

## 燃料中的氯對鍋爐腐蝕的影響

魏豐義\* 論述

### 一、前言

燃料的來源一般為煤、石油、廢棄物及一些相關的可燃物，而在此些燃料中，可說均含有一定量的硫，因此除了高溫氧化的問題外，硫化及產生低熔點熔融硫化鹽類造成的侵蝕，即成為被人所重視的問題，甚至在低溫部生成之硫酸露點腐蝕亦成為燃燒系統必須加以考慮的問題。然而於許多的燃料中亦均含有氯，雖然其含量一般均比硫來得低，可是它卻具有很強的侵蝕性，且大部份之金屬氯化物熔點均低，揮發性高，不具保護底材的作用。有關“金屬在含 HCl 氣氛中的高溫腐蝕”已被扼要的介紹<sup>(1)</sup>，然而在實際的使用上，到底有多大的影響，有那些是值得再加以注意，來減低此類的腐蝕是非常重要的。

在使用燃煤鍋爐和廢棄物焚化爐系統中，與氯造成之腐蝕最具相關性。在燃煤鍋爐中，爐壁過熱器，再熱器和鍋爐冷卻部份是存有此問題之重要地方。相同地，在廢棄物焚化爐的爐壁和過熱器也有因廢棄物中含有氯之物質造成此類的腐蝕。兩者的腐蝕機構應是相類似，可一併考慮的。

### 二、本文<sup>(2)</sup>

#### 1. 爐壁的腐蝕

英國電力公司 (British Central Electricity Generating Board) 使用含有氯 (> 0.3%Cl) 的煤為鍋爐燃料，結果量測到以碳鋼製作之爐壁管的腐蝕速率高達 8.89mm/yr (350mil/yr)。此一高腐蝕速率是發生於爐管操作溫度為 370~450°C 的區域，其是處在還原狀態或高熱流之廢氣中，此廢氣含有 HCl 和氧化硫。同一煤礦之氯含量亦會隨年代而變，因此經由一燃同一煤礦之電廠的數年腐蝕數據，CEGB 已經求出煤中

的氯含量和碳鋼製作之爐壁管腐蝕速率的關係。然而從許多鍋爐之腐蝕資料來看，此一關係卻值得懷疑，因為在燃燒低氯的煤，亦會產生高的腐蝕速率。目前在 CEGB 相信對現代的燃煤鍋爐，鍋爐壁的腐蝕和煤的氯含量造成的直接效應是不明確的。

在廢棄物燃燒的鍋爐，碳鋼製作的爐壁管的腐蝕速率可高至 2mm/yr，分析腐蝕地帶發現存有 ZnCl<sub>2</sub> 和 NaCl 的共晶化合物，其熔點在 262°C。實驗室試驗證實此一熔融鹽類會侵蝕碳鋼。因此廢棄物中含有相當量的氯，則會與 Pb、Zn 和 Sn 生成低熔點之化合物，此種腐蝕比在燃煤鍋爐中更為嚴重，且會因不同廢棄物而改變。

在燃煤方面，避免爐壁的腐蝕可經下列幾點來預防：(1)使煤能燒盡，(2)調整燃燒器內之空氣和燃料的最佳混合比，(3)避免火焰直接衝擊爐壁。至於在材料的選用上，可用夾層鋼料 (AISI 304或310覆蓋於碳鋼上) 製管，此種管子在 CEGB 經長時間試驗，可達到可被接受之腐蝕速率 (0.5mm/yr)，雖然其仍會受到晶界硫化之侵蝕。而含 Nb 之 AISI 310 被證實對此一侵蝕有良好的抵抗力。

在廢棄物燃燒的鍋爐爐壁的腐蝕，可使用耐火材料被覆在較低的爐壁上來防止。在材料的選用上，鎳基合金可提供最好的抗蝕能力，利用 Inconel 625 焊於爐壁上已被證實相當的適用，在實驗室的熔融氯化物鹽中，Inconels 600和690，以及 Incoloy 800亦均顯示有良好的抗腐蝕性。

#### 2. 過熱器和再熱器的腐蝕

在燃煤鍋爐的過熱器和再熱器部份，由於煤必須燃燒完全，因此燃灰已被固化，廢氣溫度比爐內低，一般為 900~1150°C，而管子金屬表面溫度為 600~650°C 左右。此一溫度會使鹼性金屬硫酸鹽沈積，當 SO<sub>2</sub> 分壓較高時，在該處即會和

