

# 燃煤锅炉露点腐蚀实验研究

## Study of Dewpoint Corrosion of Coal-fired Boiler

张知翔<sup>1</sup>, 张智超<sup>1</sup>, 曳前进<sup>2</sup>, 孙立岩<sup>1</sup>, 连世泉<sup>2</sup>, 郝宝乾<sup>2</sup>, 赵钦新<sup>1</sup>

(1 西安交通大学 热流科学与工程教育部重点实验室, 西安 710049;

2 内蒙古大唐国际托克托发电有限公司, 内蒙古 托克托 010200)

ZHANG Zhi-xiang<sup>1</sup>, ZHANG Zhi-chao<sup>1</sup>, YE Qian-jin<sup>2</sup>, SUN Li-yan<sup>1</sup>,

LIAN Shi-quan<sup>2</sup>, HAO Bao-qian<sup>2</sup>, ZHAO Qin-xin<sup>1</sup>

(1 Key Laboratory of Thermo-Fluid Science and Engineering (Ministry of Education), Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China; 2 Inner Mongolia Datang International Tuoketuo Power Generation Co., Ltd., Tuoketuo 010200, Inner Mongolia, China)

**摘要:**以新型实验装置为基础,以ND钢、Corten钢、316L钢作为研究对象,20G与20<sup>#</sup>碳钢为对比材料,以内蒙古大唐国际托克托发电有限公司5<sup>#</sup>机组为实验平台进行露点腐蚀实验,实验中循环介质温度为30~80℃,实验时间为72h。利用扫描电镜(SEM)和能谱分析(EDS)探查腐蚀后各材料微观组织结构,揭示露点腐蚀机理;绘制各材料的腐蚀层厚度随壁温的变化曲线;结果表明:5种材料的耐硫酸露点腐蚀能力:316L>ND>Corten>20G>20<sup>#</sup>。

**关键词:**烟气深冷;露点腐蚀;腐蚀机理

**中图分类号:** TK225 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2012)08-0019-05

**Abstract:** Based on the new type of device, widely used ND steel, Corten steel and 316L steel, compared with 20G steel and 20<sup>#</sup> steel, dewpoint corrosion was tested on a 600MW power plant in Inner Mongolia Datang International Tuoketuo Power Generation Co., Ltd. The temperature of inlet cycling water was 30-80℃ and the testing time was 72h. The scanning electron microscope (SEM) and energy dispersive spectrometer (EDS) were used to analyze the microstructure and the migration of the corrosive elements. The mechanism of dewpoint corrosion was revealed, and the relationship between the thickness of corrosion layer and temperature of inlet water was obtained. The results also showed that the order of corrosion resistance for the five materials was 316L>ND>Corten>20G>20<sup>#</sup>.

**Key words:** flue gas deep cooling; dewpoint corrosion; corrosion mechanism

截止2008年年底国内原煤产量27.4亿吨,发电原煤13.2亿吨。对火力发电来说,排烟热损失是锅炉各项热损失中最大的一项,占总热损失的80%或更高<sup>[1]</sup>。据调查中国许多电站锅炉的排烟温度都高于设计值约20~50℃,存在大量的排烟余热可以利用<sup>[2]</sup>。近年来,一些电厂安装了余热回收利用系统,但是由于酸腐蚀和黏性积灰问题,排烟温度仍然居高不下<sup>[3-7]</sup>。

西安交通大学锅炉教研室提出了一种独立于运行系统的烟气深度冷却余热回收系统<sup>[8]</sup>,可将烟气温度降到适合脱硫的90℃左右,回收的余热用于加热凝结水或暖风器,经计算可降低煤耗1~3g/kWh。但此系统中,循环水温通常为40~80℃,受热面面临的低温腐蚀风险较大。

