

# 锅炉凝水—给水系统中气体腐蚀及防蚀的措施

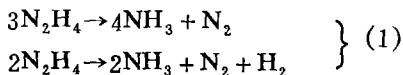
龚三省 (海军工程学院)

〔摘要〕 本文介绍船用锅炉凝水-给水系统中气体(O<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>和NH<sub>3</sub>)引起的腐蚀及防止这种腐蚀的措施,重点介绍用联氨N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>应注意的一些问题。

关键词 锅炉 化学腐蚀 除氧 肼

以往有关船舶锅炉书籍中论述水质处理时往往只涉及水质不佳会引起结垢、锅水携带和腐蚀三大问题。有关腐蚀部分内容却只强调锅内情况,很少从汽水循环系统整体来分析。事实上锅内电化腐蚀的原因,往往和冷凝器、凝水—给水系统的腐蚀是分不开的。这些较普遍的腐蚀现象与水中含有O<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>以及NH<sub>3</sub>等气体有关。本文拟就这些腐蚀作用和防止措施作一介绍。尤其是我国船用锅炉随着蒸汽参数的提高,采用N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>除O<sub>2</sub>的具体方法就更有必要了。

O<sub>2</sub>和CO<sub>2</sub>的来源大都是从汽水循环系统真空部分漏入(如低压汽轮机末端的防漏装置、除气器排气管等),而且CO<sub>2</sub>又和补水中含有Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>等有关,补水本身因和大气接触(补水柜等)也会带来O<sub>2</sub>和CO<sub>2</sub>。近代高压船用锅炉如用联氨N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>除氧,锅中过重的N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>进入过热器被加热达300℃以上会分解产生NH<sub>3</sub>,如

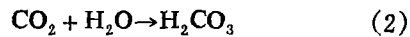


而NH<sub>3</sub>对铜合金的冷凝管起腐蚀作用。

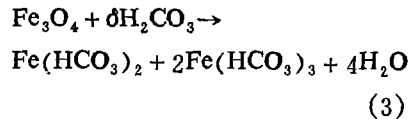
## 一、各种气体的腐蚀反应

### 1. CO<sub>2</sub>的腐蚀

当水中含有CO<sub>2</sub>时形成弱酸



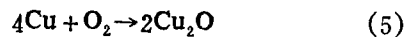
H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶解锅炉和管道金属表面上的磁铁(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)保护层,即



于是暴露出金属表面使它受到H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>的腐蚀



尤其水中有O<sub>2</sub>时,此时冷凝器的铜合金管会受到加速腐蚀作用,因为



而且Cu<sub>2</sub>O还会氧化成



此时H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>要破坏已形成的保护层Cu<sub>2</sub>O,因为

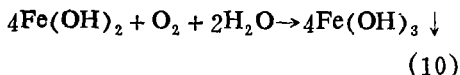
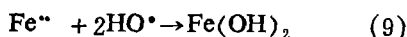


露出铜表面,而O<sub>2</sub>又腐蚀它生成Cu<sub>2</sub>O和CuO见式(5)和(6)。这一循环过程直到锈穿铜合金管壁为止。

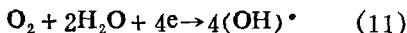
### 2. O<sub>2</sub>的腐蚀<sup>[1]</sup>

众所周知,在电化腐蚀过程中,O<sub>2</sub>不仅使阳极形成的Fe<sup>2+</sup>氧化成Fe<sup>3+</sup>,以致沉淀,而使水中Fe<sup>2+</sup>减少,阳极上的Fe<sup>2+</sup>继续溶于水中,即在阳极上





在阴极上水中 $\text{O}_2$ 又是一种去极剂, 即



这就增强了微电池两极间的电位差, 促使电化腐蚀加速继续进行下去。还有如上所述, 在整个凝水—给水系统中所形成的金属氧化物, 被给水带入锅炉沉淀下来将作为微电池的阴极, 而增加微电池数目, 扩大腐蚀区域。这在某型船上主锅炉(压力为6.37MPa)的过热器发生严重腐蚀时, 我们分析腐蚀区积盐中发现有大量 $\text{Cu}^{2+}$ 和 $\text{Fe}^{2+}$ , 可以证实。苏联Byprac号油轮上曾测定汽力装置中凝水—给水系统各部位的水中含 $\text{Cu}^{2+}$ 和 $\text{Fe}^{2+}$ 离子量得出曲线如图1所示, 含量还是相当多的。近代美英船用锅炉已对给水提出含 $\text{Cu}^{2+}$ 和 $\text{Fe}^{2+}$ 的限制。

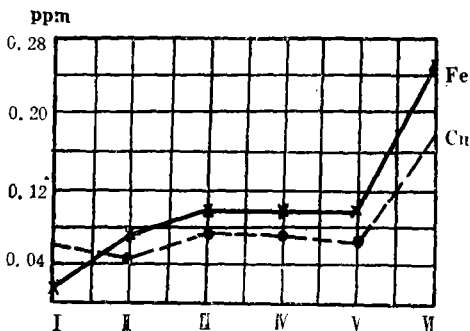


图1 苏联Byprac号油轮上汽力装置各部位的水中含 $\text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{Cu}^{2+}$ 量

