



燃油锅炉高低温腐蚀及其防治措施

国家建委建筑科学研究院设计研究所一室编译

一 九 七 四 年 五 月

燃油锅炉高低温腐蚀及其防治措施

国家建委建筑科学研究院设计研究所一室编译

一九七四年五月

## 前

## 言

锅炉腐蚀是危害其寿命的常见弊病。由于锅炉设备受热部位不同，燃料的化学成份不同以及运行技术不同等原因，造成腐蚀的速度、程度也不一样。为延长锅炉使用寿命，就必须了解和掌握腐蚀原因及其防治措施。

本文译编了日本两篇燃油锅炉高温与低温腐蚀及其防治技术。由于国情不同，不可生搬照套，仅供设计、改炉及运行方面的参考。

水平较低，错误之处在所难免，请批评指正。

编 译 者

七四年五月十八日

# 锅炉高温腐蚀及其防治措施

## 一、导言:

燃烧重油的锅炉不同于燃煤锅炉,它要受到几种气体的危害。其一是燃料灰分中的硫、钒、钠的化合物所引起的高温腐蚀;其次是硫的氧化物在冷凝时产生的低温腐蚀。

关于高温腐蚀,因燃烧重油锅炉历史不长,而且大部分锅炉的蒸汽温度也只有 $1000^{\circ}/1000^{\circ}\text{F}$ ,  $1050^{\circ}/1000^{\circ}\text{F}$ 级,因此尚未发现对管材有明显高温腐蚀的现象。但象对过热器这样热负荷高的部件,在短时间内损坏的例子是很多的。作者曾调查过十几个燃烧重油的锅炉,对炉内附着的锅垢性质进行分析的结果证明,它的化学组成是富有强腐蚀性的。今后随着运行时间的增加和热负荷的提高,将发生高温腐蚀的可能性是很大的。

本文参考有关调查报告,阐述关于高温腐蚀的原因、结构及其防治。同时,介绍过去不大注意的混烧重油和煤的锅炉的高温腐蚀现象。

## 二、燃烧重油锅炉高温腐蚀及其防治方法

### 1、高温腐蚀结构及其对策

#### (1)高温腐蚀的结构

重油中的有害成份除了硫份之外,还有成为灰份的钠、钾、铁、硅、钒、铝、镍的化合物等,这些物质以第1表所示的状态存在于油中。同

高温腐蚀有密切关系的钒、以油溶性铬盐状态存在于灰中。

第1表原油中灰份组成元素的状态

| 元 素    | 油中溶解性 | 状 态            |
|--------|-------|----------------|
| Al (铝) | 不 溶   | 铬铝——硅酸盐、悬浊     |
| Ca (钙) | 不 溶   | 盐、悬浊、乳化        |
| Mg (镁) | 不 溶   | 盐、悬浊、乳化、微结晶    |
| V (钒)  | 可 溶   | 水溶性            |
| Fe (铁) | 可 溶   | "              |
| Ni (镍) | 可 溶   | "              |
| Si (硅) | 不 溶   | 砂、悬浊           |
| Na (钠) | 不 溶   | NaCl 微结晶、悬浊、乳化 |

这些杂质在燃烧时除了硫之外，大部分变成灰分，其组成和含量随着重油产地和原油形成的年代不同而不同。

作者曾调查的锅炉燃料中钒和硫的含量情况。示于第1图中，由图可知，使用的多数重油是含  $V_2O_5$  量为  $50 \sim 250$  PPM，含硫量为  $2 \sim 3\%$ 。

所谓高温腐蚀，就是重油灰分中的钒、钠、硫等化合物，沉积在高温金属表面，激烈地腐蚀金属材料的现象。这种现象通常称谓“钒进攻”这种高温腐蚀，必须是钠、硫化物共存的条件才起作用。当钠在重油灰分的熔点以下时，增加附着性，而硫化物则起促进腐蚀的作用。

