

# 超超临界机组氧化皮生成的影响分析

李 娜

(江苏大唐国际吕四港发电有限责任公司, 江苏 启东 226246)

**摘 要:** 阐述了锅炉氧化皮生成和脱落原理, 针对超超临界机组氧化皮生成程度和剥落影响, 从机组的运行方式、检修和热控策略方面, 分析了防止氧化皮危害的措施。

**关键词:** 超超临界; 氧化皮; 剥落; 加氧

## 0 引言

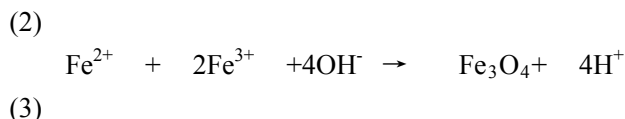
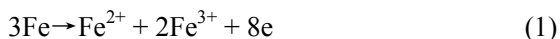
随着工作压力和温度参数的提高, 氧化皮脱落成为了超超临界机组不可避免的问题, 其危害性越来越明显, 严重地威胁到机组的安全运行。锅炉管道中氧化皮脱落沉积堵塞, 导致管道温度异常上升甚至超温爆管。所以研究造成氧化皮脱落的原因是有意义的, 通过分析可以针对其危害性提出防治措施。

## 1 氧化皮形成机理

奥氏体管材在锅炉高温段炉管广泛使用, 这些管材在高温下运行与蒸汽作用会在炉管内壁生成一层氧化层, 阻碍了铁和水或蒸汽间的进一步反应, 可以防止管内介质中的某些成分对金属的腐蚀。但是, 在一定条件下, 这些氧化层会与母材脱离, 钢表面氧化层的生成是金属在高温水汽中发生氧化的结果。

在570℃以下, 生成的氧化膜是由 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 组成,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 都比较致密(尤其是 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), 因而可以保护钢材以免其进一步氧化。当超过570℃时, 氧化膜由 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{FeO}$ 层组成, 其中主要是由 $\text{FeO}$ 组成, 虽然 $\text{FeO}$ 在最内层, 但因 $\text{FeO}$ 致密性差, 破坏了整个氧化膜的稳定性。事实上, 当温度超过450℃时, 由于热应力等因素的作用, 生成的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 也不能形成致密的保护膜, 使水蒸汽和铁不断发生反应。当汽水温度达到570℃以上, 反应生成物为 $\text{FeO}$ , 且其反应速度更快, 此时金属的抗氧化能力则大大降低。

水对钢材直接氧化的电化学过程如下:



总反应式:



从上述反应式可知, 氧化膜的形成过程中并无溶解氧参加反应。氧化膜的生长遵循塔曼法则:  $d=Kt$  ( $d$ 为氧化皮的厚度;  $K$ 为与温度有关的塔曼系数;  $t$ 为时间), 氧化膜的生长与温度、材料的特性和时间等因素有关。在机组运行过程中, 因水质不好、运行方式不良等将加剧氧化皮的产生, 运行温度过高将减少材料的使用寿命。

## 2 氧化皮剥落分析

氧化层剥离与选用的材质有关, 与母材的膨胀系数有关。由于不同材质的线膨胀系数不同, 氧化皮的厚度与剥落的速度也不同。SA-213TP347H、A-213S30432、SA-213TP310HCbN这三种不同材质由于其合金元素含量不同表现出不同的特性。

(1) SA-213TP310HCbN是在25% Cr的TP310基础上添加Nb、N, 运行过程中析出NbCrN相, 使强度得到大幅度提高。由于Cr质量含量的增加, 抗蒸汽氧化性能也较好。此材料的拉伸性能、持久强度远高于常规的A-213S30432; 因含有较高的Cr含量, SA-213TP310HCbN钢的抗氧化腐蚀性能和高温抗腐蚀要优于常规的18-8不锈钢。

(2) A-213S30432是在TP304的基础上通过降低Mn含量, 添加3.0 Cu并以Nb、N合金化, 通过析出富Cu相对基体进行强化。A-213S30432的

600-700℃的持久强度比SA-213TP347H至少提高了20%，在保证晶粒细小的前提下，蒸汽氧化性能得到提高；拉伸性能高于常规的Cr18-Ni8不锈钢；塑性与TP347H相当；许用应力较TP347H约高20%；650℃的抗蒸汽氧化腐蚀性能大大优于TP304H、TP347H；且组织稳定性高。一般作为蒸汽温度为565-620℃的超超临界末级过热器和末级再热器的候选材料使用。

