

## 面向垃圾焚烧炉应用的抗高温氯腐蚀涂层技术

叶林<sup>1</sup>, 阮新宇<sup>2</sup>, 胡海城<sup>3</sup>, 陆海峰<sup>1</sup>, 尹嵩<sup>1</sup>, 覃恩伟<sup>1</sup>, 吴树辉<sup>1</sup>

(1. 苏州热工研究院有限公司, 苏州 215004;  
2. 常熟浦发第二热电源有限公司, 常熟 215513;  
3. 上海黎明资源再利用有限公司, 上海 201209)

**摘要:** 焚烧是市政垃圾最为有效的处置方式。然而, 垃圾焚烧气氛产生的腐蚀及磨损对锅炉安全运行存在极大的风险。采用功能涂层技术隔绝锅炉管与腐蚀气氛, 从而实现对管壁的保护, 是可行方案。本文对比了熔覆、耐火材料及热喷涂等防护方案, 最终采用电弧喷涂制备耐氯腐蚀涂层, 通过分析涂层的基本性能、锅炉内现场施工及实际焚烧环境运行等多方面, 验证了采用电弧喷涂对垃圾焚烧炉管防护的可行性。

**关键词:** 电弧喷涂; 垃圾焚烧; 腐蚀; 应用

中图分类号: TG174.4 文献标识码: A 文章编号: 1674-7127(2020)03-0011-08

DOI 10.3969/j.issn.1674-7127.2020.01.011

## The Coating Technology for Anti-chlorine Corrosion Applications in Waste Incineration Boiler

Lin Ye<sup>1</sup>, Xinyu Ruan<sup>2</sup>, Haicheng Hu<sup>3</sup>, Haifeng Lu<sup>1</sup>, Song Yin<sup>1</sup>, Enwei Qin<sup>1</sup>, Shuhui Wu<sup>1</sup>

(1. Suzhou Nuclear Power Research Institute Co. Ltd., Suzhou, 215004;  
2. Changshu Pufa No.2 Thermal Power Co., Ltd., Changshu, 215513;  
3. Shanghai Liming Resource Reuse Co., Ltd., Shanghai 201209)

**Abstract:** Incineration is the most effective way to dispose municipal solid wastes. However, the corrosive atmosphere and abrasion during incineration pose highly risks for boiler operation safety. In this work, different coating technologies of cladding, refractory shielding and thermal spraying were comparatively discussed. We have thus proved that it is practical to employ thermal spraying technology to protect boiler tubes and thus extend the boiler service life. The mechanical properties and corrosive resistance have been investigated. The coating preparation was carried out in-site in the boiler chamber. The coating service behavior under the real incineration atmosphere was also monitored.

**Key words:** Arc spraying; Waste incineration; Corrosion; Application

### 0 引言

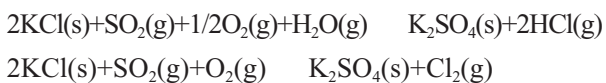
焚烧方式是市政垃圾无害化、资源化、减容的最为有效方式。然而, 由于垃圾燃料中含有大

量的氯、碱金属、重金属等元素, 燃烧时会产生  $\text{Cl}_2$ 、 $\text{HCl}$  等腐蚀性气体以及含 Cl 类和含 S 类的碱性 / 重金属熔融盐, 这些物质可以在自催化的作用下对管道进行强烈腐蚀<sup>[1,2]</sup>, 导致锅炉管壁厚

度减薄甚至产生严重的爆管后果。

锅炉运行的高温环境下，氯气氛导致的腐蚀称为“活性腐蚀”，其腐蚀机理可通过如下过程理解<sup>[3-5]</sup>。Cl 可以 Cl<sub>2</sub> 或 HCl 形式存在，与基体或氧化膜 Fe 元素反应生成 FeCl<sub>2</sub>。由于低氧分压，FeCl<sub>2</sub> 以气态形式存在，并往外扩散至外表面，在高氧分压环境下，被氧化为 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，并重新生成 Cl<sub>2</sub>。以上过程完成一个循环，Cl<sub>2</sub> 通过以上过程重复。当氧化膜为 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 时，以上过程类似，但反应速率慢。由于氯及氯化物的循环扩散，导致原本致密的 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 氧化膜变得疏松，从而失去保护基体的作用。

垃圾焚烧环境存在碱性盐、重金属盐成分。混合盐导致其熔点显著降低至 200~400 温度区间。通过如下反应置换出 Cl<sub>2</sub>，后续高温熔融盐与上述氯腐蚀机理类似<sup>[6,7]</sup>。