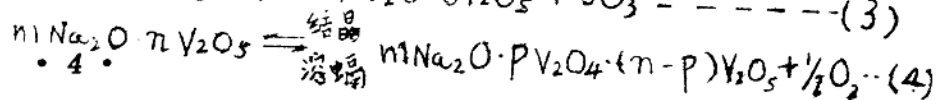
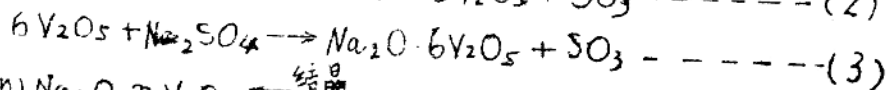
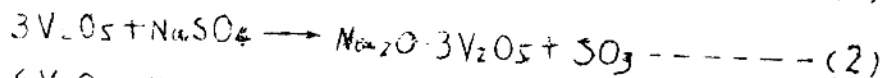
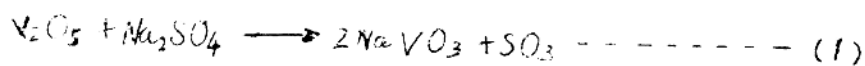
第2、3图中表示了 $V_2O_5$ 和 $NaVO_3$ 及 $Na_2SO_4$ 的融点曲线。无论在任何情况下，都比 $V_2O_5$ 单独存在时低的温度下，熔融的特点。

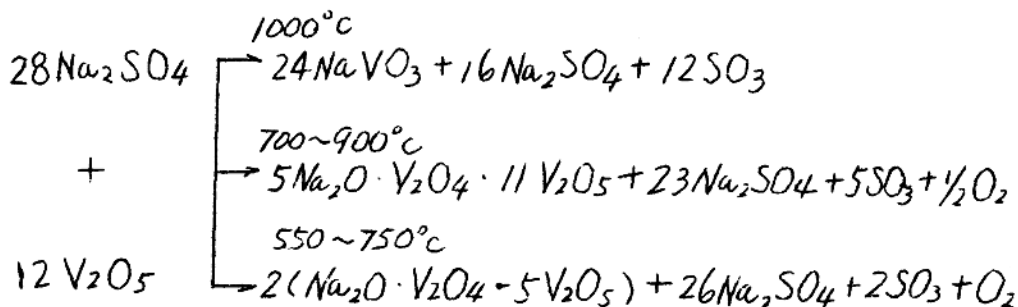
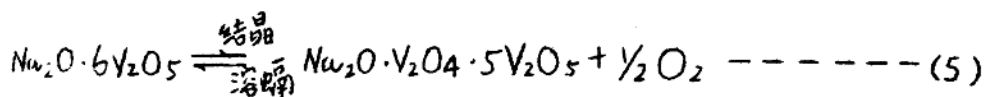
关于腐蚀结构。目前尚无确定的理论。从现象方面看大体上起如下的作用。

①熔点比较低。且起强氧化蚀熔作用的钒化合物，在高温处直接同金属表面熔融接触。使金属氧化。

②熔融状钒化合物。因表面张力很小，易粘湿在金属表面起助溶作用。破坏金属固有的耐蚀性复膜。

现在所知，腐蚀性最强的灰分组成是  $V_2O_5$  ——  $Na_2SO_4$  系，这个化合物进行着如下的反应。在反应时产生的活性  $SO_3$ ， $O_2$ （ $O$ ）等是促进腐蚀作用的。





## (2) 高温腐蚀的对策:

防止高温腐蚀的方法,有如下的几种,其中一部分已被实施。

### ① 燃料重油燃烧前的处理:

经水洗或离心分离等除掉杂质的方法。这种方法主要是除掉水溶性钠盐类,而基本上不能除掉钒、硫等的化合物,所以此法用于锅炉中效果不大。但对于燃烧重油的燃气透平机则作为非常重要的燃前处理而被广泛使用。