\* 中國鋼鐵公司鋼鐵鋁品研究發展處

這些沈積物作用生成熔融的複合硫化鹽類，其會急速的侵蝕管壁。在 CEGB 的經驗，燃燒高氯煤的鍋爐，對沃斯田系合金之腐蝕速率可高達 0.89mm/yr，而合金之表面溫度約為 630°C。此腐蝕速率隨煤中含氯量呈線性增加之現象。

從燃用高氯煤之鍋爐的過熱器，幾年來之腐蝕速率資料顯示腐蝕速率可以下式表之。

$$\text{腐蝕速率 (nm/hr)} = ALB (\text{wt\%Cl} - a) (T_m - b)^c (T_g - d)^e \quad \dots$$

A、a、b、c、d、e 是實驗求出之常數，L 為管子係數 (1 for non-leading super heater tubes and 2.2 for leading tubes)，B 為合金係數 (1 為 300 系合金)， $T_m$  和  $T_g$  分別為金屬和氣體的溫度。雖然經由此式可看出在實用上，氯含量和腐蝕速率存有一定之關係，但在過熱器管的腐蝕是因生成熔融鹼金屬、鐵的硫酸鹽造成的，而不是直接由氯的作用。這種和氯含量有關似乎起於煤有多量的氯即存有多量的鈉和鉀，後兩者會導致腐蝕速率的提高。

在廢棄物燃燒的鍋爐中，由於對流的流程，使得氣體的溫度低於爐子下部之溫度，但金屬表面之溫度卻會較高。燃燒廢氣含有相當量的 HCl，其在過熱器金屬表面之如此高溫下具有侵蝕性。另外，熔融的硫酸鹽沈積物 (尤其是 Zn 和 K 存在時) 會造成嚴重的腐蝕問題。在美國，早期的幾個焚化爐已有過熱器管子破裂的事例發生，有些僅使用 2000 小時即發生。在大部份的事例中，均無鍋爐用合金之實際腐蝕速率被記錄下來。還好，在 Harrisburg 焚化爐破裂的管子，曾被分析研究，結果發現破鋼之腐蝕速率高達 18.5mm/yr，在此事例中，無需吹走煤灰，因此金屬表面受到氯的侵蝕可說是造成腐蝕的原因，其它破壞則是因金屬和氣氛溫度高所致。

利用腐蝕探針研究運轉中的焚化爐，發現破鋼和一些低合金鋼在氣體溫度超過 816°C，金屬溫度為 427°C 時會導致腐蝕而銹皮分離 (Breakaway Corrosion)。當溫度升至會開始生成揮發性的 FeCl<sub>3</sub> 時，腐蝕速率即急速的增加。不銹鋼和鎳基合金的腐蝕速率約為破鋼的十分之一以下，且不會產生分離腐蝕。在 CEGB，沃斯田系不銹鋼 (AISI 316、321、347) 已經被大量用於製作

燃燒含高氯煤的鍋爐過熱器。若使用 AISI 310 和 50Cr-50Ni，則可能延長過熱器的使用壽命，然而此些合金未能有足夠的高溫潛變強度，因此必須以複合抽伸管使用 (Coextruded tube)。

在避免廢棄物燃燒鍋爐過熱器的腐蝕，可採下列方式，(1) 使用遮蔽管 (Screen tube) 或多重開口的通道 (Multiple open passes)，使過熱器廢氣體入口處的溫度降低，(2) 使用包覆代替吹除煤灰 (Sootblowing)，垂直式的包覆在過熱器上，(3) 採用平行流程 (Parallel flow) 的設計除煤灰 (Sootblowing)，垂直式的包覆在過熱器上，(3) 採用平行流程 (Parallel flow) 的設計，使最冷的蒸氣管會和最熱的廢氣相接觸。從材料的觀點，Incoloy 825 製作的過熱器管有很好的抗蝕能力。

