

注册安全工程师辅导：炉管腐蚀的起因与对策安全工程师考试 PDF转换可能丢失图片或格式，建议阅读原文

https://www.100test.com/kao_ti2020/616/2021_2022__E6_B3_A8_E5_86_8C_E5_AE_89_E5_c62_616727.htm

1引言 炉管是锅炉的主要传热元件，与操作介质(烟气、水、蒸汽)直接接触。在锅炉运行时炉管会因腐蚀使壁厚减薄，材料性能劣化，以致发生鼓胀变形或爆管。炉管腐蚀是一个化学或电化学过程，炉管腐蚀可分为管内腐蚀(为方便叙述，这里特指水管锅炉，对于火管锅炉，应理解为"水"侧)和管外腐蚀(对火管锅炉应理解为"火"侧腐蚀)两大类。管内腐蚀又可分为汽水腐蚀、碱腐蚀、酸腐蚀、气体腐蚀和氢脆等；管外腐蚀有灰致腐蚀、还原性气氛腐蚀、露点腐蚀、应力腐蚀等之分。

2管内腐蚀

2.1 汽水腐蚀

汽水腐蚀是由于金属铁被水蒸汽氧化而发生的一种化学腐蚀。汽水腐蚀是过热器管的主要腐蚀形式，在蒸发管中当发生汽水分层或循环停滞时也会发生，其特征是均匀腐蚀。过热蒸汽在450℃时，可直接与铁发生下列反应： $3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2$ 当温度为570℃以上时，其反应生成物为 Fe_2O_3 ： $\text{Fe} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeO} + \text{H}_2$ $2\text{FeO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$ 防止汽水腐蚀的方法有：消除倾斜角度较小的蒸发段，确保水循环正常，对于热温度较高的过热器，应采用耐热、耐腐蚀性能较好的合金钢管等。

2.2 碱腐蚀

碱腐蚀是通过强碱的化学作用，使管内壁面的 Fe_3O_4 保护膜遭到破坏，而后使金属基体遭到进一步氧化的一种化学腐蚀。例如对于苛性碱(NaOH)，它通过如下反应： $4\text{NaOH} + \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow 2\text{NaFeO}_2 + \text{Na}_3\text{FeO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ 使 Fe_3O_4 保护膜遭到破坏，露出的铁直接与 NaOH 发生如下反应，使金属表面不断腐蚀： $\text{Fe} + 2\text{NaOH}$

$\text{Na}_2\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 炉水的酸碱性能由添加HCL和NaOH来调节的，当pH值保持在10~11时，铁的腐蚀速率变得很小。如果pH值保持在13以上，就会发生较严重的碱腐蚀。碱腐蚀与水处理方法关系很大，氢氧化钠处理法是添加NaOH将pH值保持在10~11左右，并用磷酸三钠来除去硬度的方法。该方法的缺点是固体物质较多，它们附着于管内表面造成碱浓缩，产生碱腐蚀的危险很大。调整磷酸处理法是添加磷酸三钠将pH值保持在10~10.5之间的方法。为了防止形成游离碱，应将 Na_2O 与 PO_4^{3-} 的比例保持在3以下，但由于磷酸三钠的溶解度随温度变化，在110℃以上时，随着温度的升高，溶解度降低，倘若添加过量的磷酸钠，则会在管壁的过热区析出磷酸盐。鉴此，只添加少量的磷酸钠，例如使 PO_4^{3-} 离子浓度保持在0.5~6ppm左右，pH值保持在9~10.5的范围，这样就能避免出现盐析现象。不过，如果是高压锅炉，即使如此微量的固体物质，也会在炉壁上析出，仍可造成为碱腐蚀。碱腐蚀一般发生在水冷壁管的高温区，或者由于结垢和局部阻碍物造成的局部过热区。由于炉管局部过热，导致NaOH在该处浓缩。例如当过热度(=管壁温度-饱和温度)为10℃时，根据锅炉压力的大小，NaOH可浓缩5%~20%。因此，即使把炉水中的NaOH浓度控制在100mg/L以下，在管内无垢的情况下，NaOH也可浓缩到万分之几，在管内有垢时，则可浓缩到百分之几十的程度。防止碱腐蚀要从防止炉管局部过热和降低炉水中NaOH浓度两方面入手。锅炉及时排污，可减轻碱腐蚀。除了上面提到的在炉水中加入适量的磷酸盐，可以降低游离NaOH。另外，防止炉水受到碱性再生剂的污染，也是需要注意的方面。