过去低温腐蚀研究多集中在燃油锅炉和浸泡实验上<sup>[9-14]</sup>,很少有人提到燃煤锅炉中的低温腐蚀研究。

随着材料工艺的发展,先后研究出了Corten钢、316L钢、ND钢等耐低温腐蚀材料,但都没经过实炉低温腐蚀研究<sup>[15]</sup>。本工作以新型实验装置为基础,选择ND钢、Corten钢、316L钢作为研究对象,以20G与20<sup>#</sup>碳钢为对比材料,以内蒙古大唐国际托克托发电有限公司5<sup>#</sup>机组为实验平台,对各材料进行低温腐蚀实验。主要研究电站系统采用烟气深度冷却器后,受热面硫酸结露的外部特性,利用SEM, XRD, EDS对腐蚀后的试样进行分析,揭示材料低温腐蚀机理;测量各种材料在不同壁温下的腐蚀速率,指导工程实践,促进火力发电厂节能减排事业的发展。

## 1 实验装置及方法

### 1.1 实验系统

本实验以内蒙古托克托电厂600MW亚临界参数

燃煤发电机组为实验平台,实验期间锅炉负荷维持在 500MW 左右,排烟温度为 150℃ 左右,由前苏联公式<sup>[11]</sup>计算得出的酸露点为 103.4℃,水露点为 44.6℃。

本实验将新型实验系统安装到锅炉尾部静电除尘器与脱硫塔之间的水平烟道上,实验点如图 1 所示。

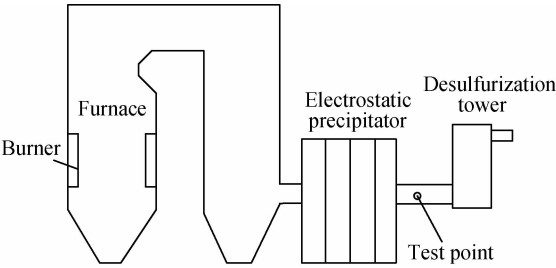


图 1 实验位置示意图  
Fig. 1 Measuring point schematic diagram

本研究提出一种新型的低温腐蚀实验装置,形式上采用套管结构实现内部水循环,建立不同水平的金属壁温,从而完成低温腐蚀性能研究。实验装置如图 2 所示,在烟气流动方向上,水冷套管放置于烟道中,烟气冲刷水冷套管的外壁面,同时循环水由高温循环机进入水冷套管,高温循环机控制循环水的温度,同时为水的循环提供动力,循环水流经水冷套管后进入流量计,流量计用以控制循环水的流量。水冷套管由循环水入口管和循环水出口管组成(图 3)。循环介质出口管由间隔分布的实验段和非实验段构成。实验段是由 5 种不同材料的实验管段焊接而成的组合管段,焊接顺序如图 4 所示。水冷套管外壁面的温度用热电偶来监测,壁面温度低于烟气露点时,烟气中的硫酸蒸汽会在壁面凝结,进而腐蚀实验段。

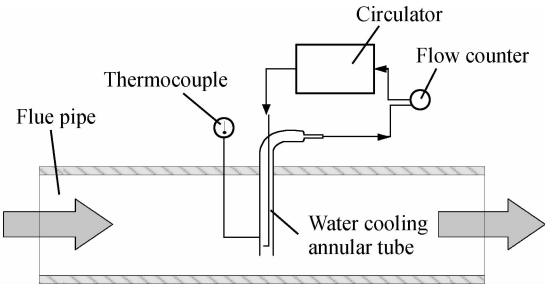


图 2 实验系统示意图  
Fig. 2 Experimental system schematic diagram

316L, 20# 钢, ND 和 20G 都选用  $\phi 38\text{mm} \times 4\text{mm}$  的无缝钢管,截成 30mm 长的管段, Corten 钢用 2.5mm 厚的钢板卷成  $\phi 40\text{mm} \times 2.5\text{mm}$  的有缝钢管,也截成 30mm 长的管段, 5 种材料均用氩弧焊焊接。