垃圾焚烧炉中可能存在石英砂等硬质颗粒，

高速撞击锅炉受热面管壁，即发生冲刷磨损，从而导致管壁减薄<sup>[8-10]</sup>。尤其在腐蚀严重环境中，腐蚀产物在锅炉管外壁附着力差，更容易被硬质颗粒高速冲刷而产生块体剥落。剥落后新鲜表面进一步被腐蚀，从而产生腐蚀 - 磨损 - 腐蚀的循环复合作用而加速管壁减薄。

### 1 锅炉管防护技术

#### 1.1 堆焊

堆焊属于表面涂敷技术的一种，是利用焊接的方法将填充金属熔覆在金属基材表面，以获得满足特定性能和尺寸要求的工艺。在电厂锅炉中这项工艺也可用于磨损、腐蚀后管道尺寸的修复及性能改善。然而，堆焊过程中需要大量的热输入，对管材基体产生显著热影响，导致管道发生显著变形，并且易产生裂纹。因此，堆焊工艺难以在电厂现场大面积使用。图 1a 所示为采用手工形式在炉管排面进行堆焊照片，以及所形成的堆焊层表面（图 1b）和横截面（图 1c）形态<sup>[11]</sup>。

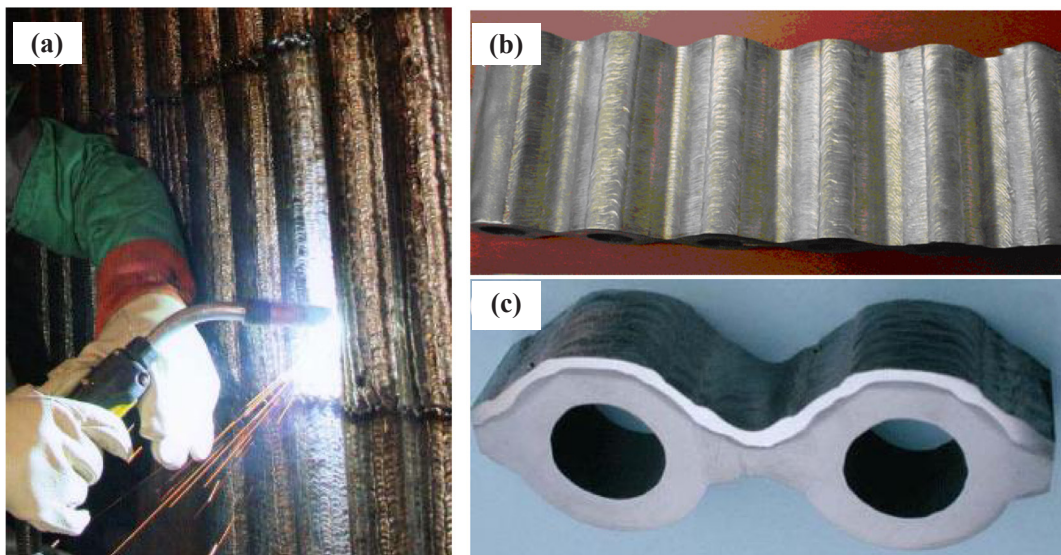


图 1 手动堆焊工艺在电厂锅炉水冷壁管中的应用：(a) 堆焊 Inconel 622 后的水冷壁管；(b) 平面；(c) 横截面<sup>[11]</sup>

Fig.1 The application of manual welding cladding in boiler water tubes:

(a) Inconel 622 welding clad on water-wall tubes, (b) the plane, (c) transverse views

#### 1.2 激光熔覆

近年来随着技术飞速发展，开发出用激光作为热源的堆焊技术即激光熔覆。相对传统堆焊，激光作为热源，其能量密度高，与基体材料作用

时间短，使得其在稀释率、对基材热影响、自动化程度方面都有显著改善。

图 2a 所示为典型的激光熔覆过程照片，图 2b 为工艺示意图<sup>[12]</sup>。由于送粉特性，熔覆头基本

上只能呈垂直方向。熔覆过程中,通过多路惰性气体对熔池进行保护,熔覆头与基材以一定速度相对运动,从而形成覆层。图 2c 所示为典型的激光熔覆层横截面金相照片,基材为 45 钢,覆层材

料为 316L。多道次以 45% 搭接率形成单层覆层,其厚度约 800 $\mu\text{m}$ ,覆层与基材之前形成冶金结合,无明显界面,热影响区深度约 1mm。覆层内部无孔洞、微观裂纹等缺陷。