2.3酸腐蚀

当浓缩炉水含有较多的 MgCl_2

和CaCl₂，这两种化合物会与水作用生成盐，使炉水中氢离子浓度增加。软化装置中酸性再生以及冷却塔的污染，酸性清洗后的残留液，都会使炉水酸化，发生如下酸腐蚀： $2H \text{ Fe}^0$

$\text{Fe}^{2+} \text{ H}_2$ 酸腐蚀一般发生在疏松的垢层下，热流密度较大和汽膜形成的区域。酸腐蚀的特征是被腐蚀的炉管表面出现与碱腐蚀类似的麻点和凹坑，但由于Fe₂O₃不溶于酸性介质，故在酸腐蚀的炉管表面会出现红色氧化层(Fe₂O₃)。防止汽膜形成和表面结垢，防止炉水污染，及时消除酸性残液，可以减轻酸腐蚀。

2.4 气体腐蚀

锅炉给水中如含有较多的氧和二氧化碳气体，就会使炉管发生电化学腐蚀。电化学腐蚀是由于在金属表面形成若干微电池的结果。在微电池的阳极，铁失去电子，Fe的形式溶于水中，电子则留在金属表面。当炉水中含有氢、氧、二氧化碳等阳离子时，这些阳离子极易接受电子，金属表面上的电子会从微电池的阳极流向阴极，在阳极处与炉水中的阳离子结合而消失。于是，微电池阳极处的电平衡遭到破坏，使Fe继续溶入水中，从而使该处的金属不断遭到腐蚀。这种在阳极处接受电子并使之消的作用称之为去极化，引起去极化作用的特质叫去极剂。氧是强烈的去极剂，其去极化作用为： $O_2 + 4e + 2H_2O \rightarrow 4OH^-$ 此外，氧还能将溶于水中的Fe(OH)₂氧化，生成Fe(OH)₃沉淀，从而加快腐蚀。锅炉给水通常要经过脱氧处理，但如果脱氧不好，就可能在脱氧后给水中仍然含有氧气。例如：脱氧器的塔板损坏，或操作条件不合适，达不到脱氧要求；联氨加入位置不合适，来不及和水中残余氧进行充分反应等。除了在给水中带入溶解氧以外，氧还可以随腐蚀产物如三氧化二铁及氧化铜等物质带入锅炉。或者在发生事故的情况下，由于冷水线突

然打开，造成系统真空而漏入空气等。防止氧腐蚀的方法有：除了对锅炉给水有效除氧外，应提高给水管炉水流速，避免氧气在个别区域积聚，使氧气与金属壁面均匀接触，形成较均匀的腐蚀等。给水中存在二氧化碳气体等，将发生如下反应，使炉水中氢离子H⁺浓度增加，使炉水呈酸性： $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ 氢离子是去极剂，它发生如下极化作用，使腐蚀加剧(即所谓CO₂腐蚀)。 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H} \rightarrow \text{H}_2$ CO₂腐蚀一般为均匀腐蚀，形成的铁锈粗松，易被水冲起，不能形成保护膜，使腐蚀连续进行下去。防止方法是在锅炉给水中尽量除掉CO₂气体及碳酸化合物。

