

氨法脱硫装置中的防腐蚀形式技术探讨

武兵 王天堂 潘汉春 钱向东

(上海富晨化工有限公司 上海 200233)

摘要: 本文介绍了氨法脱硫装置 (FGD) 中的腐蚀特点, 以及针对性地对最常见的防腐蚀形式 (VEGF 鳞片材料和整体玻璃钢设备) 的关键技术进行了分别探讨和研究, 重点分析了鳞片材料在氨法脱硫装置中的失效原因和可能, 并据此重点地提出防腐蚀技术建议 (包括防腐蚀结构和方式)。

关键词: 氨法脱硫 FGD 乙烯基鳞片 玻璃钢 防腐蚀

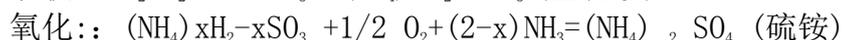
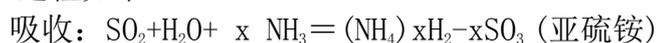
前言

随着经济的发展、社会的进步和人们环保意识的增强, 含硫燃料燃烧所产生的烟气中的二氧化硫是环境治理的重要对象。工业烟气脱除 SO_2 (FGD) 日益受到重视。目前烟气脱硫的工艺有很多, 但由于历史的原因, 目前主流的脱硫技术仍为钙法, 但钙法脱硫的二次污染、运行不经济等问题日益显现出来, 于是, 其中作为国际技术先进的烟气脱硫新型清洁技术 (氨法脱硫技术) 逐渐受到关注。由于氨法烟气脱硫技术具有脱硫效率高、无二次污染、可资源化回收二氧化硫, 能满足循环经济要求等明显优势。近年来氨法烟气脱硫技术在中国得到飞速的发展, 该工艺应用业绩的不断增多, 包括在石化、钢铁、有色等行业中, 国内已成功地在 60MW 机组烟气脱硫工程上使用了氨法, 其各项经济技术指标居脱硫业的领先水平。

氨法脱硫工艺是采用氨作为吸收剂除去烟气中的 SO_2 的工艺, 氨法脱硫工艺具有很多特点, 氨吸收烟气中 SO_2 是气-液或气-气反应, 反应速度快、反应完全、吸收剂利用率高, 可以做到很高的脱硫效率, 相对于钙基脱硫工艺来说系统简单、设备体积小、能耗低。但由于氨是一种良好的碱性吸收剂, 氨的碱性强于钙基吸收剂, 所以在氨法 FGD 工艺中, 设备的防腐蚀特性是相当重要的, 国内已出现众多起由于防腐蚀出问题而最后导致装置效率不高乃至失效的情况, 所以在本文中就对氨法脱硫工艺中的一些腐蚀技术问题进行探讨。

1、氨法脱硫中的腐蚀机理

目前国内外的氨法 FGD 工艺中, 湿式氨法是目前较成熟的、已工业化的氨法脱硫工艺, 湿式氨法工艺过程一般分成三大步骤: 脱硫吸收、中间产品处理、副产品制造。湿法氨法脱硫工艺中是以水溶液中的 SO_2 和 NH_3 的反应为基础的, 烟气经过吸收塔后, 其中的 SO_2 被吸收生成亚硫酸铵与硫酸氢铵, 其中主要的化学反应过程如下:

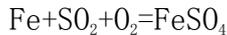
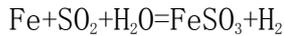


(其中, $x=1.2-1.4$)

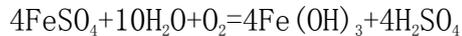
氨水洗涤脱硫工艺设备主要由脱硫洗涤系统、烟气系统、氨贮存系统、硫酸铵生产系统等组成, 核心设备是脱硫洗涤塔。在氨法脱硫工艺中, 含 SO_2 的烟气经过脱硫系统的每个环节均会造成对设备的腐蚀, 但在工艺流程中由于采用氨作为吸收剂, 所以基本不存在钙法工艺中的物理性的磨蚀, 在氨法脱硫工艺中腐蚀的形式从机理上主要分三种, 化学腐蚀、电化学腐蚀和结晶腐蚀。

A、化学腐蚀:

烟气中的腐蚀性介质在一定的温度、湿度下和金属材料发生化学反应生成可溶性盐，使设备逐渐被腐蚀。主要反应方程式为：



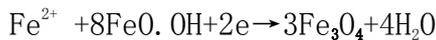
FeSO₄ 水解生成游离的硫酸：



如此循环反复，使腐蚀不断进行下去。

B、电化学腐蚀：

在潮湿的条件下，金属表面直接与烟气介质接触发生化学反应，导致电化学腐蚀，在焊缝处特别容易发生。主要反应为：



C、结晶腐蚀：

在烟气脱硫过程中，由于生成了可溶性的硫酸盐或亚硫酸盐，液相则渗入表面防腐层的毛细孔内，当设备停用时，在自然干燥下生成结晶型盐，产生体积膨胀，使防腐材料自身产生内应力而破坏，特别在干湿交替作用下，腐蚀更加严重。

从宏观上，各种化学介质对防腐材料的腐蚀大致有三种形态和过程：（1）介质首先浸入材料间隙、气孔等缺陷中；（2）进而渗透到层间，引起材料的溶胀；（3）浸蚀材料表面。所以防腐层的防腐失效就是介质浸入、渗透和浸蚀的综合结果。在氨法脱硫工艺中，由于氨分子（包括氨气和铵离子）是属于小分子的腐蚀性介质，所以很容易发生渗透，所以在氨法脱硫工艺中，腐蚀性其实较一般石灰石法湿法脱硫工艺的严重。从目前众多的投入及成功运行案例可以得知，乙烯基树脂鳞片衬里和整体玻璃钢（FRP）是目前两种可靠的防腐形式，下面就就两种应用形式的技术进行探讨。

2、鳞片衬里类材料的防腐分析

乙烯基鳞片材料（VEGF 鳞片胶泥）是以乙烯基树脂为主要材料，并加入 10-40% 不等片径的玻璃鳞片和和其它一些功能性填料混合而成的一种防腐材料，目前在国内外大量的 FGD 装置中得到成功的应用，具有耐腐蚀、抗渗透和耐高温的特点。VEGF 鳞片材料具有以下特点：

- 1、耐腐蚀性能好；
- 2、较低的渗透率；
- 3、VEGF 鳞片胶泥具有较强的粘结强度；
- 4、耐温差（热冲击）性能较好。VEGF 鳞片胶泥涂层的线膨胀为 $11.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ，（与钢铁的线膨胀系数相近），使 VEGF 鳞片胶泥适合于温度交变的重腐蚀环境；
- 5、耐磨性好。涂层硬度较高，另受外机械损伤时的破坏是局部的，其扩散趋势小，易于修复。

但目前在一些氨法脱硫案例中，一些氨法脱硫装置的投运率不高，一个主要的原因是防腐方面出了问题。其中原因是多方面的，有结构设计上的，有材料选择上，也有施工质量上的原因。为了保证系统的有效稳定的运行，防腐材料的选择和施工是关键。

在氨法烟气脱硫系统中，主要是要考虑三个区域内的腐蚀：一是烟气输送系统；二是 SO₂ 的吸收、氧化系统；三是吸收剂储存和供应系统。在上述的三个区域内，每个区域内的腐蚀各有特点，腐蚀性的严重程度有差异，但基本归结下来有以下几中腐蚀原因和形态，并且是这其中的若干种因素的综合作用结果，下面

就上述系统的腐蚀特点进行详细分析，以探究防腐蚀涂层失效的原因：

A、 亚硫酸露点腐蚀：

在装置开停车时，因环境大气湿度影响，装置内残留的气态 SO_2 被钢基体表面凝聚水吸收生成亚硫酸，形成亚硫酸露点腐蚀；

B、 防腐蚀衬层高温热应力失效：

这是在 FGD 系统中普通存在的情况，其原因主要有三：一是环保脱硫装置开停车较频繁，使生成的热应力处于间歇性交变状态中，加速衬层的热应力腐蚀失效；二是鳞片涂层属脆性材料，衬层内热应力的长期存在，特别是在热应力交变期内易导致涂层龟裂、开裂、剥落等物理腐蚀失效；三是衬里材料选择不合理，树脂耐温能力不足，在高温热应力作用下形成热应力开裂。四是在衬层施工中，存在有涂层厚薄不均、界面粘接不良、固化剂分布不均等局部质量缺陷，使环境热应力易于在衬层薄弱处形成应力集中，导致衬层热应力破坏。鉴于上述因素的存在，实际使用中鳞片防腐蚀衬里时常发生龟裂、开裂、剥落等腐蚀失效现象，