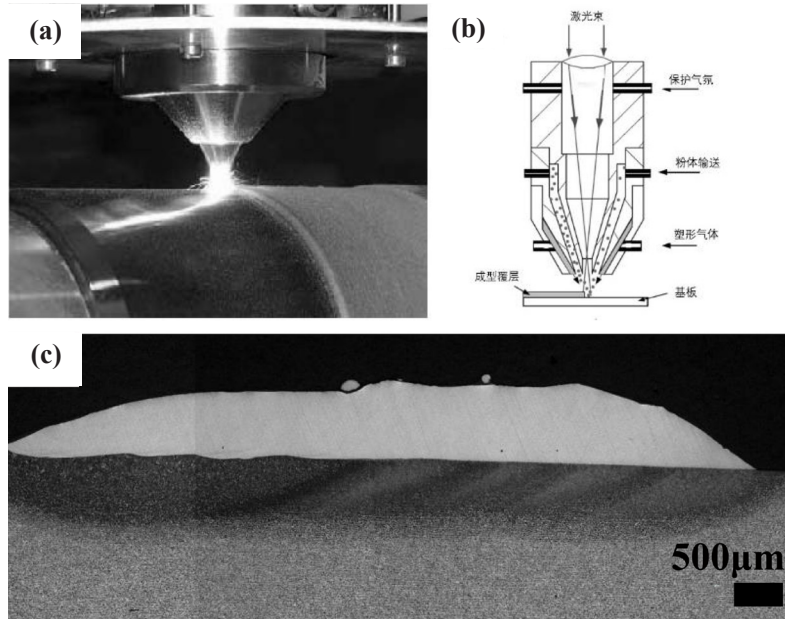


图 2 (a) 激光熔覆过程照片; (b) 工艺示意图<sup>[12]</sup>; (c) 熔覆层横截面金相形貌

Fig.2 (a) The laser cladding process, (b) schematic illustration of the processing, (c) the transverse morphology of the clad

### 1.3 耐火材料防护

采用浇注料等耐火材料屏蔽,可以在一定程度上将管材基体与焚烧腐蚀环境隔绝。然而,浇注料自身含有大量孔洞、界面,其孔隙率可高达 15~20%,这些都是氯及氯化物的快速扩散通道。宏观上看,锅炉管似乎与腐蚀环境被耐火材料隔绝。但从微观上看,氯通过耐火材料孔隙扩散至锅炉管表面,其表层也很可能被氯气腐蚀。此外,涂覆浇注料显著影响换热,从而影响锅炉运行的热效率。

### 1.4 热喷涂工艺

热喷涂是采用一定的热源,将金属、陶瓷或其复合物加热至熔融或半熔融状态,通过高压气体的作用,将熔滴高速撞击构件表面,从而形成具有耐磨、防腐等性能的功能涂层。具体到锅炉管受热面,要求易于炉膛内现场施工,涂层材料性价高,涂层质量稳定。电弧喷涂满足这些需求,

是最为合适的工艺<sup>[13,14]</sup>。

电弧喷涂原理示意图如图 3a 所示<sup>[15]</sup>。通过送丝机构,两根分别连接直流正负电极的金属丝产生电弧并熔化,在高压空气作用下雾化成熔滴,高速飞行撞击基体表面而形成涂层<sup>[16,17]</sup>。传统电弧喷涂中,熔滴飞行速率约 100m/s,较低的速率导致涂层孔隙率相对较高,在 5~10% 量级。显然,如此高体积分数的孔隙率显著影响涂层的抗腐蚀性能<sup>[18,19]</sup>。通过开发高速电弧喷枪,使得熔滴飞行速率提高了 50%,从而将涂层孔隙率降低至 2~3% 量级<sup>[20-22]</sup>,图 3b 中为采用该喷枪制备的超致密涂层截面形貌图。

针对垃圾焚烧锅炉水冷壁管腐蚀防护,高速电弧喷涂与激光熔覆进行对比,如表 1 所示。可见,在现场实施可行性、经济性、大面积施工方面,相对于激光熔覆工艺,电弧喷涂具有明显优势,适合在锅炉管应用环境。