2.5 氢脆 氢脆的产生是由于氢原子进入金属后，在晶粒边界处积聚，形成氢分子。由于氢分子不能扩散，积累后产生很大的内压，使金属晶格应变大增加，因而降低了金属的韧性，引起脆性。上面提到的汽水腐蚀、碱腐蚀、酸腐蚀以及酸洗后都会产生氢。氢脆的特征是其断裂面无明显的塑性变形，断品形貌大都是晶间开裂。防止氢脆要从两方面入手：阻止氢在钢中的扩散和降低氢含量。前者要求选用耐氢脆钢作为炉管材料(如在钢中添加0.2%以上的Cu可以有效增加氢侵入钢中的阻力，添加Co、Cu Co Cu W及Ni等元素也是有效的)。为了降低氢含量，在锅炉运行中，应有效控制能析出氢的汽水腐蚀、碱腐蚀及酸腐蚀等。

3 管外腐蚀 3.1 灰致腐蚀 灰致腐蚀是在高温条件下，炉灰中形成的一些低熔点化合物，凝结在炉管表面而形成熔融层，破坏了原有的氧化层保护膜，从而加速了炉管材料的氧化过程。灰致腐蚀是过热器和再热器等高温炉管常见的腐蚀形式。对于燃油锅炉，重油中所含的钒附着在过热器或再热器等高温炉管上，形成低熔点化合物而腐蚀钢(称为钒腐蚀)。其氧

化机理如下： $2Fe + 2V_2O_5 \rightarrow Fe_2O_3 + 3V_2O_5$ $Fe_2O_3 + 2V_2O_5 \rightarrow 2FeVO_4 + 6V_2O_4 + 3O_2$ $6V_2O_5$ 金属表面附着的熔融状态的钒化合物，将外界提供给的氧向金属表面输送，使金属不断氧化，生成的氧化物不断被破坏，形成多孔物质而促进氧的供给。当烟气中含有 Na_2SO_4 时，不单是氧化，还会发生由 Na_2SO_4 引起高温腐蚀(称之为硫化腐蚀)。对于燃煤锅炉和以城市垃圾为燃料的锅炉，烟灰中的硫酸钾同样起到促进氧化的目的。此外，对于以城市垃圾为燃料的锅炉，烟气中含有浓度较高的氯，这将会导致炉管的应力腐蚀。防止灰致腐蚀，应从控制炉管温度，提高凝结物熔点、控制烟气中氧含量、炉管表面处理 and 选材等方面考虑。考虑到烟灰凝结在金属表面，生成低熔点化合物而加速氧化，因此设计时必须适当保持管壁温度，运行时应必须防止炉管超温。加入高熔点上化合物，可使金属表面凝结物的熔点上升，例如，燃油中的 MgO ，会与 V_2O_5 形成一种高熔点的络合物($3MgO \cdot V_2O_5$)。添加白云石、二氧化硅、石灰石、镁化合物等，对提高凝结物的熔点都有效。此外，降低过剩空气比例，可以遏止 V_2SO_5 的形成，对炉管进行扩散渗透处理，例如，渗硅或渗铝等。可以提高其抗灰致腐蚀的能力。

3.2 还原性气氛腐蚀

水冷壁炉管易受到还原性气氛腐蚀。在还原性气氛中会形成高温硫酸化合物(如 $Na_2S_2O_7$ 和 $K_2S_2O_7$)，这些在高温下气化后的硫酸化合物遇到水冷壁炉管后在其表面液化，从而将炉管表面的氧化层保护膜溶解，使炉管遭到不断的氧化腐蚀。还原性气氛腐蚀见于水冷壁炉管的顶部区域。烟灰中碳含量增高，说明燃烧不完全，存在还原性气氛。对于还原性气氛腐蚀，应在锅炉燃烧设计时予以重视，另外炉管的选材和表面处理，也

