影响，如暴露环境的气相成分、气体流速、沉积盐成分、沉积速度、沉积层厚度、环境温度和热循环时间以及这些因素之间相互依赖关系。热熔盐腐蚀速度惊人，比如壁厚为6mm的生物质锅炉受热面管子，在2年内即可腐蚀剩余2mm，年腐蚀速率在2mm/年左右。腐蚀速度比纯氧化高得多，加之热熔盐腐蚀易产生孔蚀，故其危害性更大。

为了有效地抑制生物质锅炉受热面腐蚀给生物质锅炉设备运行带了严重安全隐患，提高生物质锅炉的使用寿命，增加生物质锅炉经济效益，现对生物质锅炉受热面的腐蚀进行研究分析，并研究用于生物质锅炉受热面的防腐涂层对锅炉进行防腐处理试验。

## 1生物质锅炉受热面腐蚀的生成条件及爆管原因

生物质燃料在燃烧过程中形成以氧化钾、氧化钠、氨氮等氧化物以及氯离子、亚硫酸根、硫酸根等阴离子。由于燃烧时富氧，形成了碱性的、高温的热腐蚀环境，生物质锅炉受热面高温腐蚀集中发生在水冷壁、过热器等部位。高温腐蚀的生成条件及爆管原因分析如下：

(1)生物质锅炉的燃料中含有较高的碱金属如钾、钠等，含有具有腐蚀性的阴离子如氯离子、硫离子等。燃烧后的灰渣含有较高浓度的氯化物和强碱性灰垢。

(2)炉膛温度在800℃以上，高于部分烟气、灰尘中一些物质的熔点，当这些低熔点的物质遇到水冷壁时，在水冷壁上凝结。灰的熔点越低，黏度越大，烟气速度就越低，越易于粘积到管壁上。

(3)由于凝结在水冷壁、过热器等管壁上的强碱性灰垢严重影响了烟气与水的换热，加重了烟气里的融化灰的黏附，加速了腐蚀速度。随着水冷壁、过热器等管壁腐蚀加剧，当管壁不能承受饱和蒸汽水汽压力时，就会爆管。

## 2生物质锅炉受热面防腐涂料的研制

### 2.1主要实验装置

加热：马弗炉(0~1600℃ 温度、时间可控)

喷涂：高压泵(0.4~0.6MPa、压力可调)、雾化喷枪

配料：天平(万分之一)、搅拌器(300转/min)

实验材质：普碳钢、TP347H(18Cr<sub>10</sub>NiCb)、12Cr<sub>2</sub>MoWVTiB、15CrMo

### 2.2防腐涂料配方

通过长期

研究，确定以磷酸二氢

盐为粘结剂，以氮化铝、氧化铍等为骨料，以

硼砂为熔融浸润剂，以 $\text{La}_2\text{O}_3$ 与 $\text{Y}_2\text{O}_3$

稀土混合物等为稳定剂，以钼酸钡、氧化锑为金属密着剂、酸性抑制剂以及适量水组成的配方，能在受热面表面形成有效的防护层，阻止生物质燃烧后形成的碱性、氧化性物质在高温条件下对锅炉受热面的热腐蚀。防腐涂料配比如下：

磷酸二氢铝10% ~ 15%

$\text{La}_2\text{O}_3$ 与 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 稀土混合物10% ~ 20%

氮化销20% ~ 30%

氧化铍15% ~ 20%

硼砂10% ~ 15%

钼酸钡2% ~ 5%

氧化锑1% ~ 3%

酸性抑制剂2% ~ 5%

去离子水适量

## 2.3防腐涂料的性能测试

### 2.3.1耐腐性实验

在生物质燃烧过程中主要的腐蚀物质是氧化钾、氧化钠、氨氮等氧化物以及氯离子、亚硫酸根、硫酸根等阴离子，在实验过程中以以下化合物模拟生物质锅炉燃烧过程中产生的腐蚀物质进行腐蚀试验：

氯化钠：熔点801℃，主要在熔融状态下，挥发出 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Na}^+$ ；

氟化钾：熔点858℃，主要在熔融状态下，挥发出 $\text{F}^-$ 、 $\text{K}^+$ ；

硝酸铵：在110℃时， $\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{HNO}_3$ ，挥发出 $\text{NH}_3$ 和 $\text{HNO}_3$ ，增强腐蚀性

三种药剂总量240g，分别为80g。

马弗炉内部容积：0.008125 $\text{m}^3$

药剂挥发后马弗炉内最高浓度：29538.5g /  $\text{m}^3$

#### (1)加热温度及保温时间

从常温加热到1100℃，并保温8小时。药剂加热到950℃后，氯化钠熔融挥发了近一半，氟化钾、硝酸铵熔融挥发完全；保温8小时后观察试样涂层外观完整，无破损迹象。

#### (2)试样腐蚀前后重量变化

三个试样高温腐蚀前重量为638.30g，高温腐蚀后重量为638.52g，重量稍有增加，应是腐蚀药剂结晶凝固在涂层表面的原因。

### 2.3.2 耐磨试验

涂料中的主要成分均为耐磨性较好的超细物质，涂层经固化后表面光洁，表面莫氏硬度在6.0级左右，一般粉尘颗粒物无法对涂层进行有效的磨损。耐磨试验采用高速电动钢刷打磨(如图1)的方式对试样涂层打磨1分钟，前后结果如图2，涂层完整，只对涂层表面进行了类似抛光处理的效果如下：