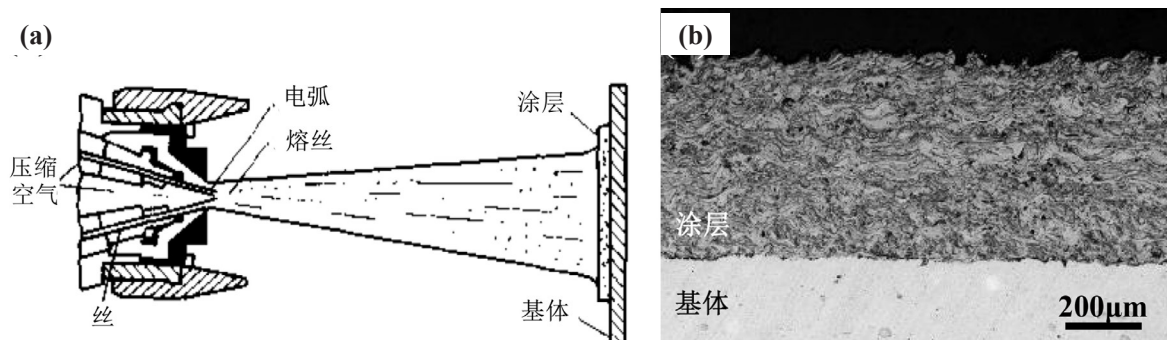


图 3 (a) 电弧喷涂工艺示意图<sup>[15]</sup>; (b) 其典型的涂层形貌

Fig.3 (a) The schematic illustration of arc spraying, (b) typical transverse microstructure

表 1 锅炉管应用环境下电弧喷涂与激光熔覆工艺特征对比

Table 1 The comparison between arc spraying and laser cladding in boiler tube application

	激光熔覆	电弧喷涂
设备投资	高 (~200 万)	低 (~20 万)
现场实施可行性	低	高
对基材热影响	高	无
性价比	低	高
涂层结合强度	高 (~300 MPa)	低 (~30 MPa)
涂层厚度	高 (1~5 mm)	中 (0.1-1mm)
涂层致密性	高 (>99%)	中 (95~97%)

## 2 电弧喷涂在垃圾焚烧锅炉的现场应用

### 2.1 喷涂材料设计

针对抗高温氯腐蚀性能要求，目前研究的主要的材料体系是高 Cr 含量的 FeCr 系和 NiCr 系合金，常见材料有 45CT，ERNiCrMo-13，FeCrBSi，Inconel 625，NiCrBSi 等，这些材料在抗碱抗氯腐蚀方面较其他材料有很大优势<sup>[23, 24]</sup>。例如 TAFE 和 Kanthal 公司联合开发的 45CT 实芯丝材，其热膨胀系数与常用的碳钢管材相差不大，在应用中可以大大降低涂层脱落的可能性。另外其涂层还有脆性低、结合强度高等特点，从试验阶段到实际工程应用都表现出了优异的抗腐蚀性能。

NiCr 系涂层比 Fe 基涂层具有更好的抗碱抗氯腐蚀性，这是因为当氯元素以各种形式对涂层进

行腐蚀时，形成的镍和铬的氯化物比 Fe 的氯化物具有更低的挥发性，故可以减少 Cl 循环中 Cl 元素的循环量，一定程度上减缓了腐蚀。虽然 Fe 基涂层在此方面存在一定不足，但在 600℃、存在 HCl 的环境中，含有一定 Si 元素的 Fe 基涂层则表现出较好的耐蚀性，这是由于在孔隙和微裂纹处生成的 SiO<sub>2</sub> 沉淀对涂层起到了封孔的作用。

针对垃圾焚烧腐蚀气氛及可能的硬质颗粒/吹灰磨损，涂层材料以 NiCr 基，辅以 W、Mo 等元素提升涂层硬度和高温性能，使其兼具优异的耐腐蚀和抗磨损的综合性能。

### 2.2 涂层制备及性能检测方法

电弧喷涂喷涂电源为上海世业 ZPG 系统，喷枪为自行设计的高速电弧喷枪。喷涂电压为 40V，喷枪距离样品 190±10mm，雾化空气压力为 0.7MPa。典型喷涂电流分别为 200±16A。喷涂前

对基材进行喷砂处理，石英砂粒直径在 0.5~3mm 范围，喷砂压力为 0.5MPa。

采用奥林巴斯 PMG3 型光学显微镜观察涂层横截面微观形貌，采用附带着 EDAX GENESIS 2000 X-Ray 能谱仪的 TESCAN VEGA TS5136XM 扫描电子显微镜观察涂层腐蚀后的组织结构并进行化学成分分析。

涂层横截面硬度采用维氏显微硬度测试，所用载荷为 2.94N。采用 Zahner IM6 电化学工作站，在室温用 3.5%NaCl 电解液，通过动极化曲线评估涂层的电化学腐蚀性能。

### 2.3 涂层微观结构

电弧喷涂制备的 C276(NiCrMoW) 涂层组织形貌如图 4 所示。从宏观上看(图 4a)，涂层致密，组织均匀，与基体结合良好，无明显夹杂砂粒和缝隙；涂层厚度均匀，约  $485\pm 18\mu\text{m}$ 。从高倍看(图 4b)，涂层由细密叠片堆叠成型，叠层厚度细至微米量级，如图中箭头所示。经过统计测算，该涂层孔隙率低至  $3.35\pm 0.39\%$ 。本文采用改进电弧喷枪，产生相对传统电弧喷涂更高速度熔滴飞行速度，在与基体产生撞击进而成型，从而获得极低孔隙率的涂层和精细的叠片结构。