### ② 注入防腐添加剂:

把镁 $[\text{MgO}, \text{Mg}(\text{OH})_2]$ 、钙 $[\text{CaO}, \text{Ca}(\text{OH})_2]$ 及白云石 $[\text{ZnCO}_3, \text{MgCO}_3]$ 等细粉,注入到重油式炉膛里的方法,这是目前最广泛采用的防腐方法。

### ③ 管材的改进

为了试验研究耐高温腐蚀材料,曾同制管厂进行了联系,但厂里拒绝了这一研究课题。现在看来,研究出完全防止钒化合物腐蚀作用的管



材是非常困难的。

#### ④管材保护复膜的探讨

在容易受高温腐蚀的管子表面衬砌陶瓷复面或浸透硅、铝、铬等耐热金属元素，提高耐腐蚀性的方法。这种方法还在继续研究之中。

#### (9)添加剂的防腐效果：

温度影响着物质的化学变化，一般温度愈高化学反应愈激烈，固体物质以化学反应在其熔点前后有明显的差别。对于含有钒化合物的重油灰分，在其熔点以下和以上，对金属的腐蚀则有很大的差别。

由于这一原因，用高熔点化合物均匀混合后添加在重油中，以提高灰分熔点，防止对管壁的腐蚀。

#### ①熔点上升的效果：

使用氧化镁( $MgO$ )，氧化钙( $CaO$ )、白云石(合成品及烧成品)氧化铝( $Al_2O_3$ )等作为添加剂，按各种比例添加到代表性的重油灰分中，並分別測了熔点上升的数据。其结果表示在第4~6图中，无论什么样的重油灰分，加入添加剂都有防腐效果，特别是添加氧化镁( $Mg$ )效果最好。

用于本试验的重油灰分的种类，按如下理由进行了选择。

#### (重油灰的种类)

$V_2O_5$  : 最有代表性的氧化钒

$80\% V_2O_5 - 20\% Na_2SO_4$  : 腐蚀性最强的重油灰分

$30\% V_2O_5 - 70\% NaNO_3$  : 熔点最低的重油灰分

表 4

表 5

## ②防腐效果

选择腐蚀性最强的重油灰分，按 20%、33%、50%、66% 的重量比率，分别添加了氧化镁 ( $MgO$ )、氧化钙 ( $CaO$ )、白云石，在 700℃ 的温度下经 100 小时后，测了锅炉管材的腐蚀量。其结果表示在第 2 表中。

第 2 表 各种添加剂的防腐效果 (700℃×100 小时)

| 材料<br>比率<br>添加剂 | STBA26(9Cr-1Mo) |      |       |      | SUS 29HTB(18-8-TL) |      |      |      |
|-----------------|-----------------|------|-------|------|--------------------|------|------|------|
|                 | 20%             | 33%  | 50%   | 66%  | 20%                | 33%  | 50%  | 66%  |
| 氧化镁             | 10.3            | 4.28 | 2.20  | 1.86 | 2.59               | 0.91 | 0.85 | 0.63 |
| 氧化钙             | 19.2            | 2.00 | 1.69  | 1.77 | 16.91              | 1.21 | 1.00 | 1.58 |
| 白云石             | 18.7            | 16.4 | 11.51 | 3.17 | 15.91              | 0.00 | 0.49 | 0.85 |
| 无添加             | 62.5            |      |       |      | 63.4               |      |      |      |