C、 防腐蚀衬层高温碳化烧蚀失效：

正常情况下原烟气温度为 $140\text{--}150^\circ\text{C}$ ，此温度不足以使耐高温鳞片衬里高温碳化烧蚀，但当锅炉的蒸汽预热器、省煤器、空气预热器等设备运作不正常时，原烟气温度将达 160°C 以上，此温度将导致大多数耐高温鳞片衬里材料由表及里缓慢高温碳化，此类衬里材料碳化并不严重影响衬里的完整性及耐蚀性，但衬里一旦因热应力作用形成开裂，则裂纹的发展加快，介质沿裂纹渗透速度加快，导致衬里局部整块剥离。当温度超过 180°C 时，长期高温作用会导致大多数耐高温鳞片衬里由表及里烧蚀烟化，此种情形将导致衬里严重失强减薄，其腐蚀破坏是致命的。

D、 衬里震颤疲劳破坏：

衬层在下述条件下易产生震颤疲劳破坏：一是烟道结构设计强度、刚性不足，特别是烟道布置受环境所限弯道、过流截面变化较大时，高速流动的烟气在烟道中过流时因弯道及过流截面变化的影响，产生较大的压力变化，形成不稳定流动，导致烟道结构震颤，使本来就高温失强的衬里形成疲劳腐蚀开裂，严重时形成大面积剥落。二是在烟道结构强度设计时，出于结构补强需要，采用细杆内支承补强，当高速流动的烟气在烟道中过流时，因烟气冲击压力作用引发支承细杆抖动变形，导致支承杆与烟道壁焊接区衬层开裂。由于烟气引发的结构震颤是通过衬层传导给金属基体的，而衬层与基体是通过界面底漆粘接连接的，故此类破坏往往发生的界面底漆粘接层，其对衬层的破坏是非常致命的。

E、 结晶腐蚀：

在如采用混凝土为基础部位，易受硫酸铵晶体腐蚀，如装置在进行停机检修或事故停机时，硫酸铵就容易吸收水分，形成水合结晶物从而发生体积膨胀，最后导致基础受损。

从上述的腐蚀形态中可以清晰地看出，为了提高鳞片涂层的质量和装置的可靠性，材料的性能选择和要求甚为重要，作为一个专业材料生产厂家和多年的工程应用经验累积的服务商，我们提出以下几点供有关方面参考：

- A、 提高涂层的抗渗性：**这是鳞片材料在氨法脱硫系统中的应用成功与否的关键，鳞片涂层作为防腐蚀层在正常的施工前提下，材料的本身的抗渗透性能尤为重要和关键。为了保证和提高 VEGF 材料的抗渗透性，我们要求对原材料（鳞片）进行表面处理，因为表面处理的是否良好会影响界面的结合性能，若没有对鳞片表面进行藕连处理，腐蚀性的小分子就

相对容易通过界面渗透到衬里，直至最后到达基础表面。所以为了确保鳞片衬里的最后防腐蚀特性，在合成过程中，应该要求对鳞片进行良好的表面处理，同时应采用真空搅拌工艺。另外要注意，一是要选择质量可靠的吹制法制作的鳞片作为原材料；同时调整面涂的配方以提高面涂的抗渗透性，并在实际施工中可进行 2 道面涂施工以提高涂层的抗渗性。

- B、提高 VEGF 材料的耐温特性：如上文所述在氨法 FGD 装置中对高温段材料的耐温特性是相当高的，这一点可能与国外的成熟 FGD 工艺或装置中有一点不同。目前一些厂家生产的鳞片材料的耐高温特性方面有所欠缺，故极易造成鳞片衬里在高温条件或者是温度冲击下，发生开裂、脱层的现象。VEGF 材料的耐温特性包括两个方面，一是材料的耐高温特性，二是材料的耐温度交变或冲击特性。

为了提高 VEGF 材料的耐温特性，我们一是选择耐高温性更好的乙烯基树脂作为基体树脂；同时提高 VEGF 材料（底涂料）的粘接特性，我们建议底涂材料与钢结构基础的粘接力能够至少达到 10MPa 以上。VEGF 鳞片底涂应该采用一些高粘接特性的特种底涂，虽然也是以乙烯基树脂为主要原料，但是这些底涂是经过特殊处理的，这样在正确的施工作业下，涂层的耐温可达到 180℃。在施工现场，我们建议采用现场拉开测试法以评估底涂材料的粘接特性，这种方法是方便可行，比一些实验室表征方案更加切实可行和符合工程实际需要。可采用符合 ASTM D4541 “便携式附着力测定仪测试涂层附着力方法（拉开法）”的美国产“液压式粘合度测试仪 HATE”，该仪器是一种手动式、粘接头可复用的现场涂层附着力检测仪。它适用于钢材、混凝土等不同基材，拉力范围是 1~18Mpa。