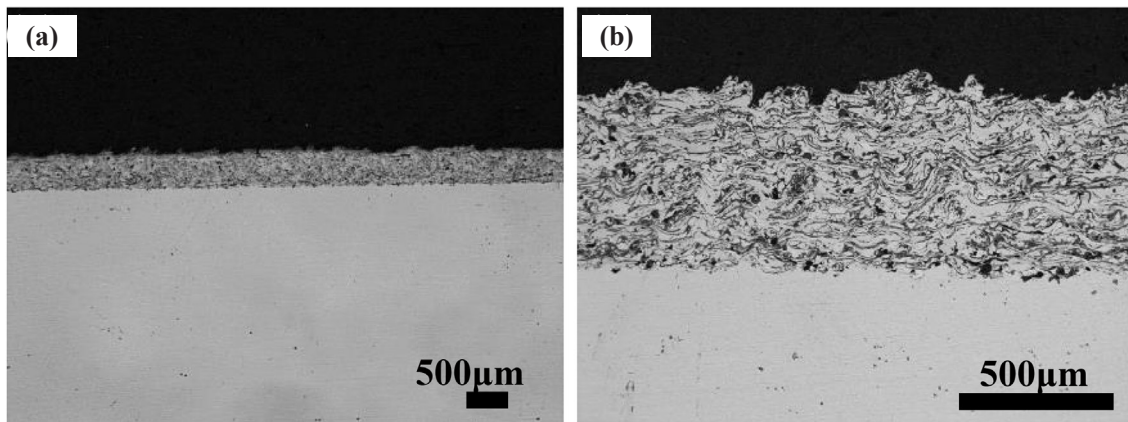


图 4 电弧喷涂制备的 C276 涂层横截面金相形貌：(a) 低倍；(b) 高倍

Fig.4 The microstructure of the as-sprayed C276 coating by arc spraying: (a) low magnification, (b) high magnification

### 2.4 涂层基本力学性能

电弧制备的 C276 涂层，三个试样拉伸测试结果均显示断裂位于涂层与基体结合面，结合强度平均值为  $31.6\pm 3.6\text{MPa}$ ，该涂层结合强度略高于典型的电弧喷涂涂层结合强度 (20~25MPa)。涂层横截面硬度值为  $4.67\pm 0.31\text{GPa}$ ，是 20G 锅炉钢管典型硬度值 (0.8GPa) 的 5 倍。高硬度和高韧性结合意味着相对 20G，该涂层具有优异的耐磨性能。

### 2.5 涂层电化学分析

图 5 所示为 C276 电弧涂层与 20G 钢动极化曲线对比。对曲线进行 Tafel 拟合后得到自腐蚀电位与自腐蚀电流，结果总结在表 2 中。结果显示，涂层自腐蚀电位高于 20G，而自腐蚀电流密度比后者低一个数量级。这意味着，在氯离子等熔融

盐腐蚀环境中，高腐蚀电位的 C276 比 20G 更耐电化学腐蚀，同时，其腐蚀速率也远低于后者。

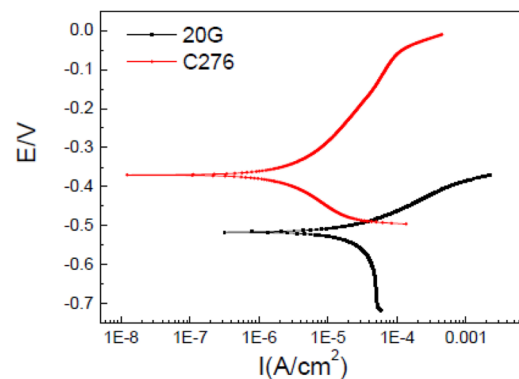


图 5 C276 电弧涂层与 20G 钢动极化曲线对比

Fig.5 The potentiodynamic polarization curves of C276 coating and 20G steel

表 2 C276 涂层与 20G 自腐蚀电位与自腐蚀电流对比  
Table 2 The summary of corrosion potential and current density for C276 coating and 20G steel

样品	自腐蚀电位 /V	腐蚀电流密度 /A·cm <sup>-2</sup>
20G	-0.517	1.917 × 10 <sup>-5</sup>
C276	-0.378	1.812 × 10 <sup>-6</sup>