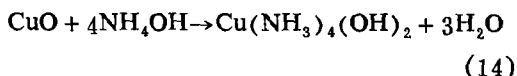
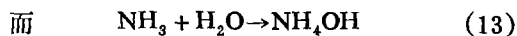
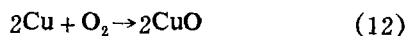
I-造水机; II-补水柜; III-冷凝器; IV-低压预热器; V-除气器; VI-锅炉

氧化腐蚀的特点是腐蚀处成小豆样鼓疱, 其中积聚松软的棕红色的腐蚀产物, 大多数是 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 或 $\text{Cu}_2\text{O}$ 。用钢丝刷刷去后, 即发现在金属表面形成痘痕点蚀状。这在我们所见到的另一型船用主锅炉中(压力为2.74 MPa), 由于没有除氧器, 给水中含 $\text{O}_2$ 显然较多, 以至中修时发现汽筒内水部各设备零件甚至在下降管入口处、筒身水位附近都是点蚀累累。

### 3. $\text{NH}_3$ 的腐蚀

由于用 $\text{N}_2\text{H}_4$ 除氧, 在高温下(300℃)过量的 $\text{N}_2\text{H}_4$ 会分解, 见式(1)。

在凝水中含有 $\text{CO}_2$ 和 $\text{NH}_3$ 时会产生下述反应



所产生的腐蚀具有点蚀性, 而且 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$ 被带入锅炉后形成泥渣, 沉积在受热面上导致受热面过热或腐蚀。

## 二、对各种气体的除气方法

1. 机械式除气法 从整个汽水循环系统来看, 应该认为冷凝器能起到除气作用(通过抽空气的喷射泵)。理论上讲只要能保持凝水温度为冷凝器内压力下的饱和温度, 就可以做到彻底除气。其实不然, 因为

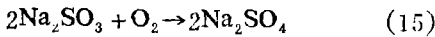
- (1) 凝水在冷凝器中停留时间不长, 可以说未被彻底除气即被凝水泵抽出;
- (2) 抽空泵不可能把凝水析出的气体及时全部抽走;
- (3) 凝水贮于冷凝器底部不是雾化成细滴, 这样让溶气析出的面积较小, 不能彻底除气;
- (4) 凝水存在过冷度, 尤其在低速航行时, 即使在闭式给水系统中, 仍然使给水溶氧大大超出限度。

因此, 还需专门的热力除气设备——除气器。它就是利用辅机乏汽加热给水以驱除给水中所溶的气体。一方面使给水雾化(利用乏汽吹散), 尽量增大给水与乏汽接触面积, 利于迅速析出水中所含气体。而且给水由一组弹簧阀喷出, 调整各弹簧阀的弹簧刚度, 可以在低负荷下只打开少量阀门而保证雾化质量。另一方面除气器必须有足够大的容量, 让给水有充分除气时间。因此, 除气

器与冷凝器在除气作用方面有相似之点。所以，除气器后的水温是否接近除气器中压力下的饱和温度就可以作为间接衡量给水除气是否彻底的标准。除气器中给水经两次雾化后与蒸汽相接触，一般来说能达到要求。但某些除气器中蒸汽阀不用弹簧式而用节流孔板式，则在低速航行时就难于彻底除气。

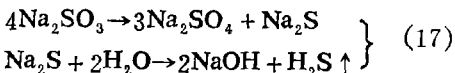
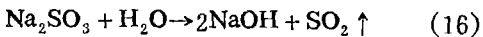
2. 化学除氧法 因为气体腐蚀中O<sub>2</sub>是主要的，所以加入药剂除氧。通常用Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>和N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>除氧，往往用于机械除气之后，作为一种补充除氧手段。

(1) Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>除氧 众所周知，用Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>除氧基于下列反应

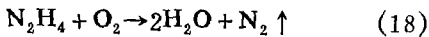


但是用Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>除氧会带来锅水总盐量增加。除去1ppmO<sub>2</sub>会使锅水中总盐量增加5ppm以上，因而会增加汽水共腾的机率。为了降低锅水中溶解的钠盐量只能靠排污，其后果是浪费水和热量以及其它处理锅水所用的药剂

量。在锅炉压力超过4.12MPa时Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>会分解，产生SO<sub>2</sub>，导致锅炉后设备腐蚀，并放出有害气体。



