

600MW及以上火电机组脱硫脱硝设备腐蚀机理及防护技术研究

张星平

福建华电可门发电有限公司, 福建省福州市, 350512;

摘要: 伴随着我国电力行业的发展速度加快, 600MW及以上火电机组在我国电网中的占比也越来越大。大型火电机组的脱硫脱硝装置对减少大气污染物排放、改善环境起到极其重要的作用。但是, 在实际运行中, 脱硫脱硝设备就存在严重的腐蚀问题, 不但会降低设备的正常运转效率、缩短其使用寿命, 并且会引起污染物的泄露, 给环境带来二次污染。所以对600MW及以上火电机组脱硫、脱硝设备腐蚀机理进行研究, 采用相应的防护技术, 有十分重要的现实意义。

关键词: 600MW; 火电机组脱硫脱硝; 设备腐蚀机理; 防护技术

DOI: 10.69979/3041-0673.26.04.025

引言

近几年来, 我国对于环境保护的重视程度不断加强, 对火电机组的排放标准也越来越高。600MW以上火电机组属于电力供应的主要力量, 它的脱硫、脱硝设备正常运行可以达到达标排放的目的。但是由于脱硫脱硝过程存在复杂的化学反应以及恶劣的运行环境, 设备腐蚀问题越来越突出。

1 脱硫脱硝设备腐蚀机理研究

1.1 化学腐蚀机理

化学腐蚀是金属表面和腐蚀介质直接发生化学反应而造成的破坏过程, 其特点是没有电流的产生。在脱硫脱硝设备里, 化学腐蚀主要是指金属同酸性介质之间直接发生的反应。以典型的湿法石灰石-石膏脱硫系统为例, 吸收塔内的浆液pH值一般控制在4.5~5.5之间, 但是局部区域由于混合不均匀或者化学反应等原因会呈现出较强的酸性。在这样的环境中, 碳钢等常用的结构材料就会同浆液中氢离子发生置换反应, 产生可溶性亚铁离子并放出氢气。反应产生的亚铁离子又与烟气中的溶解氧发生氧化反应生成三价铁, 形成疏松的氧化铁水合物, 该种腐蚀产物层对于基体的保护性很差, 不能阻止腐蚀的继续。

当烟气中有三氧化硫的时候, 就会同烟气中水分结合成硫酸蒸汽。吸收塔入口烟道、烟气换热器等温度较低的地方, 硫酸蒸汽就会凝结成浓硫酸液膜, 对金属材料产生严重的化学腐蚀。露点腐蚀的速率远大于一般的大气腐蚀, 是烟道系统早期失效的主要原因。另外, 脱

硝系统喷氨格栅附近由于氨逃逸而形成的硫酸氢铵等沉积物, 在高温的作用下会熔化成液态膜, 对金属造成高温化学腐蚀。化学腐蚀的速率受温度的影响较大, 一般遵照阿伦尼乌斯方程, 温度每上升10℃, 腐蚀速率大约会增加一倍。因此, 在脱硫脱硝系统不同的温度区段中, 化学腐蚀的主导程度以及表现形式是不一样的。对于化学腐蚀的动力学过程及其影响因素有一定的认识, 有利于正确地选择耐蚀材料、改进工艺参数。

1.2 电化学腐蚀机理

电化学腐蚀是脱硫脱硝设备中出现得最普遍、危害最大的一种腐蚀方式, 它实质上就是金属在电解质溶液里所进行的电化学反应。该过程需要阳极、阴极、电解质和电流通路这四个要素共同存在, 才能实现脱硫脱硝的目的。金属表面的电化学不均匀性(成分不同、组织不同、应力不同等)就会产生无数个微电池, 电位低的地方是阳极发生氧化反应(金属溶解), 电位高的地方是阴极发生还原反应(氧气的还原或者氢的析出)。