实验结束后对腐蚀后的钢管进行切割,切割试样

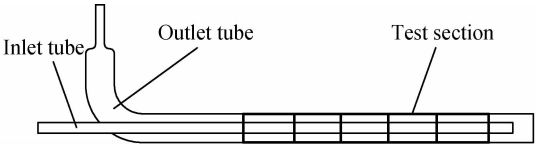


图 3 水冷套管示意图  
Fig. 3 Water cooling casing schematic diagram

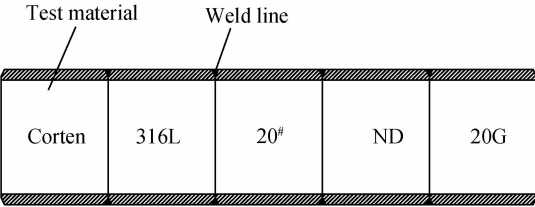


图 4 实验段示意图  
Fig. 4 Test section schematic diagram

如图 5 所示。由于试样经过腐蚀,腐蚀层较脆,在打磨和抛光时容易脱落,利用牙托粉将试样浇铸起来后再进行处理,浇铸后的试样如图 6 所示。浇铸后的试样依次经 400, 600, 800, 1000, 2000 号砂纸打磨,抛光机抛光后进行 SEM 和 EDS 分析。

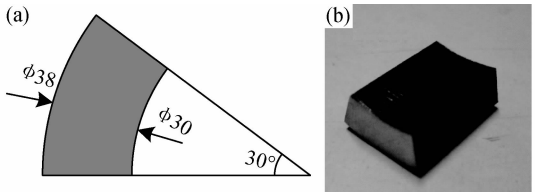


图 5 试样片示意图(a)和实物图(b)  
Fig. 5 Test sample schematic diagram(a) and physical diagram(b)

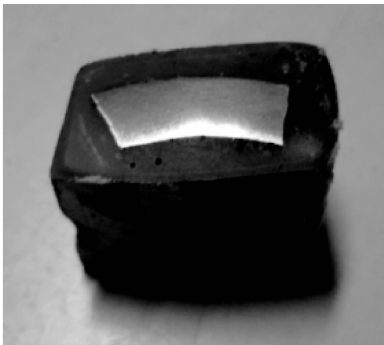


图 6 浇铸试样图  
Fig. 6 Casting sample schematic diagram

### 1.2 实验参数

对 5 种材料的抗露点腐蚀能力进行了实炉测量,实验期间基煤成分分析如表 1 所示,其中挥发份为 40%(质量分数,下同)。5 种材料的成分分析如表 2 所示。

表 1 实验期间煤种元素分析(质量分数/%)

Table 1 The elemental analysis of coal(mass fraction/%)

| C    | H   | O   | N   | S    | Moisture | Ash  |
|------|-----|-----|-----|------|----------|------|
| 48.0 | 2.5 | 8.7 | 0.6 | 0.76 | 22.24    | 17.2 |

表 2 实验材料元素分析(质量分数/%)

Table 2 The elemental analysis of experimental materials(mass fraction/%)

| Material | C    | Si   | Mn   | P     | S     | Cu   | Ni    | Cr    | Mo   | Sb   |
|----------|------|------|------|-------|-------|------|-------|-------|------|------|
| 316L     | 0.03 | 0.41 | 0.95 | 0.038 | 0.03  |      | 10.96 | 18.12 | 2.81 |      |
| ND       | 0.08 | 0.22 | 0.48 | 0.011 | 0.005 | 0.29 | 0.02  | 0.79  |      | 0.06 |
| Corten   | 0.11 | 0.47 | 0.55 | 0.023 | 0.006 | 0.27 | 0.43  | 0.76  |      |      |
| 20G      | 0.17 | 0.22 | 0.55 | 0.007 | 0.004 | 0.11 | 0.04  | 0.03  |      |      |
| 20#      | 0.19 | 0.21 | 0.53 | 0.013 | 0.003 | 0.03 | 0.01  | 0.03  |      |      |

低温腐蚀影响因素较多,其中壁温的影响最为主要,因此本工作主要研究不同材料的金属腐蚀速率随壁温的变化曲线,从而确定出各种材料的安全壁温。

由于烟气冷却器处在尾部受热面,其循环介质为末级低压加热器内的水,水温一般在 40~80℃ 之间,因此实验中循环介质温度控制在 30,40,50,60,70,80℃ 五档,每个温度腐蚀 72h。