### 2.6 涂层炉内腐蚀行为

目前已分别完成对常熟浦发、上海黎明等电厂浦发电厂十余台次锅炉管受热面电弧喷涂施工，以 2# 炉为例阐述锅炉现场施工情况。锅炉现场喷涂基本工序为：喷砂除锈 表面清理 电弧喷涂 测厚 封孔。封孔剂为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷粉末与水玻璃混合液。其中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末粒径为 48μm( 300 目 )，比重为 12±2%。

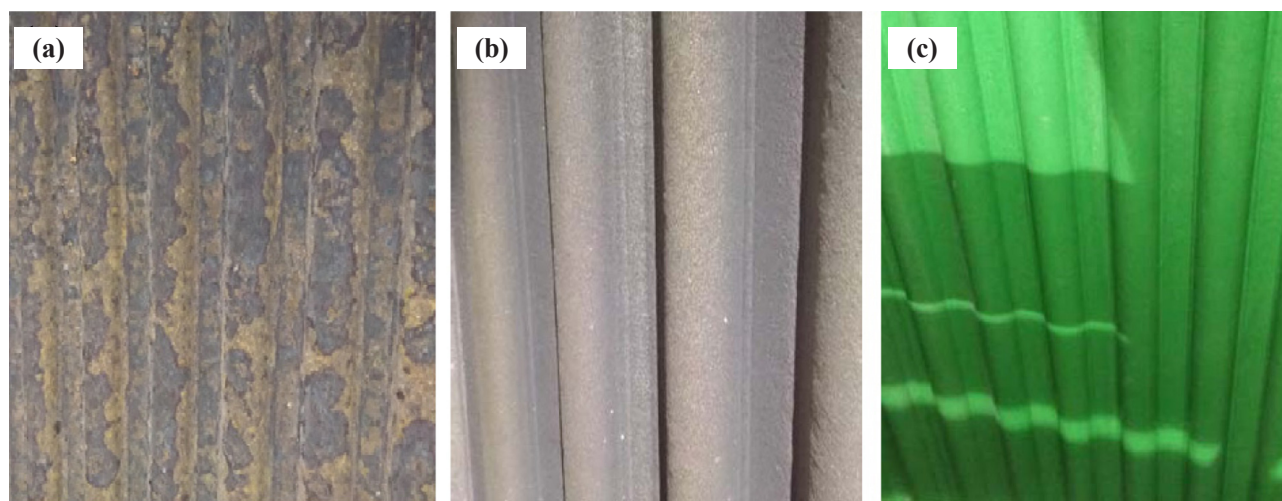


图 6 常熟浦发 2# 锅炉管：(a) 喷涂前照片；(b) 喷涂后照片；(c) 封孔后照片

Fig. 6 Changshu Pufa #2 incineration boiler tubes: (a) pre-coating; (b) with coating; (c) post-sealing treatment

喷涂前锅炉管壁附着大量的腐蚀产物，如图 6a 所示。采用喷砂工艺去除附着物，喷涂后肉眼观察涂层，保证涂层连续无裂纹无起皮等现象（图 6b）。喷涂完毕后，需进行封孔后处理（图 6c），封孔后可在一定程度上渗入涂层表层孔洞或缝隙，阻断腐蚀气氛的扩散路径，进一步确保涂层的抗腐蚀性能。

### 2.7 涂层服役检测

电弧涂层在垃圾实际焚烧环境服役一段时间后（~6 个月），对管壁表层物质进行分析，判断涂层在管壁和腐蚀物之间的阻隔效果。图 7 所示为 2# 炉运行 6 个月后管壁及其附着物照片。管壁附着物基本可分为多个层次，最表面存在非常疏松的飞灰（图 7a）。去掉飞灰之后呈现暗红，暗红色可能为金属氧化物，非常薄（图 7b）。暗红

色下层为 1~2 mm 厚度的致密附着层（图 7c），该层呈浅绿色。刮掉该层之后为金属亮色，初步判断为涂层。

刮下的致密层呈粉末状（图 8），对其进行元素分析。能谱图显示主要元素为 Cl、K、Zn、Pb、O，其质量及原子百分比含量其表 3 所示。根据原子百分比，可推断其主要组成为 KCl、ZnCl<sub>2</sub>、PbCl<sub>2</sub> 等氯化物盐以及相应氧化物。

这些物相组成混合低熔点（200~400 °C）共晶盐，在锅炉运行环境下以熔融态附着在涂层表面，停炉后冷却凝固粘附在涂层表面。共晶盐覆盖在涂层表面，而涂层依然保持金属色，可见涂层隔绝了共晶氯化物盐和锅炉管壁，从而对锅炉管形成有效的腐蚀屏蔽和防护。