(注) ① 重油灰分组成: 80%  $V_2O_5$ -20%  $Na_2SO_4$

② 腐蚀量单位: 毫克/厘米<sup>2</sup>

从这个结果可知，强腐蚀性  $V_2O_5 - Na_2SO_4$  系重油灰分，因加入添加剂而被控制，材料腐蚀也大大减少。

这个试验也说明，添加氧化镁的效果最好，其次是氧化钙再其次是白云石。

## 2、锅炉内沉积物的性质和高温腐蚀实例：

### (1) 炉内沉积物的性质：

第3表和第4表是在蒸汽温度为  $1050^\circ F$  级的燃烧重油锅炉中使用含钒比较多的和比较少的两种燃料试验获得的炉内沉积物的分析结果。

从这个结果可以看出：无论什么情况，钒 ( $V_2O_5$ ) 在很广的范围内以很高的含量分布在炉内，尤其在第4表中，作为  $V_2O_5$  几乎含有90%

还有，一般在  $V_2O_5$  含量高的沉积物中，钠和硫化物（硫酸盐）含量少。

另一方面，在观察高温腐蚀断面时可以看到，无论燃料中钒的含量有多少，在多数情况下上层沉积物呈黑褐色，而下层沉积物呈淡黄色。这些颜色的变化与成份有直接的关系。上层含钒多，下层则含钠和硫化物（硫酸盐）多。

第5表是把这些沉积物上下两层分别取样进行化学分析的结果。

第5表 上下层沉积物的组成变化

| 燃料中的 | 取样位置 | 成 份 ( % ) |         |        |
|------|------|-----------|---------|--------|
|      |      | $V_2O_5$  | $Na_2O$ | $SO_3$ |
| 少    | 上层   | 35.7      | 15.7    | 30.4   |
|      | 下层   | 28.9      | 18.9    | 35.1   |
| 多    | 上层   | 82.8      | 5.10    | 2.68   |
|      | 下层   | 19.7      | 20.5    | 34.7   |

第3表 炉内沉积物化学分析结果的实例(燃料中  $V_2O_5$  比较少的情况)

| 取样位置<br>项目                   | 燃 烧 室 |      |      | 板 形  |      | 吊 下 形 |      | 横 置 形 |      | 省 煤 器 |    |
|------------------------------|-------|------|------|------|------|-------|------|-------|------|-------|----|
|                              | 炉 底   | 前 壁  | 后 壁  | SH   |      | RH    |      | SH    |      |       | RH |
|                              |       |      |      | 一 次  | 二 次  | 一 次   | 二 次  | 上 段   | 下 段  |       |    |
| PH ( $\frac{g}{100meH_2O}$ ) | 3.2   | 5.6  | 4.3  | 4.0  | 3.5  | 3.8   | 3.5  | 2.8   | 2.7  | 2.6   |    |
| 均热碱量 (%)                     | 9.26  | 10.2 | 10.8 | 13.0 | 11.8 | 15.8  | 17.3 | 21.0  | 22.3 | 23.7  |    |
| 酸不溶分 (%)                     | 16.7  | 3.92 | 2.82 | 6.58 | 6.32 | 3.09  | 3.9  | 1.56  | 3.98 | 8.08  |    |
| 水溶成分 (%)                     | 63.3  | 64.5 | 69.6 | 52.4 | 51.1 | 66.1  | 45.4 | 65.9  | 35.4 | 41.6  |    |
| 全 $SO_3$ (%)                 | 30.8  | 34.2 | 36.2 | 28.8 | 27.6 | 32.6  | 24.4 | 37.3  | 22.6 | 24.7  |    |
| 全 $Fe_2O_3$ (%)              | 3.44  | 3.38 | 4.54 | 7.66 | 10.4 | 20.0  | 13.0 | 28.2  | 49.0 | 28.5  |    |
| 全 $V_2O_5$ (%)               | 20.8  | 26.7 | 21.3 | 22.5 | 26.4 | 22.1  | 30.1 | 12.1  | 13.6 | 17.9  |    |
| 全 $NiO$ (%)                  | 1.87  | 0.82 | 1.53 | 6.71 | 5.20 | 3.88  | 6.42 | 3.99  | 2.02 | 6.20  |    |
| 全 $CaO$ (%)                  | 3.08  | 3.26 | 3.97 | 3.97 | 2.86 | 2.30  | 3.64 | 1.51  | 1.12 | 2.74  |    |
| 全 $Mg_2O$ (%)                | 22.7  | 27.3 | 29.2 | 22.9 | 20.5 | 15.4  | 17.6 | 16.3  | 6.75 | 6.00  |    |
| C (%)                        | 0.06  | 0.11 | 0.08 | 0.07 | 0.72 | 1.74  | 0.66 | 1.87  | 2.21 | 2.41  |    |
| $Mg_2O/V_2O_5$               | 1.09  | 1.02 | 1.37 | 1.02 | 0.78 | 0.07  | 0.59 | 0.74  | 0.49 | 0.33  |    |
| $SO_3/V_2O_5$                | 1.48  | 1.28 | 1.70 | 1.28 | 1.04 | 1.47  | 0.81 | 3.11  | 1.66 | 1.38  |    |
|                              |       |      |      |      |      |       |      |       |      | 2.02  |    |