2 结果及分析

2.1 角度对腐蚀速率的影响

在露点腐蚀过程中,由于与迎风面不同夹角处的积灰厚度不同,金属基体受到的腐蚀也会不尽相同,图 7 为不同角度(5~175°)的金属腐蚀图。

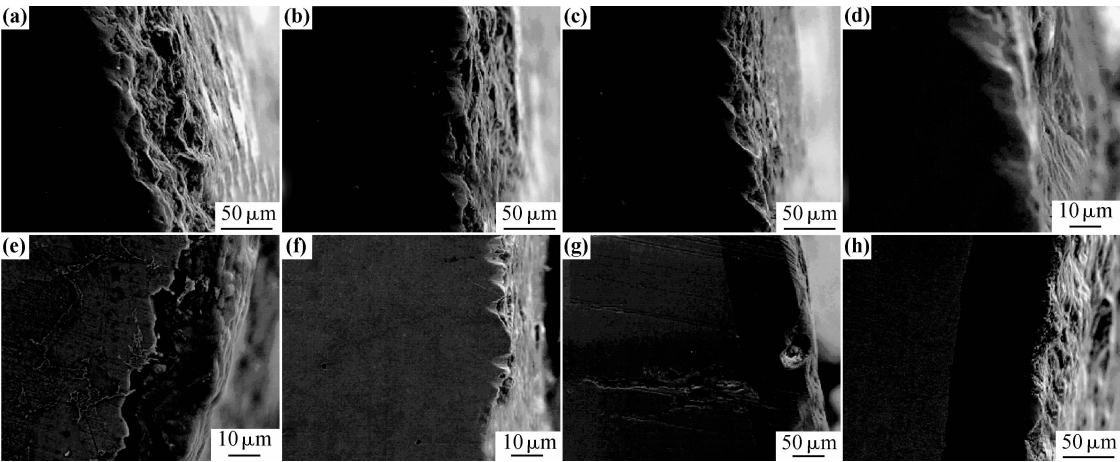


图 7 不同角度管壁腐蚀图 (a)5°;(b)15°;(c)60°;(d)70°;(e)115°;(f)135°;(g)155.5°;(h)175°  
Fig. 7 The corrosion of tube at different angles  
(a)5°;(b)15°;(c)60°;(d)70°;(e)115°;(f)135°;(g)155.5°;(h)175°

图 8 为不同角度的金属腐蚀层厚度图。可以看出金属管存在两个腐蚀最严重的区域,分别为迎风面与背风面,中间腐蚀趋于缓和。迎风面的腐蚀层比较脆,

容易剥落,而背风面的腐蚀层较致密。  
对迎风面腐蚀层进行线扫描分析,得出迎风面腐蚀层中含有大量的 O, Si, Al, K, Na, Ca, S 等元素,这些元素都是灰分中的成分,而迎风面又是积灰最严重的区域,因此可以推断,迎风面金属与灰分反应比较充分,腐蚀机理主要是凝结的酸液被灰分吸收,与灰分反应形成黏性积灰,而黏性积灰又对金属管壁形成严重的腐蚀;对背风面腐蚀层进行分析,得出其中所含的灰成分较少,主要是 Si, 其他元素很微量,可推断背风面的腐蚀机理主要是冷凝的酸液腐蚀,由于灰分含量少,酸液并没有被灰分充分吸收,多余的酸液直接与管壁进行反应,造成严重腐蚀。

