

生物质锅炉过热器管的高温氯腐蚀

姜雪，贺成，高新宇

(1.哈尔滨锅炉厂有限责任公司，黑龙江哈尔滨150046；2.中机国能电力工程有限公司，上海200061；3.高效清洁燃煤电站锅炉国家重点实验室，(哈尔滨锅炉厂有限责任公司)，黑龙江哈尔滨150046)

摘要：为了选择合适的生物质发电锅炉过热器管材以减少高温氯腐蚀，模拟生物质锅炉过热器区的气相条，对管材TP347H和CT45在12%CO₂—5%，O₂—0.05%，HCl—N₂气氛中的高温氯腐蚀试验进行了研究。

1概述

随着秸秆发电技术的推广和普及，由于秸秆中较高的氯含量，在过热器表面温度超过400℃时，秸秆燃烧过程中的沉积腐蚀问题逐渐暴露出来，限制了蒸汽参数的提高。又由于生物质能量的密度比较低，其灰成分中含有丰富的碱金属氯化物和硫化物，这些物质的存在能够导致灰熔点降低以及灰渣厚度的增加，从而使锅炉过热器的传热表面产生腐蚀。在材料承受高温燃烧时，其内部所含的碱金属和与其相关的无机元素有可能在炉膛内形成熔渣或气化，然后以蒸汽和飞灰颗粒的形式附着于受热面管子的表面，导致锅炉的传热效率受到影响，同时还会对锅炉的换热面造成严重的腐蚀。

相关研究中可以看出，用生物质作为燃料的锅炉，其换热器表面的腐蚀，主要是由气态HCl和沉积物中的碱金属氯化物而引起的。HCl通常会直接与受热面材料中所含有的金属进行化学反应，使锅炉受热面管子中的金属氧化速度加快，与此同时其腐蚀速度也相应有所加快，这种加快腐蚀的作用也称为活化氧化腐蚀。通常锅炉受热面的腐蚀是发生在其承受高温燃烧时，但并不意味着在受热面表面金属壁温低于碱金属氯化物熔点的时下不会发生腐蚀，并且在此条件下过热器换热面上的腐蚀有时也是很严重的。生物质锅炉过热器区域的烟气组成成分非常复杂，因此在研究生物质锅炉过热器区域高温腐蚀的时候，必须对炉膛的烟气成分进行简化。根据相关文献中的结论，并结合常见生物质锅炉燃烧产生烟气中的氯含量，将生物质锅炉的过热器区中气体HCl的体积分数暂定为0.05%，并按该参数进行了用于模拟生物质锅炉过热器区域高温腐蚀的试验设备。

2生物质锅炉过热器高温腐蚀试验

选取管材TP347H和CT45作为研究目标。预处理后的样品放置在恒加热且准等温的管式锅炉中进行加热，并将加热的温度分别控制在450、550及650℃三个温度。首先，把上述两种管材同时放入到试验设备中，再采用增重法来测量样品的腐蚀量，每隔一定的时间间隔将样品进行冷却称重。采用天平作为称重的试验设备，其精度为0.1mg。根据腐蚀试验规范(ASTM G54—77)规划本次试验的全部操作，试验管材的腐蚀周期选取为168h。当完成试验后用扫描电镜(SEM)和能谱仪(EDS)对试验后的样品进行外表面形态观察，并对试样表面的腐蚀产物的元素成分进行测试；利用x射线衍射仪(XRD)分析腐蚀产物的相组成。

3腐蚀动力学曲线及抗腐蚀性能的比较

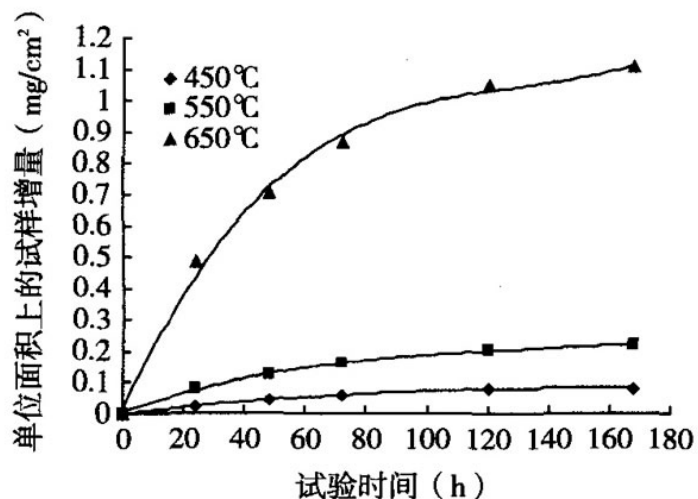
图1所示为TP347H和CT45在模拟烟气中的不同温度下的腐蚀动力学曲线。从图1中可以看出，TP347H和CT45都具有一定的抗腐蚀性能，并且这两种材料在不同温度下的腐蚀量变化均符合抛物线规律，抛物线规律可用以下方程式表示：