注: 全  $CaO$  是指  $MgO + CaO$  折算成  $CaO$  的值。

第4表 炉内沉积物化学分析结果的实例(燃料中 $V_2O_5$ 比较多的情况)

| 取样位置<br>项目                      | 燃 烧 室 |      |      | 板 形      |          |         | 吊 下 形    |          |          | 横 置 形   |      |  | 省煤器 |
|---------------------------------|-------|------|------|----------|----------|---------|----------|----------|----------|---------|------|--|-----|
|                                 | 炉底    | 前壁   | 后壁   | SH<br>一次 | SH<br>二次 | RH<br>~ | SH<br>三次 | SH<br>上段 | SH<br>下段 | RH<br>~ |      |  |     |
| $pH$ ( $\frac{g}{100ml H_2O}$ ) | 3.90  | 3.30 | 3.20 | 3.75     | 3.45     | 3.55    | 4.10     | 3.30     | 3.00     | 3.05    | 2.75 |  |     |
| 酸不溶分 (%)                        | 6.80  | 1.70 | 0.60 | 0.52     | 4.30     | 0.48    | 0.88     | 0.42     | 1.64     | 0.64    | 3.74 |  |     |
| 水溶成分 (%)                        | 12.4  | 9.74 | 16.4 | 4.70     | 8.42     | 9.66    | 3.12     | 3.04     | 13.6     | 16.0    | 16.7 |  |     |
| 全 $SO_3$ (%)                    | 6.85  | 5.11 | 9.12 | 2.33     | 4.42     | 4.64    | 0.89     | 1.29     | 5.30     | 20.8    | 10.5 |  |     |
| 全 $Fe_2O_3$ (%)                 | 7.42  | 11.5 | 4.44 | 4.68     | 9.72     | 6.61    | 6.48     | 2.92     | 3.26     | 3.54    | 13.9 |  |     |
| 全 $V_2O_5$ (%)                  | 62.6  | 58.3 | 75.0 | 89.6     | 70.6     | 80.0    | 83.0     | 84.6     | 71.9     | 55.6    | 39.0 |  |     |
| 全 $NiO$ (%)                     | 5.84  | 4.83 | 2.50 | 2.18     | 7.55     | 7.74    | 7.45     | 8.56     | 7.08     | 10.2    | 10.5 |  |     |
| 全 $CaO$ (%)                     | 3.65  | 1.30 | 0.67 | 0.50     | 0.56     | 0.44    | 0.50     | 0.16     | 0.17     | 0.27    | 0.22 |  |     |
| 全 $Na_2O$ (%)                   | 6.25  | 3.86 | 8.37 | 5.48     | 5.03     | 7.64    | 2.69     | 1.89     | 1.89     | 0.69    | 0.77 |  |     |
| C (%)                           | 0.05  | 0.22 | 0.27 | 0.04     | 0.05     | 0.06    | 0.05     | 0.23     | 2.62     | 2.74    | 13.7 |  |     |
| $Na_2O/V_2O_5$                  | 0.10  | 0.66 | 0.11 | 0.06     | 0.07     | 0.09    | 0.03     | 0.02     | 0.03     | 0.01    | 0.02 |  |     |
| $SO_3/V_2O_5$                   | 0.19  | 0.88 | 0.12 | 0.03     | 0.06     | 0.06    | 0.01     | 0.01     | 0.07     | 0.04    | 0.03 |  |     |