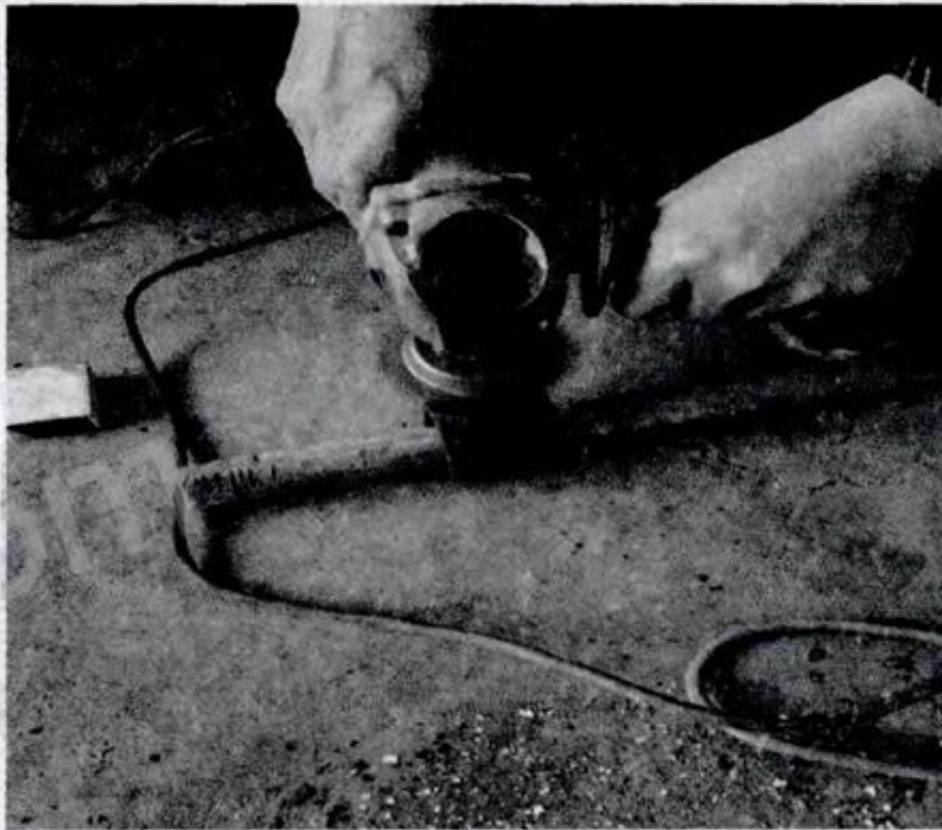


图 1 涂层电动钢刷打磨式样涂层 1 分钟

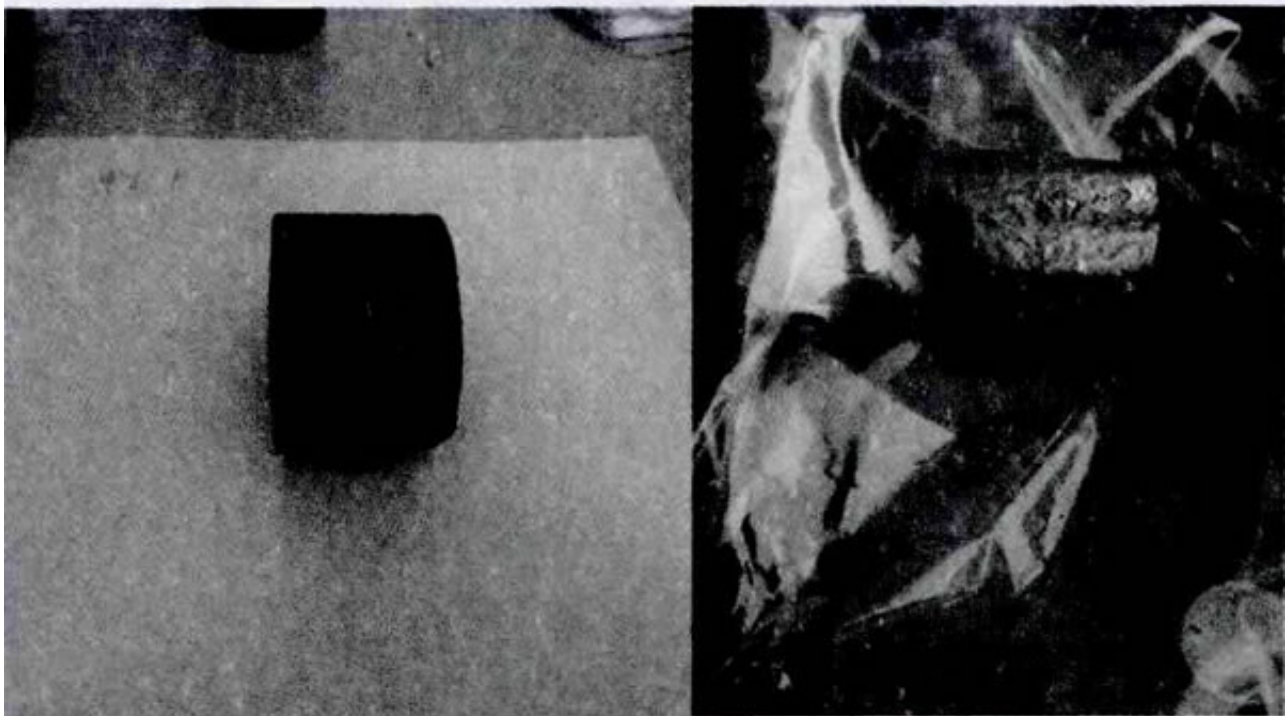


图 2 涂层电动钢刷打磨前、后

### 2.3.3 导热性试验

铬镍钢(18%铬, 8%镍)在25℃时的导热系数为 $16 \sim 19 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$ , 钢(1%C)在25℃时的导热系数为 $43 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$ 左右, 涂层中的主要物质的导热系数在25℃时在 $175 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$ 以上, 涂层具有良好的导热性。我们制作了标准的导热性测试试块(尺可为 $50 \text{ mm} \times 40 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ ), 涂层厚度1mm。委托西安夏溪电子科技有限公司按美国材料试验协会(ASTM)的ASTM D5470标准, 对涂层试样的导热性进行测试对比, 测试结果如表1。

表1 涂层导热性测试结果

| 样品编号         | 测试条件 | 测试温度<br>/K | 导热系数<br>$/( \text{W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1} )$ |
|--------------|------|------------|--------------------------------------------------------------|
| 45#碳钢        | 室温   | 295.83     | 44.16                                                        |
|              |      | 295.82     | 44.10                                                        |
|              |      | 295.83     | 44.57                                                        |
|              |      | 平均值        | 44.28                                                        |
| 45#碳钢<br>加涂层 | 室温   | 295.67     | 55.63                                                        |
|              |      | 295.74     | 55.88                                                        |