由于迎风面腐蚀量大且积灰严重,本工作对各入口水温下的管壁试样进行 SEM 和 EDS 分析,研究露点腐蚀机理和材料的抗露点腐蚀能力。

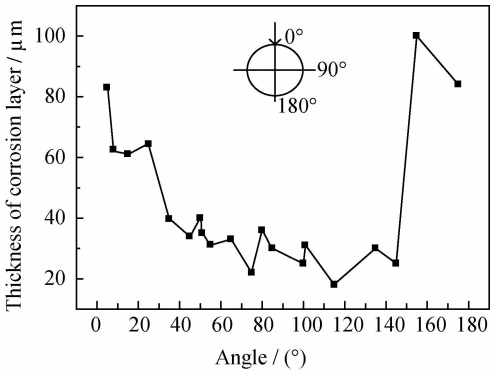


图 8 夹角与腐蚀层厚度的关系

Fig. 8 Effects of angle on the thickness of corrosion layer

## 2.2 入口水温对露点腐蚀的影响

图 9 为各材料腐蚀层厚度对比图。可知,316L 的腐蚀量随着入口水温的升高而降低;Corten 钢与 ND 钢在 60℃ 时腐蚀量达到最小值;20G 与 20# 钢在 70℃ 时腐蚀量达到最小值。除 316L 外,其余 4 种材料的腐蚀量都呈现出先降低后升高的趋势。5 种材料的耐腐蚀能力:316L>ND>Corten>20G>20#,316L,Corten 钢及 ND 钢的耐腐蚀能力明显强于普通的 20G 及 20#。

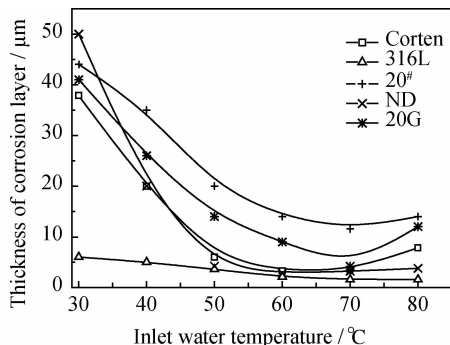


图 9 各材料腐蚀层厚度对比

Fig. 9 Comparison of the thickness of corrosion layer for different materials

传统理论<sup>[11]</sup>认为:壁温在水露点以下时,大量的水与酸凝结,再加上其他酸性气体也溶于水中,因此腐蚀速率很高;壁温在水露点以上时,只有稀硫酸凝结,因此腐蚀速率明显降低,且随着壁温的升高,凝结酸的浓度不断增大,反应活性降低,酸量也减少,因此腐蚀速率随着壁温的升高而降低;当超过 60℃ 时,虽然酸量减少,硫酸浓度升高,但是由于壁温的升高,提高了反应活性,因此腐蚀速率随着壁温的升高而升高。

本工作认为 70,80℃ 的腐蚀速率大于 60℃ 的,除了传统理论所说的壁温高、酸的活性大以外,还有一个重要因素是积灰量的减少。壁温升高导致积灰量下降,使得灰分对酸的吸收和中和作用降低,部分冷凝的硫酸接触到了管壁。

## 2.3 酸露点预测方法

目前存在的多种酸露点计算公式得出的结果偏差较大<sup>[16]</sup>,且都是 20 世纪六七十年代以前提出的,对现代锅炉的适用性受到了怀疑。因此应该通过现场实验筛选出一种酸露点计算公式,为以后更快更简单预测露点腐蚀提供依据。验证方法主要就是实测酸露点值,与计算公式得到的结果进行对比,从而筛选公式及修正公式。酸露点的实测可以包括直接测量和间接测量,本文提出一种利用低温腐蚀实验装置间接测量酸

露点的方法,为酸露点公式的筛选和修正提供依据。

新型露点腐蚀装置得到的实验结果如图 9 所示,腐蚀趋势与传统理论<sup>[11]</sup>一致,充分说明实验装置的可靠性,因此可以利用该装置对金属的露点腐蚀速率进行测量,绘制腐蚀速率与壁温的变化曲线,从壁温中反推出烟气的酸露点。由于抗硫酸露点腐蚀钢的腐蚀速率不明显,因此本文推荐使用抗硫酸露点腐蚀能力最差的 20# 为实验材料,测量烟气的酸露点。

