

燃用生物质锅炉末级过热器管腐蚀原因分析

刘蕊，岳增武

山东电力研究院，山东济南250002

[摘要]某台燃用生物质锅炉在累计运行4000h后，末级过热器管（材质为TP347h）外壁发生了较严重的腐蚀，对腐蚀部位进行显微组织、能谱成分及X射线衍射分析。结果表明，末级过热器管存在均匀腐蚀及晶界腐蚀；腐蚀层主要含Cl、K离子而Cr含量相对较低；晶界腐蚀产物主要为Cr和Fe的氧化物，其中Cr含量较高。分析认为生物质中的氯离子是导致管外壁快速腐蚀的主要原因，而碱金属与Fe等其它元素形成的低熔点共晶体促进了腐蚀过程。对此，提出去除燃料中的部分K和Cl，将生物质与煤混燃等措施。

生物质中高含量的碱金属和氯，以及低含量的硫使得以其为燃料的锅炉各级受热面均存在严重的积灰、结渣和腐蚀，与燃煤相比，这种燃料腐蚀速率较高。某台以木片、棉秆、玉米秆、小麦秸秆、锯末、木梢和树皮等为主要燃料的YG130/9.2型高温高压水冷振动炉排锅炉的末级过热器出口蒸汽温度为540℃，材质为TP347h，规格为D33.7mm×5.6mm，成分为：0.06%C，0.08%Si，1.6%Mn，0.02%S，0.02%P，19.0%Cr，11.0%Ni，余量为Fe。在累计运行约4000h后，末级过热器管外壁发生了严重的腐蚀。宏观检查发现，管外壁的腐蚀略显不均，管剩余壁厚最薄处约4.5mm，最厚处约5mm。腐蚀垢层呈黄褐色，垢物不致密并大多脱落，残留垢层最厚约1mm，局部附着有浅色炉灰。管内壁无异常。

为探明腐蚀特点，对管外壁附近进行了显微组织分析、腐蚀物形貌观察（SEM）、能谱分析（EDX）和X射线衍射（XRD）分析等，并针对生物质燃料锅炉的碱金属腐蚀问题提出了相应的缓解措施。

1分析检测

过热器管母材的金相组织主要为单相奥氏体，存在孪晶，金相组织无异常（图1）。而管外壁发生了沿晶界的优先腐蚀，晶界充满腐蚀产物（图2）。

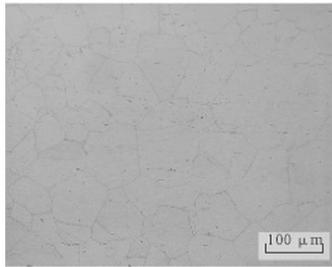


图 1 管母材金相组织

Fig. 1 Metallurgical structure of the base metal

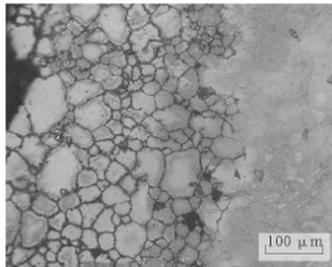


图 2 管外壁附近金相组织(未侵蚀)

Fig. 2 Metallurgical structure of the tube surface
(without etching)

抛光态管外壁附近形貌见图 3,对图中点 1、2、3 处进行能谱分析的结果见图 4。

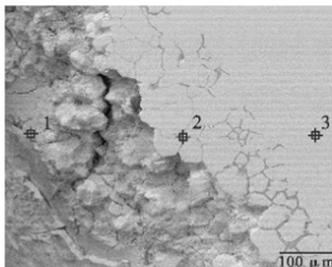


图 3 管外壁附近二次电子像(抛光态)

Fig. 3 SEM image near the surface (polished)

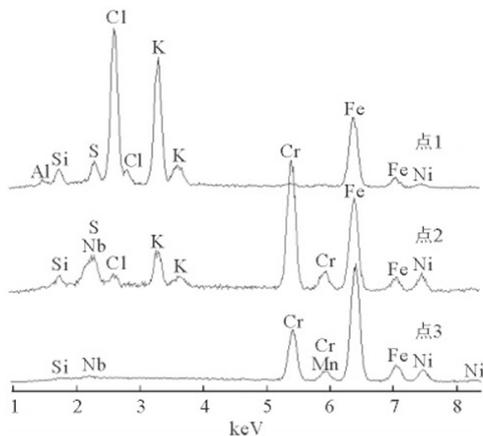


图 4 管外壁附近能谱(对应图 3 的点 1、2、3)