在湿法脱硫吸收塔中, 浆液中氯离子起着极其重要的作用。氯离子半径小, 有很强的穿透性, 在金属表面形成薄层, 从而破坏金属表面原有的钝化膜而产生局部腐蚀。点蚀属于氯离子的作用而产生的典型破坏形式, 它的形成过程分为蚀孔的产生、生长以及再钝化这三个阶段。一旦发生点蚀, 则孔内就会出现一个“自催化酸化”的环境——孔内金属离子水解产生氢离子, 氯离子向孔内移动以保持电中性, 使孔内pH值迅速降低, 腐蚀加快。局部腐蚀的危害性比均匀腐蚀大得多, 在设备整体壁厚损失很小的情况下就造成穿孔泄漏。

缝隙腐蚀是另外一种常见的电化学腐蚀方式,在设备法兰连接处、垫片下面、螺栓孔等有狭小缝隙的地方发生。由于缝隙内部和外部氧浓度不同形成氧浓差电池,缝隙内部成为阳极加快腐蚀。脱硫系统的浆液沉积物下面、结垢层内部也会产生类似的情况,造成严重的局部腐蚀。电偶腐蚀也不应被忽略,在电解质中两种不同的电位金属直接接触时,电位较低的金属为阳极加快腐蚀。对于设备使用多种材料或者做修补焊接的情况更为明显。了解电化学腐蚀的机理,尤其是局部腐蚀发生发展规律,对采取相应的防护措施很有必要。

1.3 微生物腐蚀机理

微生物腐蚀属于脱硫脱硝设备的一种特殊的但是越来越受到重视的腐蚀形式,在湿法脱硫系统中的浆液池、循环管道等部位。该种腐蚀不是微生物直接“吞噬”金属,而是微生物的生物活动改变金属和介质之间的接触面环境,进而间接加重了腐蚀的过程。硫酸盐还原菌属于脱硫系统中最为常见的一种腐蚀性微生物,在缺氧的环境中,它可以利用金属腐蚀过程中阴极反应产生的氢原子,把浆液中的硫酸根还原成硫化氢。

这一过程产生出多种腐蚀效应,首先是SRB对于阴极氢的消耗减小了阴极极化,加快了阳极金属的溶解;其次是产生硫化氢和铁离子反应生成硫化亚铁,该腐蚀产物疏松多孔,不能起到有效的保护作用;再次就是硫化氢本身就是一种很强的腐蚀介质,会直接与金属发生反应。更复杂的便是SRB的活动常常和别的微生物组成共生关系。产酸菌可以分解产生有机酸,使局部的pH值下降;铁氧化菌会促进铁离子向更高的价态转变,生成大量的腐蚀产物,这些腐蚀产物体积大、重量重,会在应力作用下楔入到涂层里面造成脱落。

在脱硝系统废水中处理的过程中,微生物腐蚀也应该引起注意。脱硝废水一般含有硝酸盐、亚硝酸盐等氮化物,在缺氧的情况下会将它们还原成氨和氮气,改变环境的氧化还原电位,对金属的腐蚀造成影响。微生物腐蚀最大的特点就是隐蔽性和协同性,微生物形成的生物膜不但给腐蚀反应提供了一个特殊的环境,而且会削弱一般防护措施(缓蚀剂、涂层等)的效果。因此,在脱硫脱硝设备的腐蚀防护中要重视微生物因素的影响,采取相应的控制措施。

2 脱硫脱硝设备腐蚀防护技术研究

2.1 防腐蚀材料研究

2.1.1 阴极保护材料

阴极保护就是使金属的电位向负方向移动从而减慢或者阻止腐蚀的一种方法,它的效果很大程度上取决于牺牲阳极或者是外加电流系统所选用的材料。在脱硫脱硝设备的液相环境中,锌、铝、镁等合金被用作牺牲阳极材料。锌阳极有稳定的驱动电位、高的电流效率,适合于海水脱硫系统,但是高温时性能会变差。铝-锌-铟合金阳极在含氯介质中性能较好,电流效率可以达到85%以上,单位重量所产生电量、寿命长。

