

浅论垢下碱性腐蚀

矫良田 (齐齐哈尔劳动局锅炉检验所)

〔提要〕 本文从金属保护膜的破坏和金属本身的腐蚀两个过程,较详细地论述了垢下碱性腐蚀的机理;描述了垢下碱性腐蚀的特征及其腐蚀产物的试验结果;分析了垢下碱性腐蚀的形成因素;阐述了防止的方法及发生该腐蚀后应采取的措施。

主题词 锅炉 垢下腐蚀 碱性腐蚀

垢下腐蚀虽不象氧腐蚀那么常见,但危害较大。轻者补焊、爆管,重者使锅炉报废。

垢下腐蚀也叫沉积物下腐蚀,即锅炉内表面附着有水垢或泥渣时,在其下面会发生严重的腐蚀。这是蒸汽锅炉常见的一种腐蚀。近年来,发现几例,损失较大。

垢下腐蚀按垢下积累的 H^+ 或 OH^- 的浓度大小可分为酸性腐蚀和碱性腐蚀。本文仅探讨一下碱性腐蚀。

一、腐蚀机理

钢材在锅水中,如果与氧作用生成四氧化三铁(Fe_3O_4)或与碳酸根(CO_3^{2-})、磷酸根(PO_4^{3-})生成碳酸铁($FeCO_3$)和磷酸铁($FePO_4$)薄膜,覆盖在钢材表面。由于本身致密,与钢材表面结合得比较牢固,周围炉水(腐蚀介质)与钢材很难接触,腐蚀就被抑制了,所以称这种薄膜为保护膜^[1]。任何腐蚀,首先是保护膜的破坏。下面分析一下促使垢下碱性腐蚀中保护膜破坏的因素。

1. 保护膜的破坏

促使 Fe_3O_4 膜破坏的主要因素之一是锅水的PH值,正常的锅水PH值多保持在9~11之间, Fe_3O_4 膜稳定,不会脱落,因而锅炉金属腐蚀轻微,几乎可以认为不受腐蚀,如图1所示^[2]。

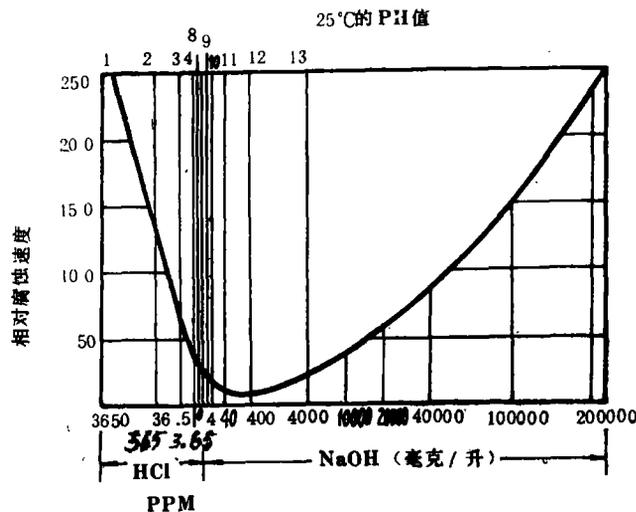


图1 310°C下铁在水溶液中腐蚀速度与PH值的关系曲线

收稿日期: 1989-06-06

当锅内的金属表面上有沉积物时,情况就会发生变化;有沉积物后金属管壁的温度将升高,渗透到沉积物下的锅水会发生强烈蒸发和浓缩,结果是沉积物下的锅水中的各种杂质浓度都很高。

当锅水中存在有游离NaOH时,沉积物下的锅水蒸浓后,会使其PH值升得很高,在高PH值(PH值>13)下,金属表面上的 Fe_3O_4 膜会溶于锅水而遭到破坏,其反应为^[3]:

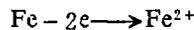


反应产物铁酸钠 NaFeO_2 和亚铁酸钠 Na_2FeO_2 在高PH值下是可溶的。

2. 金属的腐蚀

保护膜被溶解以后,金属就被裸露在沉淀物下高浓度的锅水中,会有下面反应生成(即氢去极化和铁的溶解):