(2) N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>除氧 其反应如下



虽然这一反应最大优点是会使锅水总盐量增加，而且生成的产物对锅炉及设备无害。单纯用N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>在低温下除氧反应较慢(参考图2及3<sup>[2][3]</sup>)。当温度超过300℃时要分解产生NH<sub>3</sub>，造成铜合金的冷凝器管子腐蚀。因此往汽水循环系统中加药点的选择有两种，一是加在高压和低压汽轮机之间的蒸汽管道中，这可减少冷凝器铜合金管的氧腐蚀。此时除气器的除氧作用就不明显了，仅仅起到一个给水预热器作用。另外一种是在加在除气器之后的给水管道上。这样N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>耗

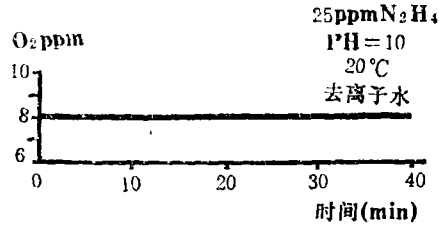


图 2 20℃下N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>除氧曲线

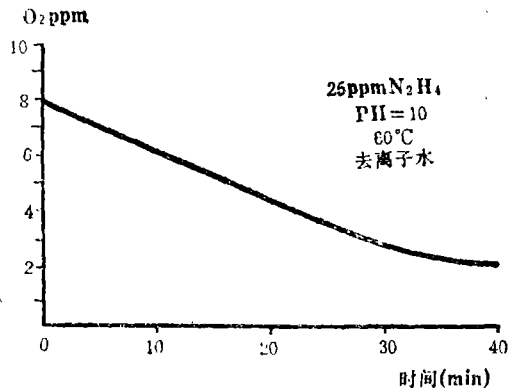
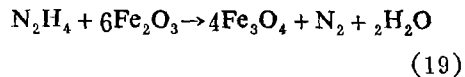


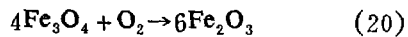
图 3 60℃下N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>除氧曲线

量少，因为N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>只要除去给水中的残氧。有些船上两者都用，正常航行时则N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>加入高、低压汽轮机之间；锚泊或停港时加在除气器之后的给水管道上。

用N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>还有一个较好的作用，它能使锅炉内壁上沉积的Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>反应成Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>，前者松散，后者密实，能起保护膜作用<sup>[1]</sup>。



水中有氧时Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>氧化膜还能吸收O<sub>2</sub>，又成为Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



这样又可消除水中氧量而减少O<sub>2</sub>对锅炉受热面金属的腐蚀。

通常不单用N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>，还要加入胺类，例如环己基、吗啉类以及它们的化合物，用于中和水中的CO<sub>2</sub>，可以认为是一种中和性的胺类。还有一种如十八烷基胺，同样有中和作用，但主要作用还在于使受热面上包住一层憎水性膜，从而防止腐蚀，所谓包膜性胺

类。国外还有商品名 Amerzine 的，系有催化作用的  $N_2H_4$  药品，它与  $O_2$  反应比单纯用  $N_2H_4$  要快，见图4。

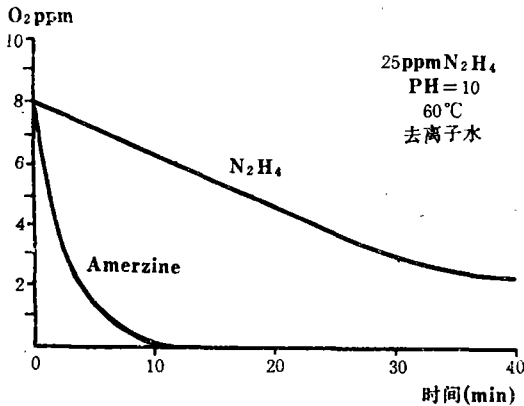


图4 用  $N_2H_4$  和 Amerzine 除氧对比曲线  
所用的药剂稀释成溶液，连续地少量注入汽水循环系统，不宜一次性大量注入，例

如锅水中限制  $N_2H_4$  含量较严，一般在 (0.03 ~ 0.1) ppm 范围内。

随着船舶锅炉的发展，水质处理技术的进展也日新月异，首先化验手段上的改进，逐步利用电测并带自动记录仪表，根据所测指标还可自动加药。在所用药物方面也力求减少在锅水中形成的泥渣。有机类药剂也逐渐被采用。

### 参 考 文 献

- (1) Milton J H, Leach R M. Marine Steam Boilers. 1980
- (2) Smith W A, Kay J P. Introduction to Marine Water Chemistry for steam Generating Systems. 1976
- (3) Smith W A, Bellaf L M. Slow Speed steaming and Marine Water Chemistry. 1977

## Corrosion Caused by Gases in Boiler Condensate— Feedwater System and Anti—Corrosion Measures

Gong Sanxing

( Naval Academy of Engineering, Wuhan )

### Abstract

The author describes the corrosion caused by the various gases ( $O_2$ ,  $CO_2$  and  $NH_3$ ) in a marine boiler condensate-feedwater system and recommends pertinent corrosion-prevention measures with special emphasis on the precautions to be taken during the use of hydrazine.

**Key words:** boiler, hydrazine, deaeration, chemical corrosion