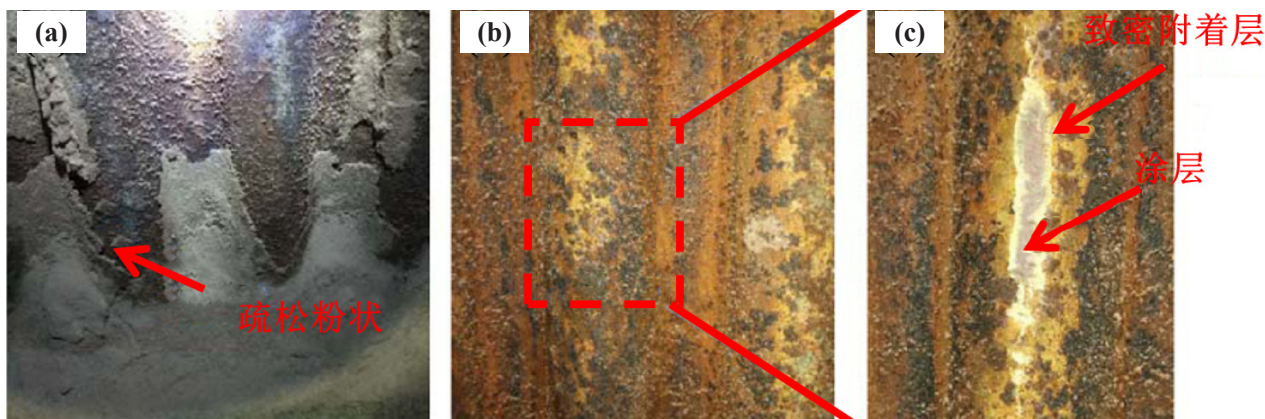


图 7 运行 6 个月后锅炉管涂层表面照片  
Fig.7 The morphology of coated boiler tubes after operation for 6 months

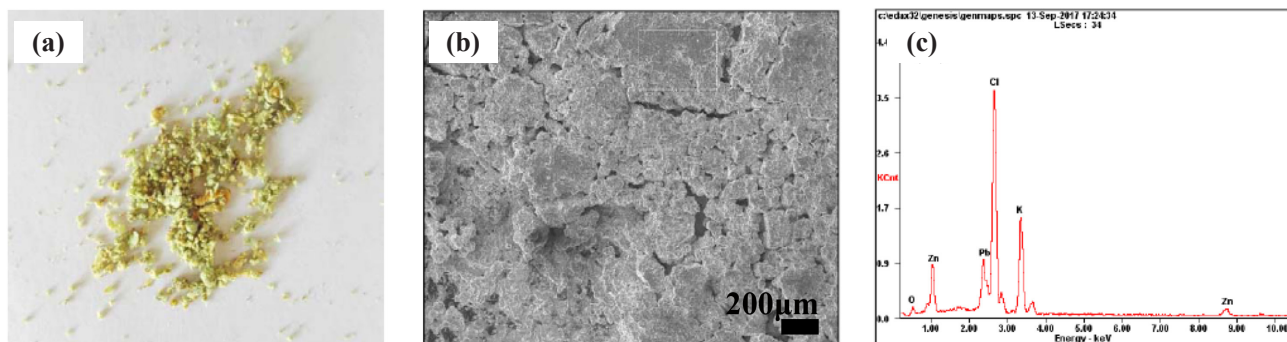


图 8 致密附着物：(a) 刮下粉末照片；(b) 扫描电镜形貌；(c) 其元素能谱图  
Fig.8 The powder from the tube surface: (a) the photo, (b) the SEM image, (c) EDS profile

表 3 中间致密层元素含量

Table 3 The chemical composition of the dense intermedium layer

元素	wt.%	at%
O	05.11	14.15
Cl	38.52	48.15
K	23.05	26.12
Zn	09.58	06.49
Pb	23.74	05.08

### 3 总结

基于垃圾焚烧介质的特点，采用了 NiCrMoW 涂层材料，通过电弧喷涂制备了致密度涂层，通过涂层微观结构分析、性能测试以及锅炉焚烧环

境应用，得到以下结论。

(1) 针对垃圾焚烧气氛下锅炉管的涂层防护技术，对比分析了堆焊、激光熔覆、耐火材料及热喷涂的工艺特点；特别对比了激光熔覆和电弧喷涂的工艺优缺点，从炉内现场实施可行性、大面积施工可行性及经济性角度，电弧喷涂具有明显优势。

(2) 采用高速电弧喷涂工艺，获得了孔隙率仅为 3.35% 的致密 NiCrMoW 涂层。与 20G 基体结合强度为 31.6MPa，硬度为 4.67GPa，显著高于 20G 硬度。高硬度和高韧性意味着涂层耐磨抗冲刷性能高。