|              |      | 295.75     | 56.51                                                        |
|              |      | 平均值        | 56.01                                                        |

由表1可知, 涂1mm涂层后的45#碳钢的导热系数在 $56.01 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$ 左右, 未涂防腐涂层45#碳钢的导热系数 $44.57 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$ , 由于涂层中含有导热系数较高的物质, 涂层不会影响生物质锅炉受热面的导热性能, 也不会降低换热效率。

#### 2.3.4 烧损实验

涂料中的主要物质在高温下化学性质稳定, 对烟气中的氨气、二氧化碳、氧气、硝酸盐、氯离子、钾、钠等无化学反应。为了验证涂层在高温下的稳定性, 进行高温烧损试验, 将涂料喷涂到经过950℃保温烧损72小时的刚玉坩埚内表面, 在950℃下保温72小时, 对照烧损前后的重量, 确定涂层的烧损率。

喷涂前刚玉坩埚重量: 739.09g

喷涂950℃固化后坩埚重量: 763.64g

涂层重量: 24.55g

涂层面积: 422.26cm<sup>2</sup>

950℃ 72小时坩埚重量: 763.73g

950℃ 72小时高温烧损率:  $-0.37\% (763.64\text{g} - 763.73\text{g} / 24.55\text{g} \times 100\%)$

增重原因: 涂层中一氧化物或二氧化物, 在高温下变为三氧化物或四氧化三物, 使涂层重量增加。

### 3涂料的应用

#### 3.1使用方法

使用温度：常温约1100

使用环境：碱性、氧化性气氛的热熔盐腐蚀

被喷涂物的表面处理：喷砂处理

施工方法：气动喷涂，喷涂压力0.4~0.6MPa

涂层厚度：0.05~3.0mm，建议厚度1mm

#### 3.2应用案例

2016年3月在韶能集团130t/h生物质锅炉炉膛水冷壁表面进行了防腐涂料的应用试验。未应用涂料前5mm厚的水冷壁管在使用3~4个月后腐蚀磨损到2mm左右，经常发生爆管事故；在同等位置喷涂此涂料1mm左右，在同样的使用情况下使用1年未见水冷壁爆管事故。

### 4结语

针对生物质锅炉受热面的高温热熔盐腐蚀进行防腐涂料的研制，应用表明，该涂料具有较好的防腐效果，防腐涂层与生物质锅炉基体结合紧密，耐高温、耐冲刷，具有良好的导热性，对生物质锅炉受热面的换热效率几乎没有影响，可推广应用于各型生物质锅炉受热面的防腐，提高锅炉的运行安全性和稳定性，具有良好的社会和经济效益。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/127184.html>