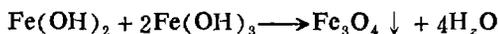
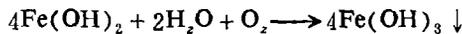
(1) 阳极位于沉积物下高 OH^- 浓度处,其反应是:



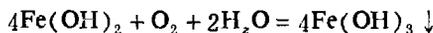
即铁失去电子与高浓度的 OH^- 生成如下反应:



$\text{Fe}(\text{OH})_2$ 是不稳定的,容易进一步和水中某些物质发生反应,称之为腐蚀的二次过程,生成的产物称为二次产物。即:

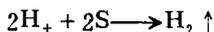


平常看到的腐蚀产物大都是这些物质。不同比例的二价和三价铁的氢氧化物相混合,其颜色有绿色和灰色,若全为三价铁,则变成红褐色氢氧化铁沉淀。一般的,当锅炉发生碱性垢下腐蚀时,因停炉时间较长,腐蚀产物中的白色氢氧化亚铁与空气接触氧化生成红褐色的氢氧化铁,即:



四氧化三铁是具有磁性的黑色晶体。

(2) 阴极是未有沉积物附盖的金属表面,其反应是:



所以生成的氢气没有任何东西阻拦,可以很快进入汽水混合物中,从而被带走,所以阴极没有任何微观和宏观变化,检验时也无法确定其位置。

连接阴阳两极的导体则是锅炉本体金属。

二、腐蚀的特点

根据我们的检验实践,发现垢下碱性腐蚀具有如下特点(如图2):

这种腐蚀会在金属表面产生凹凸不平的腐蚀坑,坑上有酥松的腐蚀产物。有时还发现碱性腐蚀的几个坑陷连成一片,但腐蚀范围有大有小,腐蚀深度不一,严重时可能烂穿。另外在锅内水循环较弱或死角处有大量的黑褐色的具有磁性物质为主的沉积物存在。

经过化学分析,红褐色的是氢氧化铁。白色腐蚀产物是氢氧化钠与空气中的二氧化碳反应生成的碳酸钠。灰色的腐蚀产物是不稳定的氢氧化亚铁向氢氧化铁的过渡阶段时的氢氧化铁和氢氧化亚铁的混合物,这一层极薄。死角处的磁性氧化物系 Fe_3O_4 。

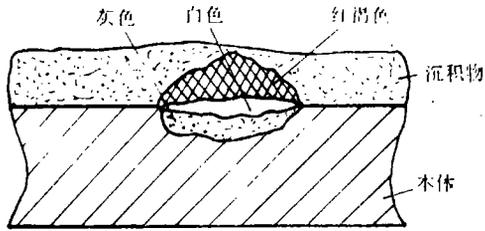


图 2 碱性腐蚀的特征示意图

1. 较高的热负荷。这种腐蚀的部位一般是向火侧。此处热负荷较高，能够蒸发和浓缩锅水。检验中尚未发现背火侧有碱性腐蚀。

2. 水垢沉积。没有沉积垢的金属即使是向火侧也未发现这种腐蚀。沉积物是划分 OH^- 浓度的屏障，是构成局部高PH值的必要条件。

3) 金属构成导体回路，使氢气可以形成，使铁失去电子而腐蚀。

三、垢下碱性腐蚀形成的因素

四、垢下碱性腐蚀的预防

从上述分析可以看出，金属表面的保护膜是腐蚀的第一道防线。如果这一防线崩溃，就会加剧金属的腐蚀，因此保护膜的形和成和保护是防止腐蚀的关键。

1. 新炉的煮洗

新装锅炉(包括移装)投入运行前必须进行化学煮炉和清洗。新炉煮洗除了清除锅内残留的杂物(如砂子、尘土、水泥、保温材料的碎渣等)和附着物(轧皮、腐蚀产物、焊渣、防护剂——油脂物质)，还可以在金属表面上形成一层耐蚀性保护膜。实践证明：最初煮炉形成的保护膜，对以后运行中的抗蚀性有很大的影响。如果运行前未能形成很好的保护膜，投入运行后其腐蚀速度就比较快。

