

锅炉的水腐蚀

起因分析与相应的防腐措施

〔美〕 R·H· 盖利
M·J· 埃斯麦彻
T·L· 沃纳

主题词：锅炉 水腐蚀

侵蚀锅炉的水腐蚀形式主要有三种。将清洁的锅炉水系统保持在所推荐的控制范围内能使锅炉水腐蚀减小到最低限度，并且可以防止环境因素引起的管子破裂。

锅炉中的水腐蚀和动力装置中一般性的设备性能恶化不可能完全加以避免，但是如果能够迅速地找到并及时纠正系统的问题，则可使之减轻或延迟。凡是能腐蚀钢材或形成结垢的水污染物均会在锅炉内引起腐蚀。各种腐蚀损坏的一个共同原因是保护性氧化铁薄膜（四氧化三铁）遭到破裂和耐蚀薄膜的不稳定性。

当水或蒸汽在高温与高压下接触洁净的锅炉时，被暴露的钢表面上很快会有一层薄的四氧化三铁形成。此过程开始于水被化学吸附到金属表面，它促进了水的分解，铁的氧化，并形成一组金属的氢氧化物。四氧化三铁实质上体现了氢氧化铁和氢氧化亚铁的共凝作用（参见1981年《美国动力会议》格哈特·博恩萨克的论文“四氧化三铁在水中可溶性的化学问题”），锅炉水侧稳定的 Fe_3O_4 层能提供良好的保护，使免受环境的侵蚀。在很长一段时间内和在理想的运行条件下， Fe_3O_4 层下母材的溶解或进一步的氧化是一个非常缓慢的过程。

保持氧化物保护层和系统关键部件冶金材料状态的最好方法是：

1. 保持一个清洁的系统——系统清洁度对达到最高运行效率和尽量减少管子损坏极为关键。水侧结垢会增加管壁温度。如果温度增长过多并且持续很长时间，则高的氧化率易使钢材断裂。结垢后产生与重力水隔离的人为裂缝，而集中在裂缝内的侵蚀性沾污物会加速腐蚀。不同金属之间的接触（钢材上镀铜）会产生一次电池。

2. 提供机械和化学的除氧——氧气沾污会引起局部化腐蚀，此腐蚀能很快渗透进锅炉钢。有效的除氧能将游离氧的浓度减少到可以接受的程度。

3. 对水进行化学处理以便把PH值和碱度控制在规定的范围内。由于暴露于高苛性环境或低PH值下的钢材在高温下容易被腐蚀，所以水质控制是使腐蚀减小到最低限度的关键。PH值的明显降低会引起高压锅炉的氢蚀。

在内部控制不理想时，锅炉中产生的三种主要的水腐蚀是裂缝腐蚀、氧腐蚀和不同种金属间的腐蚀。

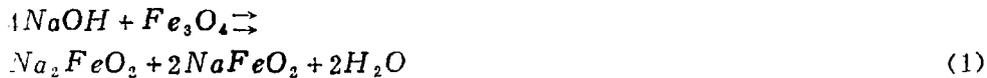
〔魏琳健译自《Power Engineering》1985, Vol. 89 No. 8 P44—46 吉桂明，余永清校〕

裂缝腐蚀

裂缝腐蚀是锅炉中产生的三种主要水腐蚀之一。它发生在含有脏水的锅炉管中，通常会在管子表面形成凹坑或麻点。在结垢下面形成的裂缝内腐蚀机理，可涉及到差同一次电池，*PH*值的上下波动以及各种腐蚀性物质的累积过程。

结垢的物理性质和重力水的成分对裂缝腐蚀有影响。结垢的重要物理特性包括数量（克/英尺²）孔隙度和化学成分。为了能在无缝表面上产生裂缝腐蚀，必须有一个面积相当大的结垢，使之在金属与重力水之间形成一个阻挡层。水会渗入结垢层，并且当蒸汽产生时就会留下新的材料残渣。重力水的污染物会浓缩起来。

碱性腐蚀——锅炉水中的低浓度氢氧化钠有助于保持氧化铁保护膜。然而，如果金属表面的氢氧化物浓度超过总的结垢组成的5%，那么母材就会遭到腐蚀。浓缩的氢氧化物能腐蚀铆接头（老式锅炉），多孔结垢和受到蒸汽阻滞或偏离核态沸腾(*DNB*)的部位。同时高浓度的氢氧化物会破坏 Fe_3O_4 保护层并腐蚀钢的母材。在有 $NaOH$ 参与时所产生的反应是：



（母材）

（参见1981年第二期20卷《材料性能》中的“工业锅炉腐蚀的典型例证”）

反应的产物 Na_2FeO_2 和 $NaFeO_2$ 是可溶物质，很可能是一种水合式。随着四氧化三铁薄膜被破坏（方程1），底层母材就会暴露于大气。此后的腐蚀采取两种方式，或是由游离氢氧化物引起的母材直接腐蚀（方程2），或是由 Fe_3O_4 薄膜反复地形成和破坏而产生的腐蚀。