- C、为了适应在混凝土基础上的防腐蚀需要和作业要求，我司要求对混凝土基础上先进行封闭底涂层作业工序，封闭底涂经过特殊助剂改性及纳米级填料的添加，具有极低的表面张力，从而极大的提高了封闭底涂的渗透和扩散性能，使得这种封闭底涂比普通的底涂的渗透能力提高了 3~6 倍，达到理想的增强基体、封闭气孔的效果，在较为致密的耐酸砖基础上做过的试验表明：在新制做的耐酸砖上涂布 3 道的封闭底涂可以保证 15mm 以上的渗透距离。封闭底涂在混凝土基础涂布后，形成了性能改善的复合材料结构，由于也采用乙烯基树脂作为基材，保证了封闭底涂与上层的 VEGF 涂层具有良好的粘接特性。

只有在正确的和规范的施工前提下，相信在氨法脱硫装置中，VEGF 材料是不失为一种良好的防腐蚀材料，目前在国内的几十个的氨法 FGD 装置中得到成功应用，没有发现大面积防腐蚀失效的回馈。

3、玻璃钢（FRP）在氨法脱硫装置中的应用

玻璃钢是发展较早的一种复合材料，具有十分显著的性能特点。与金属材料或其它无机材料相比，它重量轻、比强度高、电绝缘、耐瞬时超高温、传热慢、隔音、防水、易着色、能透过电磁波，是一种兼具功能和结构特性的新型材料。玻璃钢具有以下性能特点：

1、优异的耐腐蚀性能

玻璃钢的耐腐蚀性，主要取决于树脂。随着合成技术的不断进步，树脂的性能也在不断提高，尤其在二十世纪六十年代乙烯基酯树脂的诞生，进一步提高

了玻璃钢的耐腐蚀性能、物理性能以及耐热性。事实上，用乙烯基酯树脂做成的玻璃钢成功地用在比湿法脱硫系统环境更苛刻的环境，已经有很长的历史。

2、耐热性能

在氨法脱硫工艺中，高温是必须考虑的一个问题，因为混合气体在进口的温度经常会超过 180℃，系统中的部件又要承受临时的高温急冷，潜在的热破坏和产生的高腐蚀性副产品导致人们选用象高镍合金 C-276 这样昂贵的结构材料以满足使用寿命要求。

用乙烯基酯树脂做成的玻璃钢已成功地替换了因热应力和机械应力产生裂缝的湿法脱硫系统的烟囱衬里。乙烯基酯树脂玻璃钢做成的脱硫塔，可用于更高的温度，寿命更长，也更可靠。

玻璃钢的长期使用温度取决于树脂基体的玻璃化转变温度 (T_g) 和热变形温度 (HDT)。双酚 A 环氧乙烯基酯树脂的 HDT 高于 105℃，酚醛改性环氧乙烯基酯树脂的 HDT 高于 145℃。上海富晨化工有限公司开发并已生产出可以用于使用温度为 220℃ 的 FGD 洗涤塔。

3、耐磨蚀性能

在腐蚀环境中玻璃钢的耐磨性能优于钢材，为提高玻璃钢的耐磨性，可以在树脂基体中加入适当的填料。目前在吸收塔内侧、排渣管和喷淋系统中，包括在石灰石法中的输送石灰浆液的管道均可采用玻璃钢，由于在树脂中加入填料，有较好的耐磨性能，

4、玻璃钢的价格优势

国外的研究资料表明，根据设备的尺寸和类型、玻璃钢的造价约是高镍合金造价的 1/3。直径 4 米的玻璃钢吸收塔造价仅是用高镍合金包覆吸收塔的一半。

由于玻璃钢的综合性能，所以许多湿法脱硫系统装置使用玻璃钢已取得了很好的效果，玻璃钢已在湿法脱硫系统的以下方面获得了成功应用：①吸收塔塔体，②石灰溶解槽，③集液器、除雾器，④浆液输送管路，⑤烟道，⑥烟囱。表 4.1 中列出了几种常见部位的玻璃钢树脂选择指南。

表 4.1 氨法 FGD 工艺中玻璃钢树脂选择表

部位	推荐树脂	备注
吸收塔塔体	FUCHEM854、FUCHEM898	分不同部位
石灰溶解槽	FUCHEM854	
集液器、喷淋管等	FUCHEM854	
浆液输送管路	FUCHEM854	
烟囱	FUCHEM890、FUCHEM892	是否有阻燃要求
烟道	FUCHEM854、FUCHEM898	