2. 运行中的管理

要防止垢下腐蚀，关键在于使金属表面不要产生沉积物，尤其是不要产生铁的腐蚀产物；还要控制和调节锅水的PH值。实践证明：当锅水的PH值控制在10~12时，可以减缓或避免锅炉的腐蚀(参见图1)；减少锅水中的游离NaOH量，例如采取措施降低给水的碳酸盐碱度等。

当锅炉已经发生碱性腐蚀，就必须进行煮洗，以清除锅内的腐蚀产物，同时形成新的保护膜。

参 考 文 献

- [1] 李正华, 江建华. 工业锅炉检验. 劳动人事出版社
- [2] 何子申, 邵文敏. 低压锅炉水处理及水析. 黑龙江科学技术出版社, 1987年
- [3] 李之光, 范柏樟主编. 工业锅炉手册. 天津科学技术出版社, 1988年
- [4] 天津市锅炉压力容器学会、机械工业沈阳教材编委会合编. 工业锅炉技术管理手册. 东北工学院出版社, 1987年
- [5] 机械电子部上海工业锅炉研究所主编. 工业锅炉. 1988, (4)

On Caustic Corrosion Occurring under a Fouling

Jiao Liangtian

(Boiler Inspection Institute of Qiqihar Labour Bureau)

Abstract

On the basis of metal protective film destruction and metal corrosion processes, the author describes in detail the mechanism and characteristics of caustic corrosion occurring under a fouling deposit, presents the test results of its corrosion products, makes an analytical study on the factors bringing about this corrosion and suggests a corrosion prevention method and also measures to be taken after its occurrence.

Key words: boiler, corrosion occurring under a fouling deposit, caustic corrosion

新技术、新产品信息

№R88—32 轴流式风机 研究所配备有从栅吹风到大型风机试验台等先进设备,有装备精良的试制工厂和力量雄厚的生产协作厂,可以承接各种用途的风机、压气机的设计、试验及供货,其性能参数范围为:单转子压比2.2~9.0;效率0.86~0.90;流量1200~6000 m³/min;风机寿命可大于10万小时。压气机、风机可制成部分或全部静叶可调,有宽广的稳定工作范围。可广泛用于钢铁冶金、石油催化裂化装置、煤气输送增力装置等。本项已批准为国家“火炬计划”项目。可根据用户需要提供鼓风机站的设计及成套设备供货,包括动力设备、进气过滤、消音、管网、装置的自动调节及监控、保安系统,并承接安装、调试及技术服务。也可提供特殊用途的轴流、离心通风机、鼓风机。

№R88—33 工业汽轮机设计和制造 研究所能承担适合中、小型电站,自备电站及化工系统的水泵,风机等使用的中、小型

工业汽轮机,功率为1500~6000千瓦(包括背压式、抽、凝式等)整套设备的设计、制造、调试、安装以及一、二、三类压力容器的设计等任务。

№R88—34 沸腾锅炉设计 SHF全沸腾锅炉为双锅筒横置式或纵置式自然循环水管锅炉。该炉结构简单,布置紧凑合理,维修方便,运行安全可靠,燃料适应性广。采用微正压给煤,有上下烟道和飞灰再燃床,炉内除尘,能改善环境污染,并提高了锅炉热效率。能燃用低发热值的煤矸石、褐煤、炉渣及甘蔗渣、木屑等劣质燃料。SHF型沸腾炉已有下列系列产品:SHF2-13-H、SHF4-13-H、SHF6-13-H、SHF8-13-H、SHF10-13-H、SHF12-13-H、SHF20-25/400-S、SHF35-39/450-H(其中后两种可作为发电机组配套设备,亦可作为热电联供及其他工业供汽)。还可以根据客户要求,设计燃用各种燃料、各种参数的沸腾炉。

(如需以上技术或产品请与编辑部联系)