由于偏离核态沸腾(*DNB*)，苛性腐蚀会加快一些。薄结垢层的出现会使壁温有局部增高，从而促进了偏离核态沸腾。能影响是否产生*DNB*的重要系统参数包括有压力，质量速度和局部的热通量。与*DNB*一起形成的蒸汽阻滞会引起锅炉固体物（例如氢氧化物）的结聚，特别是沿着水管除了加速腐蚀进程外，蒸汽阻滞亦妨碍了正常的传热，从而有可能会导导致金属过热。

*PH*值的减小——当不存在非挥发性碱性物质时，多孔结垢下的*PH*值可能会降低。在电化学阳极处由离解的水释放出氢氧化物离子。该离子凝聚，形成氧化铁。在此过程中会产生过剩的氢，随着*PH*值的减少（其减少程度可能很缓慢），会有进一步的腐蚀和氢生成，并且累积有黑色氧化铁腐蚀产物。如果由于冷凝器漏泄或给水除盐较差而有氯化物污染时，则结垢层下的非碱性腐蚀就会变得特别严重。在腐蚀区中氯化物的积聚会导致含水的氯化亚铁形成。这会增加裂缝环境对钢的裂缝腐蚀性。

系统污染物——能引起结垢层下腐蚀或加剧正在进行的裂缝腐蚀的其他污染物，有酸/碱的过量进给，游离氧和促使结垢的水中过量的固体物。由于酸性或碱性的偏离额定值而造成的*PH*值的上下波动能引起严重的腐蚀和污染问题，尤其是在原先已受到污染的系统内。酸性偏离额定值会破坏锅炉内的四氧化三铁，并且加速母材的腐蚀。此四氧化三铁可能会在高传热区重新沉积，并使管子过热，导致其破裂。通常可以采用慢慢地加入一些磷酸三钠，

胺、氢氧化物或氨的方法，来控制酸性偏离额定值。有时候需要几天时间才能使系统达到平衡的 PH 值。在氢氧化物供给过量时，通常用磷酸一钠和磷酸二钠来进行处理。当酸性或碱性大大地偏离额定值时就需要降低锅炉负荷并且可能要对锅炉进行化学清洗。

由于产生了氧差动电池，氧气污染物会刺激结垢层下腐蚀。在结垢层下的低氧腐蚀区与靠近结垢的高氧阴极区之间会有一次电池形成。在线氧差动电池腐蚀在锅前系统中最常见。

减缓裂缝腐蚀——保持一个清洁的系统是避免裂缝腐蚀的最佳方法（参见1984年国际腐蚀协会工程师会议论文“电站用非核矿物燃料锅炉的水腐蚀及其控制”）。腐蚀产物的迁移是电站锅炉内有机物残渣的主要来源，并且其主要的元素成分是铜和铁。通过控制冷凝水的 PH 值和含氧量，可以将腐蚀产物生成减至最低值，并且通过过滤和冷凝水高纯度处理系统，在很大程度上可以控制腐蚀产物生成量。

减缓或避免碱性腐蚀可根据问题的起因采用几种不同的措施。一个措施是除了使系统无沉积物外，还要保持重力水不含苛性物。这一点可以通过协调磷酸盐— PH 值来实现，其中磷酸钠起缓冲剂的作用。磷酸二钠与潜在的腐蚀性氢氧化物反应产生磷酸三钠。



保持一些磷酸二钠残余物能大大地减少锅炉内部产生苛性腐蚀的可能性。

通过提高质量速度，改变燃烧流谱和保持系统清洁，可以减少系统内蒸汽阻滞（ DNB 偏离核态沸腾）的严重程度。采用内螺纹管能有助于减缓蒸汽阻滞问题。

氧蚀麻点

在线与停机期间，由于金属表面处形成的小的电化学电池会造成局部的氧蚀麻点。在钢材上形成麻点时，产生了下列反应：



周围的游离氧气。即使其数量仅为十亿分之几时也是主要的阴极反应物。腐蚀麻点在四氧化三铁层内的中断处或金属材料不规则处开始出现，并且它们往往是呈半球状。

在线的氧腐蚀常常是由于除氧器工作不良或漏入氧气造成的。虽然通常把化学除氧剂送入锅前系统，但是所使用的数量往往不足以补偿过量的氧污染。因此，应当定期地监控溶解的氧气量。

对典型的氧蚀麻点所作的金相分析表明，这是一种穿晶侵蚀。通常在显微结构与腐蚀形式之间没有什么特殊的关联。氧蚀麻点的开始出现与发展不会改变靠近腐蚀区的管子金属的冶金材料状态。大多数在线的氧腐蚀均局限于锅前系统。

为减少运行期间的氧蚀麻点，需要进行高效的除氧，避免空气漏入并使用除氧剂。肼是最广泛用于高压锅炉的除氧剂。肼的优点在于，它的分解物完全是挥发性的，因此不会增加锅炉中固体物含量。