## 2.4 露点腐蚀机理

本工作以 30℃ 入口水温下的 ND 钢为例,对腐蚀层由外到内进行点能谱分析,分析各元素的迁移规律,各点位置如图 10 所示。

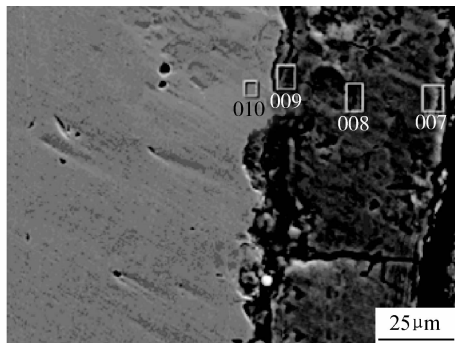


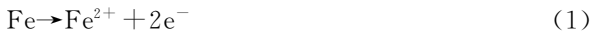
图 10 ND 钢 30℃ 入口水温下的点能谱图

Fig. 10 Point scanning of the ND steel at 30°C of inlet water temperature

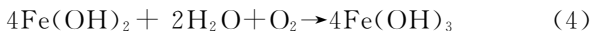
从点 7 到点 10,含量最多的是 O 元素,由外到内逐渐减少,为 48.71%,43.3%,39.57%,0%;S 含量也是由外到内逐渐减少,为 1.34%,1.02%,0.38%,0%。

低温腐蚀原理主要有两种观点:

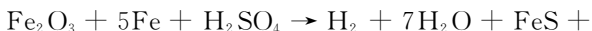
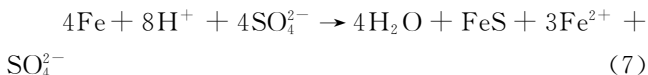
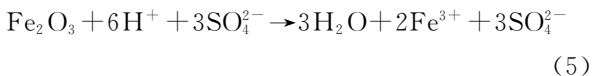
第一种观点,以电化学腐蚀为基础,认为在酸性溶液中(PH<4)主要发生金属与酸的反应<sup>[9]</sup>:



在中性或者弱酸性溶液中(PH>4)主要发生氧化还原反应:



第二种观点,认为低温腐蚀主要是化学腐蚀与电化学腐蚀综合腐蚀<sup>[11]</sup>:





因此腐蚀产物主要以低价铁的硫酸盐及铁的氧化物组成。

本文认为在腐蚀初期,主要发生金属及金属氧化物与酸的反应,主要反应机理与第二种观点相同。随着反应的进行,管壁表面被积灰覆盖,灰分可以吸收酸液,且其中含有的碱性氧化物也可以中和酸,酸液已经不能轻易与金属表面相接触。经过灰分过滤后未反应的微量酸及水分与管壁面接触,同时烟气中的氧气也可以扩散进来,因此会发生氧化还原反应,腐蚀产物主要为铁与氧的化合物。从点扫描中可以看出,腐蚀层主要由 Fe 与 O 组成,S 含量很少,因此不能说腐蚀产物主要是铁的硫酸盐,而应该是铁的氧化物。

低温腐蚀反应顺序如图 11 所示,首先金属及金属氧化物与酸反应,产物主要是金属的硫酸盐,很快管壁面会被积灰覆盖,接下来在外层发生的是积灰与酸液的反应,在内层发生的是管壁面与水和氧的氧化还原反应。腐蚀产物的顺序:第一层是灰分及与酸的反应产物,该层较厚;第二层为铁的硫酸盐,该层很薄;第三层为铁的氧化物,该层较厚,构成了主要的腐蚀层。

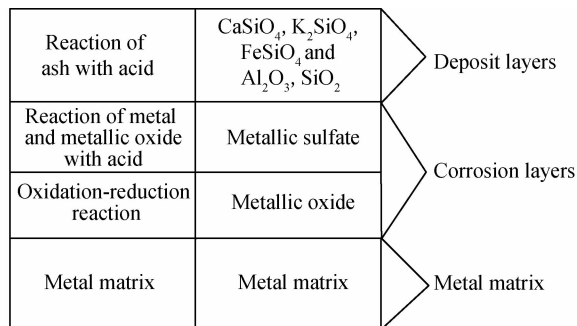


图 11 低温腐蚀机理示意图

Fig. 11 Schematic diagram of dewpoint corrosion mechanism

由此可知,含灰气流对金属管的腐蚀主要为电化学反应,而 316L 中 Cr 含量高,Cr 具有很强的抗 O 腐蚀能力,因此 316L 具有很强的抗低温腐蚀能力。该现象也反映出黏性积灰下的低温腐蚀主要是 O 腐蚀。