$$dy/dt = k/y$$

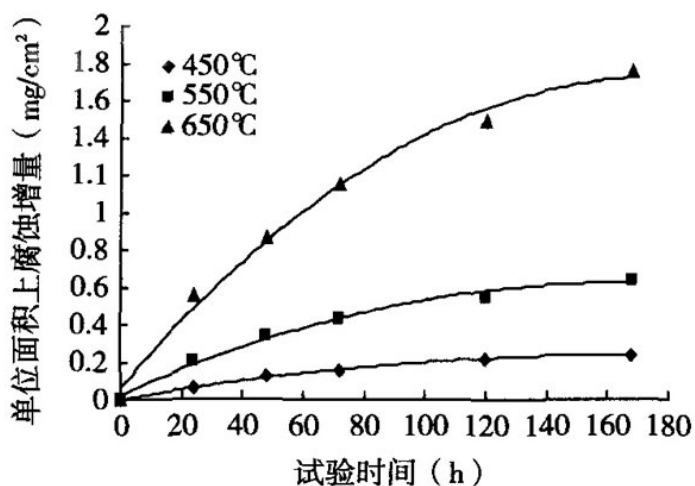
或表示为

$$y^2 = kt + c$$

根据试验中记录的各个数据拟合出腐蚀动力学曲线，得到了TP347H和CT45对应于不同温度下的腐蚀变化率(kp)值，图2为TP347H和CT45的腐蚀变化率(kp)与温度的关系曲线。从上述关系曲线中可以得出如下结论，即随着温度的增加，TP347H和CT45的腐蚀量和腐蚀变化率(kp)值都大大增加，抗腐蚀能力减低。从图2曲线可以看出：600℃之前TP347H的kp变化很小，当温度600℃左右为TP347H腐蚀从较为平缓变化到急剧升温一个过渡区域，当大于600℃时TP347H的kp随温度的升高几乎呈指数变化。而CT45的kp值随温度的升高增加的幅度大一些，当温度550℃左右为CT45腐蚀从较为平缓变化到急剧升温一个过渡区域，当温度高于550℃时，kp值几乎呈直线上升，腐蚀加剧的温度较TP347H稍有提前了。从数据上可以看出450、550、650℃TP347H的腐蚀量和kp均略高于CT45，说明TP347H的抗腐蚀性能优于CT45。



(a) TP347H



(b) CT45

图1 腐蚀动力学曲线

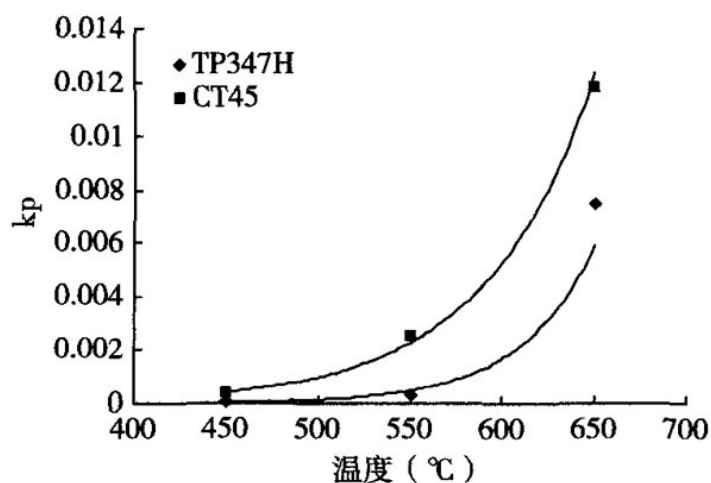


图2 TP347H 和 CT45 的 k_p 和温度的关系

4结论

在不同温度下，TP347H和CT45的HCl高温腐蚀均符合抛物线规律。TP347H和CT45的抗腐蚀性能一般，在450、550、650三个温度下，TP347H抗腐蚀性能略优于CT45。随着温度的提高，抗腐蚀性能均大大减低，且CT45比TP347H降低的更快，腐蚀加剧的温度较TP347H稍有提前50℃。TP347H和CT45的表层腐蚀产物均有很多空洞，氧化膜疏松，与基体结合粘附性较差。在550℃时腐蚀产物的成分均有Fe₃O₄和少量的FeCl₂。由于试验条件的限制检测出的Cl含量较少。考虑到实际烟气中的积灰以及熔融碱金属氯化物沉积等因素TP347H和CT45均不适用于高温过热器段，可以考虑在低温过热器段使用。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/140563.html>