(3) SA-213TP347H这种材料可以有效促进Cr的扩散，蒸汽氧化速率可降低一个数量级以上，在600℃的蠕变强度比粗晶粒TP347H高20-30%。

氧化层剥离有2个主要条件：一是氧化膜达到一定厚度；二是温度变化频繁、幅度大。过热器或再热器钢材的线性膨胀系数为 $2.1 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ ，而氧化皮的线性膨胀系数为 $0.9 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ ，由于热胀系数的差异，温度变化时二者的热胀冷缩变形很不协调，在其间产生较大的热应力。当机组在升降负荷、制粉系统的切换过程中，会造成温度和压力的波动，尤其在机组启动和停炉过程中，温度和压力的变化更为剧烈，这时金属基体与氧化皮之间就产生较大的热应力，当热应力超过氧化皮的附着力时，氧化皮就被拉裂而剥落。剥落的氧化皮随蒸汽流动。一部分被带入汽轮机，一部分在垂直管屏的U形弯头底部沉积，阻碍蒸汽流动，引起炉管过热爆管。

### 3 氧化皮剥落危害

蒸汽侧脱落的氧化皮屑一部分会落入蒸汽管道底部，一部分会被高速蒸汽流带出过热器、再热器。掉入管子底部的氧化皮逐渐聚集，将管子堵塞，使管内蒸汽流量降低，最终导致管道受热面温度异常上升甚至超温爆管，并且影响管材使用寿命。剥离的氧化皮被带入汽机后，严重腐蚀叶片，造成阀门卡塞，降低效率。如果剥落的氧化皮被蒸汽带入疏水、抽汽系统，造成堵塞，严重威胁到机组的安全运行。如果脱落的氧化皮穿透精处理混床，严重污染水汽品质，最终造成锅炉受热面沉积率上升。

### 4 某电厂氧化皮情况分析

某660MW超超临界机组由哈尔滨锅炉厂制造，采用单炉膛、改进型低NO<sub>x</sub> PM主燃烧器，一次中间再热燃煤锅炉。高温受热面材质采用奥氏体不锈钢。高温过热器入口侧材质型号为SA-213TP347H，

出口处型号为A-213S30432，高温再热器入口侧材质型号为SA-213TP347H，出口处型号为SA-213TP310HCbN。后屏过热器、末级过热器及高温再热器易产生氧化皮，氧化皮剥落后多沉积在底部U型弯头处。

在高温高压下，高温过热器、再热器管壁内表面容易产生水蒸气氧化，温度越高，产生高温氧化越快。SA-213TP304H、SA-213TP347H等不锈钢的设计抗氧化温度 $\leq 700^{\circ}\text{C}$ ，这个只是抗外表烟气的的能力。抗水蒸气氧化能力实际更低。运行温度太高时，就会发生高温氧化。过快产生氧化皮影响这些材料的使用。

高温过热、再热器中SA-213TP347H、A-213S30432及SA-213TP310HCbN管材均为奥氏体不锈钢，其线性膨胀系数( $2.1 \times 10^{-5}$ )与氧化皮的线性膨胀系数( $0.9 \times 10^{-5}$ )相差较大。当锅炉启停过程中，因升温升压速度过快或运行中发生超温，管道内蒸汽介质参数变化较快时，往往会导致氧化皮脱落。尤其在停炉时，由于不锈钢在运行时内壁已有大量的氧化物存在，冷却时不锈钢收缩快，氧化物收缩慢，氧化物存在：挤碎—脱落—沉积的过程。

根据锅炉受热面设计结构、管材分布以及锅炉温度场的分布情况，氧化皮脱落后容易在高温受热面下弯头（底部U型弯头）或节流孔部位产生沉积，造成部分受热面管壁通流部分变小甚至堵塞，从而导致受热面冷却不足而局部超温，进而导致锅炉爆管等氧化皮事故的发生。

见图1~4。

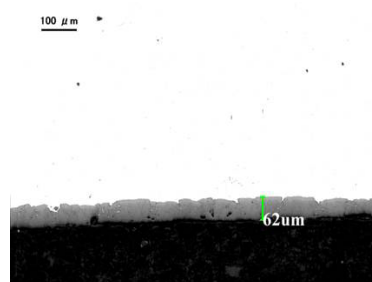


图1 某高再管内氧化皮（50倍）

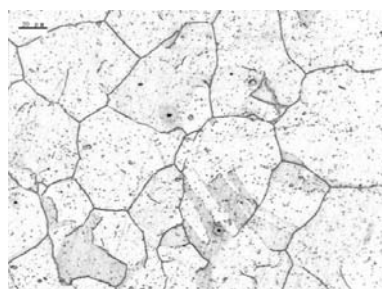


图2 某高再管内氧化皮(100倍)