胙的缺点在于未反应的分子在高压系统中可能热解，产生少量的氨。



残留的氨会加速锅前区域内铜合金的腐蚀速度，并降低给水质量。在存在这种问题的地方，可以使用一些其他的氧清除剂。

比起运行时的麻点腐蚀来说停机时的氧蚀麻点是电站锅炉中更为常见的现象。

由于残留蒸汽凝结在过热器中，停机时的腐蚀可能会发生在非疏水型过热器悬吊管中。底部管子弯头内会产生小的水袋。由于空气侵入系统，特别在水/空气交接处随时会发生氧腐蚀。在有周期性停机的情况下使用几年后，这种腐蚀趋向于累积加剧。此外，当一根管子发生故障时，其它大批管子很可能也出现了严重腐蚀。

为了减少停机时出现氧蚀麻点，要求采用一些有效的措施，以便确保设备的安全封存。最通常使用的方法包括：使用氮气复盖、和/或给设备充灌含固体物很少、PH值为10、已经过除氧处理的水。对于设备的短期储存，常建议采用注水的方法。由于在停机后为防止氧气侵入，立即要求注水或采用氮气复盖，因此在非疏水型过热器中采用注水或氮气复盖是比较困难的。所以在需要对锅炉进行检查时，这就成了一个问题。

不同金属之间的腐蚀

由不同金属接触引起的电化腐蚀在锅炉系统中会通过两个基本过程产生：即在化学清洗时的镀铜现象和在制造或设备修理时产生的冶金材料的各种变化。金属镀层中的铜的来源多半是给水加热器和表面式凝汽器中的铜腐蚀产物。由于一般性的在线腐蚀，铜合金加热器管子（如铜镍合金和海军铜）的腐蚀现象是意料之中的。这种腐蚀经常是由于存在有氨、氧气或碳酸造成的。

通过氧化铜作为 Cu_2O 聚集在锅炉结垢中，大浓度时会显示淡红色。当不存在强烈的还原性大气时，与仅有四氧化三铁的环境相比较，氧化铜主要的有害影响是增加了结垢的体积和疏松度。

氧化铜还原成活性铜的过程通常是发生在进行酸洗操作时。当溶解的铜离子接触清洁的钢表面时，镀铜反应引起了两种不同金属的紧密接触。氧化铜的离解和获得清洁的钢表面，这两者都是化学清洗过程的结果。在得到清洁的钢表面以后，就会产生下列反应：



当镀铜现象出现时，通常就在暴露的钢表面出现薄而均匀的一层铜。有时在受应力的部位，如补焊或管子接缝处形成了加厚的铜衬套。

由于镀铜引起的电化腐蚀经常以麻点的形式出现，如果出现的是均匀的铜镀层，则镀层中的小孔会暴露出钢的小的阳极区。在这种情况下，由于阴极表面积与阳极表面积之间的比值很大，麻点是具有侵蚀性的。受应力区内的铜的衬套也以同样的方式导致局部化的腐蚀。

因为铜比铁更不易起化学作用，所以镀铜的化学清洗是困难的，甚至会引起镀层下母材钢的损伤。所以在清洗期间应采用适当的抑制剂和铜离子的配位来尽可能减少锅前系统的腐蚀，以便防止发生镀铜过程，这一点很重要。

(下转第36页)

燃 料	
种类	木屑
水分	30%
低发热量	2,900 大卡/公斤
燃烧方式	
给料机	传送带给料机
撒入装置	气动式抛煤机
炉排	倾斜式水冷炉排

(上接第28页)

在完全没有铜腐蚀产物的锅炉系统中, 诸如焊缝和管子其它的不均匀部位仍然存在着不同种金属腐蚀的潜在危险。由于元素成分与冶金材料状态的不同, 在焊缝与相邻金属之间会形成一次电池。通常建议, 焊条金属应采用比被焊接部分略为高贵的合金。因为焊接区域相当小, 所以这是必要的。如果焊缝比邻近的金属更易起电化学作用, 则会发生焊接的优先腐蚀。

其他的冶金材料因素, 如晶粒大小, 也会影响局部一次电池的形成。例如, 冷加工钢或晶粒尺寸特别小的钢在绝大多数环境条件下比大晶粒的退火钢更易于起化学作用。胀接的管端和螺纹紧固件比锅炉的那些未受应力的退火零件更易遭到腐蚀, 其原因就在这里。

由于局部化一次电池的作用, 标准的制管会出现一些易受优先腐蚀的部位。在酸洗时, 在受到某些腐蚀的锅炉管道中, 有时能观察到这种效应。实际上沿管子接缝或沿管子长度的材料外形变化部位, 在腐蚀区内常常出现一些直的纵向细沟, 在大多数情况下, 这样一些腐蚀沟纹不会导致过早的损坏。

总之, 为了尽可能提高电站设备的利用率和使用寿命, 找到并减缓由腐蚀引起的受压零部件的损坏是至关重要的。

从内部的锅炉控制观点来看, 如果保持一个清洁系统并遵守推荐的控制极限值, 就可把腐蚀问题缩减到最低程度。尽可能地减少锅炉水的腐蚀性, 也能防止环境因素引起的管子破裂(例如, 应力腐蚀裂缝和氢脆性)。