目前在国内的实际运用经验中，烟囱与玻璃钢整体吸收塔是玻璃钢的应用重点。按照一些工程中脱硫塔的工况条件的要求，对于玻璃钢塔体的树脂基体材料要求：①能够承受酸、碱交替腐蚀；②同时在烟气进口及距塔底 8 米高度以下满足在干态下耐温达到 200℃，湿态下耐温达到 150℃；③8 米高度至 15 米采用满足在干态下耐温达到 180℃，湿态下耐温达到 130℃；④15 米高度以上采用满足在干态下耐温达到 130℃，湿态下耐温达到 100℃。因此在脱硫塔 8 米高度以下内衬树脂可选用脱硫专用耐高温树脂 (如 FUCHEM898)，8 米高度以上内衬树脂可选用耐酸碱交替腐蚀的乙烯基树脂 (如 FUCHEM854)，塔体整体结构树脂采用耐温、耐候性乙烯基树脂 (如 FUCHEM854)。对于玻璃钢脱硫塔的纤维增强材料，建议

全部采用无碱纤维，内表面采用聚酯毡，以提高塔体的耐腐蚀性能。

同时在制作过程，宜采用现场整体缠绕工艺，在整个吸收塔的玻璃钢层次结构示意图如下：内衬层（含内表层、防渗层）→结构层→外保护层

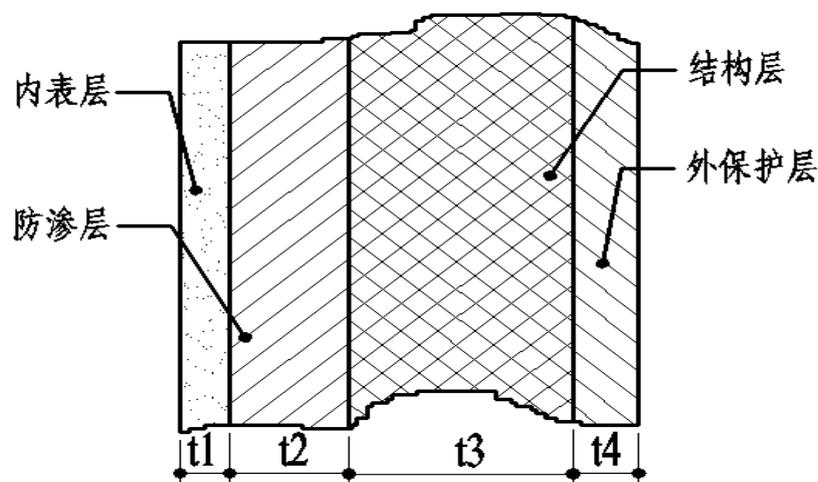


图 4.1 氨法工艺中 FRP 的结构图

4、综述

无论采用 VEGF 鳞片材料还是整体玻璃钢（FRP）方式，在氨法中有大量的防腐蚀成功应用案。包括大唐克什克腾煤制气项目（采用碳钢内衬 VEGF 鳞片材料）、兖矿集团整体 FRP 脱硫装置等在内超过 40 个成功应用案例。在近十年的应用实践中发现，装置的防腐蚀是一个重要的环节。只要根据具体的工况选择合适的材料，并在施工过程中进行全过程的控制便可达到优良的防腐蚀效果，从而推动国内氨法脱硫装置能成功高效的运行，为中国的环保作出应用的贡献。

The discussion of anti-corrosion technology in Ammonia FGD device

Wu Bing Wang Tiantang Pan Hanchun Qian Xiangdong
(Shanghai Fuchen Chemicals Co., LTD Shanghai 200233)

Abstract: This paper introduces the ammonia desulphurization device common anticorrosion forms, introduces the advantage of VEGF flake material and FRP equipment. The purpose is recommending users to choose suitable anti-corrosion structure according to their own situation.

Keywords: Ammonia desulphurization FGD fiber reinforced plastics
Vinyl resin Glass flake Anti corrosion

参考文献:

- [1] 乔光辉, 魏荭. 玻璃钢在烟气脱硫装置中的应用研究. 纤维复合材料. 2001, 18(1): 33-35.
- [2] 乔光辉, 李卫军, 孔庆宝. 玻璃钢湿法烟气脱硫装置的应用潜力的分析. 电力环境保护. 2001, 17(1): 30-32.
- [3] 国家电力公司电力环境保护研究所编制. 连云港连众玻璃钢集团有限公司承担的国家“双高一优”重点技改项目“玻璃钢烟气脱硫装置生产线技术改造项目”可行性研究报告. 2000年9月.
- [4] 王天堂, 陆士平等. 酚醛环氧乙烯基酯树脂的性能及在耐高温强腐蚀场合中的应用, 全面腐蚀控制, 2001年05期(4).
- [5] 王天堂, 陆士平等. VEGF 鳞片胶泥在烟气脱硫装置中的应用, 中国环保产业, 2002年Z1期.