是减轻和防止还原性气氛腐蚀的一个途径。3.3露点腐蚀 燃油锅炉的重油中通常含有2%~3%的硫，由于燃烧而生成二氧化硫气体，这样，在烟气中就会有约0.2%的SO₂，其中1%~2%SO₂受灰分和金属氧化物等的催化作用而生成三氧化硫(SO₃)，它再与燃烧气体中所含的水分(约5%~10%)结合生成硫酸，在处于露点以下的金属表面凝结并腐蚀金属(即所谓硫酸露点腐蚀)，其反应如下：
$$SO_2 + SO_2 + SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3$$
$$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$$
一般认为，硫酸露点腐蚀有三个阶段：第一个阶段相应于锅炉刚开始运行不久的状况，金属表面处于低温和低浓度充酸的腐蚀环境中，此时钢处于活性溶解状态，腐蚀速度很大，但从时间上看却又很短暂，考虑到锅炉的长期运行，这个阶段对总腐蚀量的影响不大；在第二阶段，金属表面温度已达到平衡，属于高温、高浓度硫酸腐蚀范围；第三阶段所形成硫酸的温度、浓度和第二阶段相同，但在其中含有大量的未燃碳，由于未燃碳的催化作用，使Fe₃也大量存在，耐露点腐蚀的钢处于相应极化曲线的纯化区范围，其腐蚀速度是很小的，而碳钢则仍处于与第二阶段一样的活化状态，腐蚀速度很大。要想从根本上解决硫酸露点腐蚀问题，就必需减少燃烧中的硫分来抑制硫酸的生成。为此，应使用含硫量在0.5%以下的燃油。或采取经精炼脱硫后的低硫重油。其次，降低过剩空气量也可以抑制SO₃的生成。为此，就需在燃烧器设计中给予充分考虑。加入能与SO₃化合而形成非腐蚀性化合物的物质，例如，把氢氧化镁制成浓度为12%的浆状水溶液，注入燃油中混合使用，或把NH₃混入适量的空气中，用气体注入法，对防止腐蚀有明显效果。氢氧化镁注入后还能降低煤尘量，以缓和低过剩空

气下的运行所带来的问题。

3.3 应力腐蚀

应力腐蚀(或称应力腐蚀开裂)是指金属在特定腐蚀介质和一定水平拉应力的同时作用发生的脆性开裂。应力腐蚀必须要三个条件同时具备，即一定水平的拉应力，特定的腐蚀介质以及对该腐蚀介质具有应力腐蚀敏感的钢材。炉管在内压以及热应力、焊接残余应力等的作用下，会具备一定水平的拉应力条件。多数钢材都在氯离子及氢氧根离子环境中会发生应力腐蚀，例如奥氏体不锈钢在氯离子环境中很容易产生应力腐蚀，遭到应力腐蚀破裂的炉管一般不出现明显的塑性变形迹象，且一般呈穿晶断裂。防止应力腐蚀应从应力、介质及材料三方面考虑。应尽量消除焊接残余应力，防止热应力的叠加，降低拉应力水平。应尽量降低应力腐蚀介质的浓度，但在用城市垃圾为燃料的情况下，炉管表面的氯离子浓度很难消除，在局部高应力区，具备发生应力腐蚀的环境，此时应从材料方面考虑，例如采用高镍合金钢(如因康镍合金)或用其作为防护层，可降低应力腐蚀的敏感性。

4 结语

由于炉管处于非常特殊的运行环境，温度、压力以及腐蚀性介质使其具备遭受多种腐蚀的条件，只有充分认识这些腐蚀的起因，才能采取有效的预防措施，使炉管免遭腐蚀破坏。炉管腐蚀往往是一综合性问题。多种腐蚀可能同时出现，它们可能相互促进，也可能互为因果关系。因此，在采取预防措施时，要全面系统地分析腐蚀起因，进行综合治理。此外，炉管的防腐有时还需从锅炉效率以及环境污染等多方面综合考虑。

100Test 下载频道开通，各类考试题目直接下载。详细请访问 www.100test.com