### 3. 較冷部位的腐蝕

此種腐蝕發生於廢氣中之 SO<sub>x</sub> 和 HCl 會凝結的位置，也就是其露點高於金屬表面之溫度時，一般發生的地方為空氣預熱器，靜電集塵器、管線和煙囪等。硫酸的露點較高 (約 110~150°C)，凝結之酸液濃度亦較高 (50~95wt%)；而 HCl 有較低之露點 (27~60°C)，其和在廢氣中之 HCl 及水含量有關，如圖 1 所示。HCl 的露點腐蝕在一些焚化爐和黑液回收鍋爐 (Black liquor recovery boilers)，其集塵器的溫度低的足以使凝結的 HCl 滴下。防止凝結液之腐蝕的方法就是做好熱能分佈設計和勤於管理，避免產生局部較冷區，使得 HCl 無法凝結。

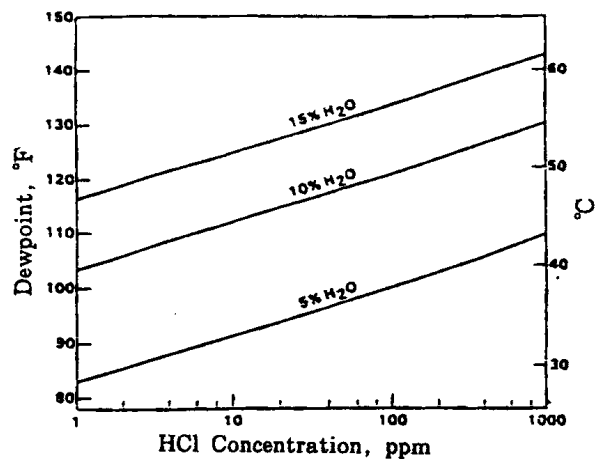


圖 1 露點與氣氛中之 HCl 濃度和含水量之關係<sup>(2)</sup>

表1 合金之化學組成 (wt%)

Alloy	Fe	Ni	Co	Cr	Mo	W	C	Ti	Nb	Al	Si
304不銹鋼	Bal.	10	—	19	—	—	0.08	—	—	—	—
310不銹鋼	Bal.	20	—	25	0.70	—	0.20	—	—	—	1.5
321不銹鋼	Bal.	10	—	18	0.65	—	0.08	—	—	—	1.0
347不銹鋼	8	Bal.	—	16	—	—	0.08 max.	0.3	—	0.35	—
Inconel 600	Bal.	61	—	21	9.0	—	0.1 max.	0.3	3.0	0.2	0.2
Inconel 625	Bal.	33	—	20	0.6	—	0.1 max.	0.3	—	0.7	0.8
Incoloy 800	Bal.	11	—	18	—	—	.08 max.	—	≥10C	—	1.0 max
Incoloy 825	Bal.	36.5	—	22	4.1	—	.05 max.	0.9	0.25	0.38	0.8

表1為文中提到之合金的化學組成。

### 三、結 言

在燃燒系統中，於高溫部主要為氧化、硫化的問題，於中溫部為高溫腐蝕、碳化，低溫部則為露點腐蝕。目前因氧化、硫化和高溫腐蝕已被大量的研究，低溫的硫酸露點腐蝕之研究亦有相當的進展<sup>(3,4)</sup>；但和氯有關腐蝕，因含量較少，生成之氯化物較易揮發，因此較不被考慮，但台灣為海島型氣候，含有較多之NaCl等，因此未來在焚化爐之運轉上，氯造成之各種腐蝕是值得

更加留意的。

#### 參考資料

- (1)張耀南、魏豐義；“金屬在含HCl氣氛中的高溫腐蝕”，材料科學—技術資料，18B，1(1986)80~87。
- (2)H.H.Krause and V.K.Sethi；“Effects of Fuel Chlorine on Corrosion in Boilers”，A DOE Newsletter, February 1, (1990)5~7。
- (3)魏豐義；“硫酸露點腐蝕機構和防止方法”，材料科學—技術資料，15，3(1983)27~33。
- (4)Y.N.Chang and W.R.Horng；“A Study of a Sulfur Dew-Point Corrosion Resistant Low Alloy Steel”，China Technical Report, 3(1989)51~59。

### 錯誤更正

(防蝕工程，第三卷第一期，第60頁，圖1)

圖1

上漆之鋼材的橫截面顯示由於陽極溶解反應產生之破壞形態和程度，1.噴砂或酸洗再上漆，2.先經磷酸鋅皮板膜處理，3.先經磷酸鐵處理者<sup>(1)</sup>。