Fig. 4 EDX analysis near the surface
(Corresponding to points 1—3 in Fig. 3)

由图3可见，由于晶界的优先腐蚀，管表面的部分晶粒已经与基体完全脱离，部分晶粒被包围在垢层中。由图4可见，垢层（图3点1处）除基体中应有的成分Fe、Cr和少量AL、Si外，主要含有CL、K及少量S等元素；晶界腐蚀产物（图3点2处）中CL、K的含量减小；基体成分（图3点3处）符合要求。

去除管壁外层的腐蚀产物，将管外壁用锉刀轻微打磨，直至部分露出金属光泽，利用XRD分析晶界腐蚀产物的物相组成，结果见图5。由图5可分辨出的物相有基体奥氏体、KCL、 $FeCr_2O_4$ 和少量 Cr_2O_3 。其中 $FeCr_2O_4$ 和 Cr_2O_3 是奥氏体不锈钢在空气或氧中高温氧化的主要产物。

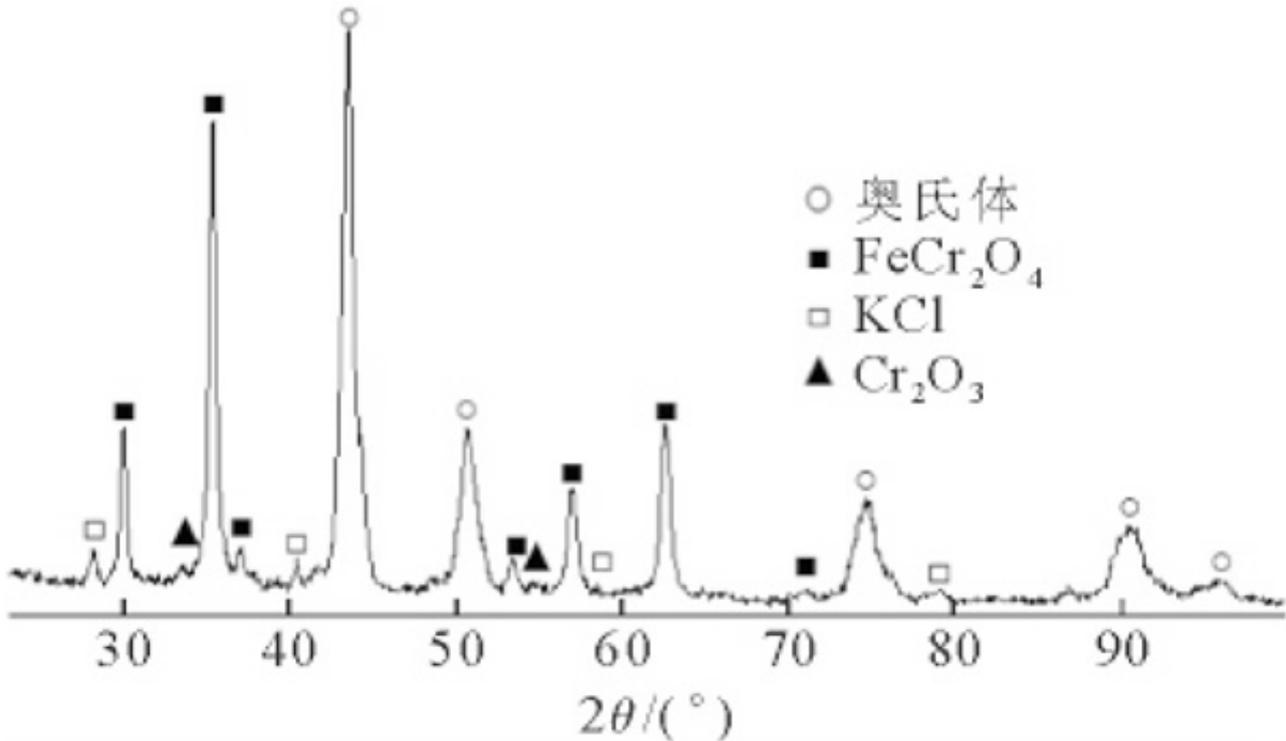


图 5 管表面 X 射线衍射图谱

Fig. 5 XRD spectra at the surface

2结果讨论

由于生物质中富含CL、K而含S量很少，因此燃用生物质锅炉的腐蚀主要与KCL在换热管（特别是锅炉过热器）表面的沉积有关。碱金属的氯化物（主要是KCL及少量的NaCl）可存在于烟气中，并在过热器管表面凝结，与Fe及其它元素一起形成低熔点、强腐蚀性的含碱金属的复合盐。本文仅对腐蚀前沿进行了XRD分析，而未分析外层低熔点复合盐的种类。

对TP347h过热器管表面的形貌及能谱分析表明，管表面的腐蚀既有均匀腐蚀，又有沿晶界的优先腐蚀。图3中的点1可认为是均匀腐蚀的反应前沿，与燃煤锅炉相比，垢层中CL、K含量较高。晶界腐蚀产物中CL、K的含量相对降低，结合XRD分析结果，打磨去除表面垢层后，管壁中 $FeCr_2O_4$ 的含量较高并存在明显的 Cr_2O_3 物相，因此推断晶界腐蚀产物以Cr和Fe的氧化物为主，而硫化物由于含量较少，XRD未能检测出。经EDX分析，晶界腐蚀产物中Cr含量远高于Fe含量，这是由于Cr的氧化物比Fe的氧化物更稳定，因此发生了Cr的选择性氧化。