对于外加电流系统,辅助阳极材料的选择也更广泛。高硅铸铁阳极耐蚀性好,可以适应各种土壤和海水环境;混合金属氧化物阳极有尺寸小、重量轻、寿命长的特点,适合于空间狭小的设备内部保护;铂钛、铂铌等贵金属阳极提供最高稳定性以及最高效能。不论使用何种阴极保护材料,都必须和脱硫脱硝设备具体的环境(介质成分、温度、流速等)相适应,并且要考虑与其他材料的相容性,防止产生杂散电流干扰或者电偶腐蚀等问题。

2.1.2 耐腐蚀合金材料

耐腐蚀合金依靠合理的合金化设计,使在恶劣的环境里具有稳定的耐蚀性。在脱硫系统中,使用了超奥氏体不锈钢254SMO、AL-6XN等,加入大量的钼(6%~7%)、氮(0.2%~0.3%),可以明显提高其抗氯离子点蚀和缝隙腐蚀的能力。双相不锈钢2205、2507,既有奥氏体相的韧性又有铁素体相的强度,而且耐应力腐蚀开裂性比传统的奥氏体不锈钢好,在脱硫吸收塔的搅拌器、循环泵等受力部件上表现得较好。

镍基合金可以用来应对严重的腐蚀环境,它是最后的选择。哈氏合金C-276在氧化性和还原性介质中都有很好的耐蚀性,高钼含量(15%~17%)给氯离子抵抗作用,高铬含量(14.5%~16.5%)保证氧化性介质中的钝化效果。但是这类材料成本较高,一般只用在腐蚀最严重的地方,即吸收塔入口干湿界面、喷淋层支撑梁等。钛及其合金在含有氯的介质中有其独特的优点,在表面形成二氧化钛膜极为稳定,几乎不受氯离子的影响,但是成本较高,并且容易出现氢脆。

2.1.3 非金属材料

非金属材料依靠化学惰性达到防腐的目的,给脱硫脱硝设备提供了一种新的材料选择途径。玻璃钢(FRP)是以树脂为基体,玻璃纤维为增强材料,具有良好的耐酸、耐碱性,并且重量轻、强度高,被广泛应用于脱硫系统烟道、吸收塔、浆液管道等处。橡胶衬里,尤其是丁基橡胶、氯丁橡胶,有很好的弹性及耐腐蚀性,可以吸收热应力和机械振动,常用于吸收塔内壁、浆液循环

泵壳体等。

陶瓷材料有碳化硅、氧化铝，它们的硬度大、耐腐蚀性能好，适合于磨损腐蚀严重的地方，例如浆液喷嘴、循环泵叶轮等。但是陶瓷的脆性以及加工困难使得它不能广泛地被使用。塑料材料如PP、PVDF，在温度和压力要求不高时可以提供经济有效的防腐方案。近几年来，复合材料技术不断进步，陶瓷-金属复合涂层、聚合物-玻璃钢复合结构等，把不同的材料的优点结合起来，给脱硫脱硝设备的防腐保护赋予更多的可能。

2.2 腐蚀控制技术

2.2.1 阴极保护技术

阴极保护技术是利用改变金属电位的方式来抑制腐蚀，广泛应用于脱硫脱硝设备的水下或者潮湿处。牺牲阳极法是利用电位更低的金属与被保护设备相连，用阳极的溶解来供给保护电流。采用该方法简单可靠，不需要外部电源和维护，适合于吸收塔浆液池、烟道冷凝液收集槽等处的保护。但是牺牲阳极的寿命有限，要定期更换，并且产生的保护电流较小，不能达到大型设备或者高电阻率介质的效果。