注: 全 $CaO$  是指  $MgO + CaO$  折算成  $CaO$  的值。

## (2)注入添加剂的炉内沉积物性质

在燃料中注入氢氧化锰浆后分析锅炉内沉积物性质的结果，列在第6表中。

第6表 注入氢氧化锰前后沉积物组成变化表

| 项 目<br>取样位置 |     | 主 要 成 分 ( % )   |                               |                   |      |                                | Mg/V  |
|-------------|-----|-----------------|-------------------------------|-------------------|------|--------------------------------|-------|
|             |     | SO <sub>3</sub> | V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | Na <sub>2</sub> O | MgO  | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |       |
| 燃烧室         | 注入前 | 8.71            | 70.2                          | 7.25              | 0.26 | 6.27                           | <0.01 |
|             | 注入后 | 3.62            | 54.4                          | 1.95              | 20.6 | 4.59                           | 0.41  |
| 板 形         | 注入前 | 1.08            | 85.0                          | 4.02              | 0.12 | 5.47                           | <0.01 |
|             | 注入后 | 4.00            | 53.1                          | 1.01              | 26.9 | 1.81                           | 0.54  |
| 吊下形         | 注入前 | 4.16            | 69.8                          | 4.77              | 0.18 | 7.92                           | <0.01 |
|             | 注入后 | 13.0            | 54.8                          | 3.08              | 16.9 | 2.80                           | 0.33  |
| 吊下形         | 注入前 | 3.30            | 79.5                          | 6.12              | 0.20 | 9.02                           | <0.01 |
|             | 注入后 | 11.7            | 56.6                          | 3.74              | 16.4 | 3.99                           | 0.31  |
| 吊下形         | 注入前 | 0.95            | 78.5                          | 4.30              | 0.17 | 6.16                           | <0.01 |
|             | 注入后 | 7.80            | 75.5                          | 2.70              | 7.16 | 2.44                           | 0.10  |

从这一结果可知：由于注入了氢氧化锰，在沉积物的化学成分中，含钒量减少而含锰量增加。从第7图可以看到，沉积物的熔点，随着锰含量的增加而上升，而且沉积物的腐蚀性也非常小。

从第7表还可以看到，因注入了氢氧化锰物理性质发生了变化，高温部分的沉积物使炉内清扫变得非常简单。

第7表 高温部沉积物的性质变化

| 项 目   | 外 观      | 性 质   |
|-------|----------|-------|
|       | 注 入 前    | 注 入 后 |
| 色 调   | 没有黑色呈紫黑色 | 黄 色   |
| 沉 积 量 | 多        | 少     |
| 厚 度   | 厚        | 薄     |
| 密 度   | 细密而硬     | 粗又软   |
| 形 状   | 板 状      | 粉 状   |
| 溶融形迹  | 有        | 无     |
| 有无层状  | 有        | 无     |
| 剥 落 性 | 少        | 大     |
| 湿的情况  | 几乎没有     | 几乎没有  |

各 7

### (3) 隔板的高温腐蚀状况

为了适应高温对于过热器和再热器等的金属零件，通常采用铬——镍合金钢，但过去这种钢的腐蚀事例还是不少的。

### 三、煤——重油混烧锅炉的高温腐蚀及其对策

#### 1、高温腐蚀的结构:

##### (1)腐蚀管的特点:

以前烧煤锅炉的高温腐蚀例子是很少的，最近使用煤——重油混烧锅炉，在再热器管上出现了明显的腐蚀现象。第8表为作者所调查的混烧锅炉的型式和运行数据。从这个结果中看出如下的特点。