与燃煤锅炉相比，燃用生物质锅炉换热管的晶界腐蚀发展较为明显，这应与生物燃料中较高含量的CL元素有关，如文献[8]的研究表明CL具有较强的扩散能力，能穿透保护性氧化膜。由图3可见，由于晶界优先腐蚀，管表面（金属与垢层之间）的2~3个晶粒深度已经与基体脱开并被包围在腐蚀产物中，这进一步验证了传热管腐蚀速率在含CL气氛中比含S气氛中（燃煤锅炉）更快。

由图3点1处的EDX分析结果可看出，垢层中Cr含量极低（相对于Fe含量），这可能是由于Cr与CL等元素形成了易挥发的复合盐。

3结论及预防措施

（1）TP347h末级过热器管的腐蚀主要有均匀腐蚀和晶界腐蚀2种形式。

（2）与燃煤锅炉相比，燃用生物质锅炉换热管均匀腐蚀前沿富含CL、K，而Cr含量较低，这应是Cr与CL等元素形成了易挥发的复合盐。

（3）燃用生物质锅炉换热管的晶界腐蚀明显，且其腐蚀速率一般较燃煤锅炉高，可能与生物质中高含量的CL有关。

（4）晶界腐蚀产物中K、CL含量较垢层中的有所降低，且以Cr和Fe的氧化物为主，其中Cr含量高于Fe含量。

由此可见，对于燃用生物质锅炉，烟气中较高含量的KCL是造成换热管快速腐蚀的主要原因，对此可采取以下措施：

（1）去除燃料中的部分K和CL。将生物质加热到适宜温度进行高温分解，然后用水冲洗以去除残留的K和CL。

（2）将生物质与煤混合燃烧。由于煤中S含量高，与生物质混烧后生成具有比KCL更高蒸发温度和熔点的K₂SO₄，且其在管表面对已形成的保护性氧化膜的腐蚀性比KCl弱。因此生物质与煤混烧后管表面的腐蚀减弱，腐蚀性物质的沉积减少。燃料中S和CL的摩尔比应大于2，当摩尔比大于4时，可基本消除管表面沉积物中的Cl，大大降低换热管壁遭受CL高温腐蚀的风险。除掺烧煤以外，也可在生物质中使用含硫酸盐的添加剂。

（3）在烟气中喷入含硫酸盐的液体，使KCL在到达管表面沉积之前转化为K₂SO₄。常用的喷射液体有(NH₄)₂SO₄的水溶液，在氧化性气氛中，(NH₄)₂SO₄按式（1）分解，KCl按式（2）转化为危害性较小的K₂SO₄。



（4）合理布置受热面，严格控制受热面金属壁温。

（5）使用抗腐蚀性好的基体材料或涂层材料。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/93176.html>