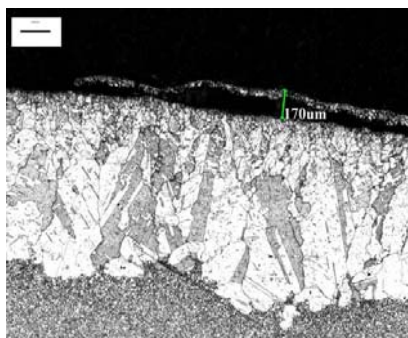


图3 某高过管内氧化皮(50倍)

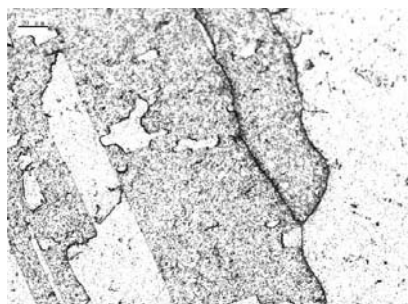


图4 某高过管内氧化皮(100倍)

## 5 氧化皮生成的影响因素

### 5.1 加氧对氧化皮生成的影响

加氧后,蒸汽中的溶解氧含量增加,导致外层氧化皮的二次氧化和氧的扩散速度加快,氧化皮厚度增加,缩短了氧化皮达到临界剥落的时间,同时在停炉过程中,由于冷却应变,过再热氧化器大面积集中脱落。

### 5.2 水质对氧化皮生成的影响

若水质不好,会加快氧化皮的生成及脱落。在运行期间,需监视凝结水中铁含量、蒸汽中铁含量和氢导的变化来加强水质控制。

## 6 氧化皮预防措施

由以上理论与实验分析,氧化皮预防从材质、运行调整、热控调整等方面进行考虑。

(1)从选用材质分析,要考虑钢材的抗水蒸汽氧化性能和氧化物剥落特性,采用耐氧化的合金。

(2)从运行调整分析,首先要加强壁温监视和调整,控制升降负荷速率,防止壁温大幅度变化;运行较长时间的机组要进行化学清洗;在机组启动初期,利用机组本身的旁路系统,建立较大的启动蒸汽流量,对过热器、再热器进行蒸汽吹管,通过监测凝结水中铁含量的变化,来判断是否有氧化皮

脱落;加强水质控制,严格按照机组启动水汽标准和运行水汽期望值控制水汽品质。

(3)从热控调节分析,提高机组自动调节特性,使机组燃烧调整和汽温调整平稳,减少因波动而造成的热冲击;停炉时,对高热负荷区域的测温元件、温度测点机器误差进行检验,确保测点准确可靠。

(4)从机组检修分析,机组大修时可利用快速停炉冷却的方法,使氧化皮尽快脱落,在大修期间进行一次彻底的清除,以尽量减少对汽机的影响;利用停炉机会进行射线检查,确认垂直管屏底部弯头部位氧化层碎片堆积情况并及时进行割管清理;及时分析和探察锅炉受热面腐蚀情况并提出改进建议。

## 7 结论

针对氧化皮问题,一部分要增加壁温点加强监视,同时要增加技术手段来预测和控制氧化皮问题。我厂已增加了锅炉壁温分析系统,通过壁温趋势和统计进行预测。针对氧化皮的高温受热面在线壁温修正技术将越来越受到重视,利用氧化皮厚度分布以及其特性来修正在线壁温,保证过再热管道不超温,减少氧化皮产生。

### 参考文献:

- [1] 于学斌,贺桂林,王海鸥,等.超临界机组加氧处理对氧化皮生成和剥落的影响[J].热力发电,2010,39(7):87-89.
- [2] 黄兴德,周新雅,游喆,等.超(超)临界锅炉高温受热面蒸汽氧化皮的生长与剥落特性[J].动力工程,2009,29(6):602-608.
- [3] 周新雅,黄兴德,严晓东,等.基于氧化皮测量的高温受热面在线壁温监测与修正技术[J].华东电力,2008,36(5):67-71.
- [4] 张波,金用强,王育翔.加氧运行对超临界锅炉再热器TP347H钢管内壁氧化皮增厚速度和剥落的影响[J].锅炉技术,2011,42(6):45-48.

### 作者简介:

李娜(1985-),女,山西长治人,高级工,研究方向为火力发电厂热工控制, E-mail: lina144@163.com。