①高温再热器管(材质  $2\frac{1}{2}Cr-Mo$ )，大部分受了腐蚀，但同样的蒸汽温度下，过热器管却没有出现腐蚀。停开次数多的锅炉，腐蚀大，这与启动时管壁温度条件的变化有关。

②在短时间内腐蚀不明显，一般30000~40,000小时后发生的多。另外作为蒸汽条件，在出口温度510℃以上的地方发生。

③明显的腐蚀发生在煤灰沉积物堆积管的迎风面，背面几乎没有出现腐蚀。同时在管的腐蚀部位，必定存在硫化物。

④再热器的最前列管子腐蚀最严重，同时也波及到第2列管。第10图表示受腐蚀的再热器断面，在整个火焰侧的管子表面，固结着红砖状的硬质煤灰沉积物，这些沉积物和金属接触部分形成金属性质的黑色(稍带兰色)氧化锅垢。这个腐蚀的最大特点是和氧化锅垢层接触的金属处，存在大量的硫的氧化物，这种情况用“硫黄检验法”容易测到。例如第11图是把硫化物的分布用“硫黄检验法”检测的照片，硫化物集中在管的前面，在背面几乎没有。根据这一现象，可以检测出定向腐蚀发生的程度，所以目前作为非破坏性检查方法，被广泛使用。还有剥



去了氧化锅垢层的管子表面，沿管子的园周方向出现无数微小龟裂，而硫氧化物则沿这个龟裂集积。

第8表 调查锅炉概况和腐蚀情况

| 调查锅炉<br>项 目                     | A发电所<br>1 B                         | B发电所<br>1 B                        | C发电所<br>2 B        | D发电所<br>2 B        | E发电所<br>1 B           | F发电所<br>1 B                          |
|---------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|--------------------|--------------------|-----------------------|--------------------------------------|
| 锅炉型式                            | 单筒辐射<br>型(再热<br>式)                  | 同 左                                | 同 左                | 同 左                | 同 左                   | 同 左                                  |
| 蒸发量(吨/时)                        | 907                                 | 435                                | 260                | 260                | 520                   | 254                                  |
| 蒸汽压力( $\text{kg}/\text{cm}^2$ ) | 197                                 | 133                                | 116                | 116                | 194                   | 103                                  |
| 蒸汽温度( $^{\circ}\text{C}$ )      | 569<br>569                          | 541<br>541                         | 541<br>541         | 541<br>541         | 571<br>543            | 541<br>541                           |
| 运行时间<br>(注1)<br>(小时)            | 38,600<br>(-)                       | 63,100<br>(47,000)                 | 39,600<br>(30,100) | 39,550<br>(31,115) | 12,700<br>(-)         | 92,300<br>(-)                        |
| 煤混烧率(%)                         | 75~90                               | 35~40                              | 38~40              | 55~60              | 50~60                 | 80~90                                |
| 启动次数                            | 110                                 | 128                                | 235                | 143                | 30                    | 178                                  |
| 高温再热器管材<br>(注2)                 | 24                                  | 24                                 | 24                 | 24                 | 24                    | 24                                   |
| 发生腐蚀情况                          | 红砖状硬<br>质沉积物<br>堆积少，<br>腐蚀发生<br>也少。 | 发生激烈<br>的腐蚀已<br>管换过管<br>子高温<br>非常少 | 有腐蚀，<br>高温<br>变化少。 | 有腐蚀，<br>高温<br>非常少。 | 看见微<br>腐<br>蚀的迹<br>象。 | 红砖状硬<br>质沉积物<br>堆积大，<br>腐蚀大，<br>要取替。 |
| 防腐措施                            | 未实施                                 | 使用<br>27保护<br>装置                   | 未实施                | 使用<br>27保护<br>装置   | 未实施                   | 未实施                                  |

注：(1) ( ) 的运转时间表示腐蚀发生时的时间。

(2) 管材是按现在的 JIS 规格改正的。