外加电流法依靠外部直流电源和辅助阳极系统，可以调节保护电流。此方法保护范围广，能适应介质条件变化，适合于大型吸收塔、烟囱等结构的全面保护。关键就是参比电极准确、控制系统智能，需要实时监测保护电位并自动调节输出电流，防止过保护或者欠保护。在脱硫脱硝设备复杂的环境里，阴极保护常常和其他防护措施（涂层）一起应用，产生协同保护作用。

2.2.2 腐蚀抑制剂技术

防腐抑制剂少量添加就可以明显减缓腐蚀速度，属于经济有效的防护方法。在脱硫浆液中，常用的抑制剂分为成膜型和吸附型两种。成膜型抑制剂比如铬酸盐、钼酸盐、磷酸盐等，在金属表面上生成不溶性保护膜，阻止腐蚀介质同金属接触。吸附型抑制剂靠极性的基团吸附在金属表面上，改变界面双电层的结构或者反应的活化能。

为了适应脱硫系统高氯离子的环境，在此之下开发出了特殊的复合型抑制剂，一般由氧化性缓蚀剂、沉淀性缓蚀剂和吸附性缓蚀剂组成。钼酸盐、锌盐、有机胺三者组成的复合体系，在许多电厂的应用中取得较好的效果。脱硝系统中的抑制剂主要是对氨逃逸造成的酸性沉积物腐蚀起作用的，常用的碱性抑制剂有氨水、环己胺等，可以中和酸性，有的有机胺还可以在金属表面形

成吸附膜。抑制剂技术的难题就是长期稳定性和与工艺的兼容性以及对后续处理的影响，在具体条件下要经过优化选择并精准调控。

2.2.3 防腐涂层技术

防腐涂层依靠物理屏障的作用隔绝金属和腐蚀介质，是目前最直接、最有效的一种防护方式。在脱硫脱硝设备中，涂层体系要按照防护部位的环境特性做专门的设计。吸收塔内壁一般用厚浆型涂层，例如玻璃鳞片胶泥，它独特的片状结构可以延长腐蚀介质的渗透路径，并且热膨胀系数和钢材相同，耐高温性好。烟道系统因为温度变化大，所以要求弹性好、耐高温性强的涂层，比如改性环氧或者聚氨酯涂料。

喷淋层、除雾器等受冲刷严重的部位应选用耐磨性能好的涂层，例如陶瓷填充环氧或者聚脲涂层。涂层系统性能的好坏并不单纯依靠面漆，底漆表面处理、中间漆配合也十分重要。近几年来，具有自修复功能的涂层、导电涂层、低表面能涂层等新方法层出不穷。自修复涂层中有微胶囊修复剂，在涂层受损的时候会释放出修复物质；导电涂层可以和阴极保护系统配合使用，达到均匀电流分布的目的；低表面能涂层可以减小介质的附着力，减缓垢下腐蚀的风险。涂层的施工质量直接决定着防护效果的好坏，严格的表面处理、规范的施工工艺以及完善的质量检测体系是保证涂层长效性的重要因素。

3 结语

总的来说，脱硫脱硝设备的腐蚀是多方面因素相互影响而产生的结果，它的腐蚀机理比较复杂，有化学腐蚀、电化学腐蚀和微生物腐蚀等。对于以上防腐问题所采取的技术也都是多元的，并且各有优缺点。在实际的应用当中，只用一种防护措施很难达到最好的防护效果，所以要综合使用防腐蚀材料和腐蚀控制技术，发挥它们的协同作用，创建起一个全方位、系统的腐蚀防护体系。

参考文献

- [1] 刘欢, 魏泽华, 郭洪涛, 宋宁, 孙逊, 孙梓淇, 江来. 火电厂脱硫脱硝环保设备改造后的控制优化探讨[J]. 电站系统工程, 2022, 38(06): 79-80+84.
- [2] 郭胜龙. 火电机组锅炉及脱硫脱硝系统动态特性分析[J]. 设备管理与维修, 2022, (18): 127-128.
- [3] 聂豪丞. 浅析机组脱硫脱硝设备改造后控制优化[J]. 科技风, 2017, (04): 103.