### 3 结论

(1)提出一种新型露点腐蚀实验装置,得出的结果真实可靠,并以此为基础提出一种利用实验装置测量酸露点的方法。

(2)露点腐蚀中,管子迎风面与背风面的腐蚀最严重,中间腐蚀趋于缓和。

(3)当受热面入口水温高于 40℃后,5 种材料的抗腐蚀能力:316L>ND>Corten>20G>20#。

(4)提出了黏性积灰条件下的露点腐蚀机理:管壁表面露点腐蚀反应及产物第一层是灰分与酸的反应产物;第二层为铁的硫酸盐;第三层为铁的氧化物,该层较厚,构成了主要的腐蚀层。

### 参考文献

- [1] 武勇,康达,李永星,等. 某电厂锅炉排烟余热利用系统改造[J]. 锅炉制造, 2009, (3): 4—6.
- [2] 徐雪源. 锅炉排烟温度分析[J]. 锅炉技术, 1999, 30(3): 7—12.
- [3] 郭景州,李卫华,冯文革. 暖风器对锅炉排烟温度影响的研究[J]. 华北电力技术, 2004, (12): 18—19.
- [4] 周宝山,朱峰水,陈鹏,等. HG-450/13.7-YM24 锅炉排烟温度高原因分析及改造[J]. 热力发电, 2007, (9): 32—35.
- [5] 刘志超,牛蔚然. DG1000/170-1 锅炉排烟温度偏高的实验和分析[J]. 华东电力, 2005, 33(9): 54—57.
- [6] 李海军. B&WB-410/9.81-M 煤粉锅炉排烟温度偏高原因分析[J]. 华北电力技术, 2004, (9): 14—16.
- [7] 董师宏,许耀良,卞志华,等. SG-420/13.7-M415 型锅炉的改造——闵行发电厂 13 号炉改造[J]. 锅炉技术, 2004, 35(6): 64—66.
- [8] 赵钦新,张知翔,王海超,等. 火电厂烟气深度冷却节能减排技术——首届“中国工程院/国家能源局能源论坛”[C]. 北京: 化学工业出版社, 2010. 1045—1054.
- [9] HOLMES D R. Dewpoint corrosion[M]. Birmingham: Institution of Corrosion Science and Technology, 1985.
- [10] 一色尚次. 余热回收利用系统实用手册(下册)[M]. 王世康,译. 北京: 机械工业出版社, 1989. 256—261.
- [11] 岑可法,樊建人,池作和,等. 锅炉和热交换器的积灰、结渣、磨损和腐蚀的防止原理与计算[M]. 北京: 科学出版社, 1994. 377—412.
- [12] Battelle Memorial Institute Columbus Ohio. A review of available information on corrosion and deposits in coal and oil-fired boilers and gas turbines[M]. New York: American Society of Mechanical Engineers, 1959. 47—66.
- [13] WILLIAM T REID. External corrosion and deposits[M]. New York: American Elsevier Publishing Company, 1971. 75—104.
- [14] 松岛岩. 低合金耐蚀钢——开发、发展及研究[M]. 靳裕康,译. 北京: 冶金工业出版社, 2004. 135—149.
- [15] 许适群. 关于露点腐蚀及用钢的综述[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2000, (3): 1—4.
- [16] 唐志永. 湿法脱硫后燃煤电站尾部装置腐蚀研究[D]. 南京: 东南大学, 2006.

基金项目:“十二五”国家科技支撑计划资助项目(2011BAK06B04)

收稿日期:2011-06-13;修订日期:2011-12-21

作者简介:张知翔(1986—),男,硕士,研究方向:电站锅炉余热利用、高温腐蚀、低温腐蚀等,联系地址:西安交通大学热流科学与工程教育部重点实验室(710049),E-mail:zhangzhixiang274@163.com