(3) 电化学极化曲线结果显示，在高温氯离子等熔融盐腐蚀环境中，高腐蚀电位的 NiCrMoW 涂层比 20G 更耐电化学腐蚀，同时，其腐蚀速率

也远低于后者。

(4) 在锅炉焚烧环境服役 6 个月后检测, 涂层良好地隔绝了共晶氯化物盐和锅炉管壁, 从而对锅炉管形成有效的腐蚀屏蔽和防护。涂层对锅炉管受热面的防护显著改善了锅炉管服役寿命, 提升了电厂运行安全性。

### 参考文献

- [1] 薛福连. 焚烧炉炉体腐蚀原因分析[J]. 材料保护, 2007,40(8):74-75.
- [2] 何玉武, 李宇春, 张宏亮, 等. T91 耐热钢在 KCl-NaCl 熔盐体系中的腐蚀电化学行为[J]. 材料保护, 2016, 49(5): 18-22.
- [3] Uusitalo M A, Vuoristo P M J, Mäntylä T A. High temperature corrosion of coatings and boiler steels below chlorine-containing salt deposits[J]. Corrosion Science, 2004, 46(6): 1311-1331.
- [4] Sidhu T S, Prakash S, Agrawal R D. Hot corrosion studies of HVOF NiCrBSi and Stellite-6 coatings on a Ni-based superalloy in an actual industrial environment of a coal fired boiler[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 201(3-4): 1602-1612.
- [5] Rapp R A. Hot corrosion of materials: a fluxing mechanism[J]. Corrosion Science, 2002, 44(2): 209-221.
- [6] Adamiec J. High temperature corrosion of power boiler components clad with nickel alloys[J]. Materials Characterization, 2009, 60(10): 1093-1099.
- [7] Bläsing M, Müller M. Release of alkali metal, sulphur and chlorine species from high temperature gasification of high- and low-rank coals[J]. Fuel Processing Technology, 2013, 106: 289-294.
- [8] Wang B Q. Erosion-corrosion of coatings by biomass-fired boiler fly ash[J]. Wear, 1995, 188(1-2): 40-48.
- [9] Levy A V. The erosion-corrosion of tubing steels in combustion boiler environments[J]. Corrosion Science, 1993, 35(5-6): 1035-1043.
- [10] Pronobis M, Wojnar W. The rate of corrosive wear in superheaters of boilers for supercritical parameters of steam[J]. Engineering Failure Analysis. 2012, 19: 1-12.
- [11] Pulsed mig clad and overlay welds. <https://weldreality.com/clad1.htm>.
- [12] Toyserkani E, Khajepour A, Corbin S. Laser Cladding[M]. Florida: CRC Press, 2000: 85.
- [13] 赵雁潮, 魏琪, 栗卓新, 等. 热喷涂技术在锅炉管道防护中的应用进展[J]. 材料保护, 2006, 39(8): 43-47.
- [14] 周正, 王佳音, 贺定勇, 等. FeCrBSiC 电弧喷涂层磨损及热腐蚀性能研究[J]. 热喷涂技术, 2013, 5(4): 6-11.
- [15] 曲敬信, 汪泓宏. 表面工厂手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1998: 662.
- [16] Gedzevicius I, Valiulis A. Analysis of wire arc spraying process variables on coatings properties[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2006, 175(1): 206-211.
- [17] Vattulainen J, Hämäläinen E, Hernberg R, et al. Novel method for in-flight particle temperature and velocity measurements in plasma spraying using a single CCD camera[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2001, 10(1): 94-104.
- [18] 陈永雄, 梁秀兵, 魏世丞, 等. 高速电弧喷涂枪结构对雾化性能影响的分析[J]. 热喷涂技术, 2010, 2(4): 7-10.
- [19] 王世兴, 刘新基, 沙爱星, 等. 粒子飞行速度对热障涂层结构和性能影响[J]. 热喷涂技术, 2012, 4(1): 47-52.
- [20] 覃恩伟, 黄骞, 季骅, 等. 电弧喷涂熔滴雾化效果及其熔滴飞行速率的影响[J]. 热喷涂技术, 2016, 8(2): 21-24.
- [21] Qin E W, Yin S, Ji H, et al. Hot corrosion behavior of arc-sprayed highly dense NiCr-based coatings in chloride salt deposit[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2017, 26(4): 787-797.
- [22] Qin E W, Huang Q, Shao Y M, et al. The characterization of twin-wire arc-sprayed FeCrBSi coating and the application in sewage sludge boilers[J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2014: 23(8): 1493-1498.