

回转窑内壁腐蚀机理

回转窑作为多点支撑、重载低速的热工设备，筒体壁断裂的原因是多方面的，与筒体厚度及焊接质量息息相关。涉及到设计、制造、安装、检修维护、管理等诸多方面。回转窑的裂纹一旦产生，若不进行正确而及时的维护，回转窑裂纹最常发生在过渡带。

过渡带筒体产生裂纹的主要原因是应力腐蚀，由于过渡带筒体无致密窑皮的保护，该处耐火砖很难把炙热的腐蚀性气体、碱性物料与筒体完全隔离，生产中硫、氯、氟、磷、小分子有机物等腐蚀性气体、碱性物料就会通过砖缝与金属筒体接触而发生化学反应，腐蚀筒体，据相关资料介绍，预分解窑在该处的年腐蚀量超过 0.5mm，若停窑频繁、配料不当，年腐蚀量会成倍甚至几倍增加，用不了几年，筒体的厚度减少量就会超过百分之三十，所以个别窑仅仅运行几年就会因筒体变薄而裂纹就是这个道理，裂纹的腐蚀多为环向，但有时也因腐蚀麻坑的形势产生不规则裂纹。这是筒体应力与腐蚀作用的综合结果，断口形式表现为脆断，裂缝中多夹有氧化皮，该处一旦出现裂纹，发展很快，不易控制，需要引起业内人士的重视。

其二由于该处温度较高。回转窑为热工设备，尽管筒体受到耐火砖及窑皮的保护，但是传到窑体表面的温度也很高，煅烧带筒体在无窑皮的情况下，即便是新砖，筒体温度也可达到 300-400℃，这就消弱了筒体的强度，不规则的腐蚀麻坑及焊接缺陷必然造成应力集中，这也是该处产生裂纹的原因。特别是在筒体掉砖红窑的情况下，局部筒体会失去强度，失去抵抗外力的能力，此时若在高温区进行通风甚至洒水降温，会使筒体急剧收缩而产生裂纹。

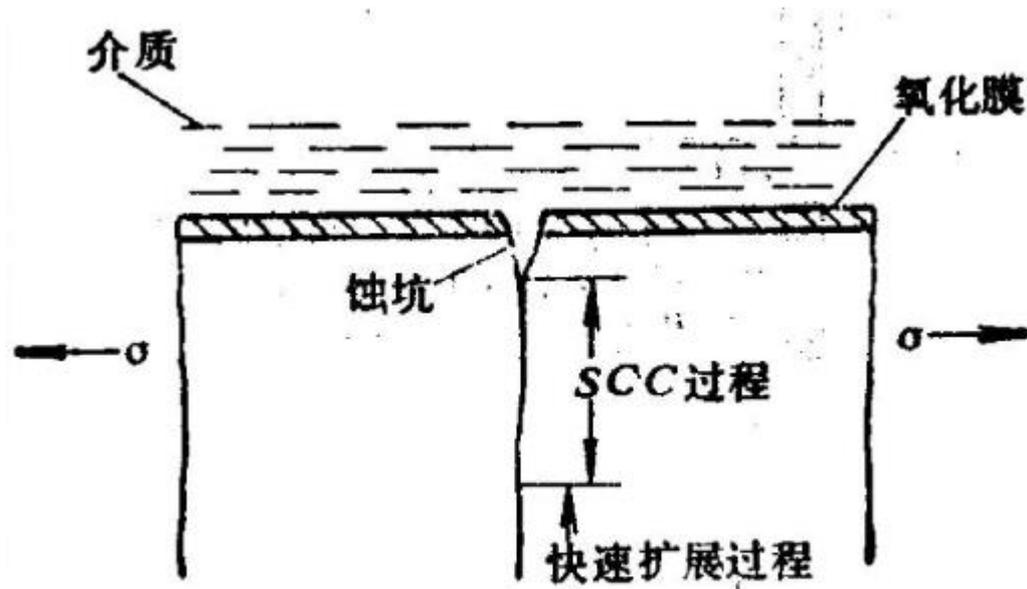


1、应力腐蚀

应力腐蚀是指金属或合金在腐蚀介质和拉应力的协同作用下引起金属或合金的破裂现象。应力腐蚀的特征是形成腐蚀——机械裂纹，阴极保护这种裂纹不仅可以沿着晶间发展，而且也可以穿过晶粒。由于裂纹向金属内部发展，使金属或合金结构的强度大大降低，严重时能使金属设备突然损坏。

引起应力腐蚀的原因与电化学过程密切相关。因此，可以把应力腐蚀破裂看作电化学腐蚀和应力的机械破坏互相促进的结果。应力腐蚀过程一般可分为三个阶段。第一阶段为孕育期，因腐蚀过程的局部化和拉应力的结果，使裂纹生核；第二阶段为腐蚀裂纹发展期，裂纹扩展；在第三阶段中，由于拉应力的局部集中，裂纹急剧生长导致材料的破坏。

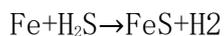
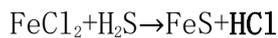
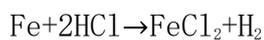
金属和合金表面的缺陷部位或薄弱点由于电位比其它部位低，成为活性点，为应力腐蚀提供了裂纹核心。镁合金牺牲阳极如果材料表面已经有划痕、小孔或缝隙存在，它们就是现成的裂纹核心。



应力腐蚀产生条件示意图

在水泥回转窑内壁引起应力腐蚀的介质主要为氯化物和硫化物，因此，又可以分为氯化物应力腐蚀开裂和硫化物应力腐蚀开裂两种类型。

煤粉在燃烧过程中会产生少量的 H₂S 气体，通过砖缝到达筒体内壁。当存在 H₂S 时，H₂S 与 HCl 相互促进构成循环腐蚀，使腐蚀加剧。腐蚀主要反应：



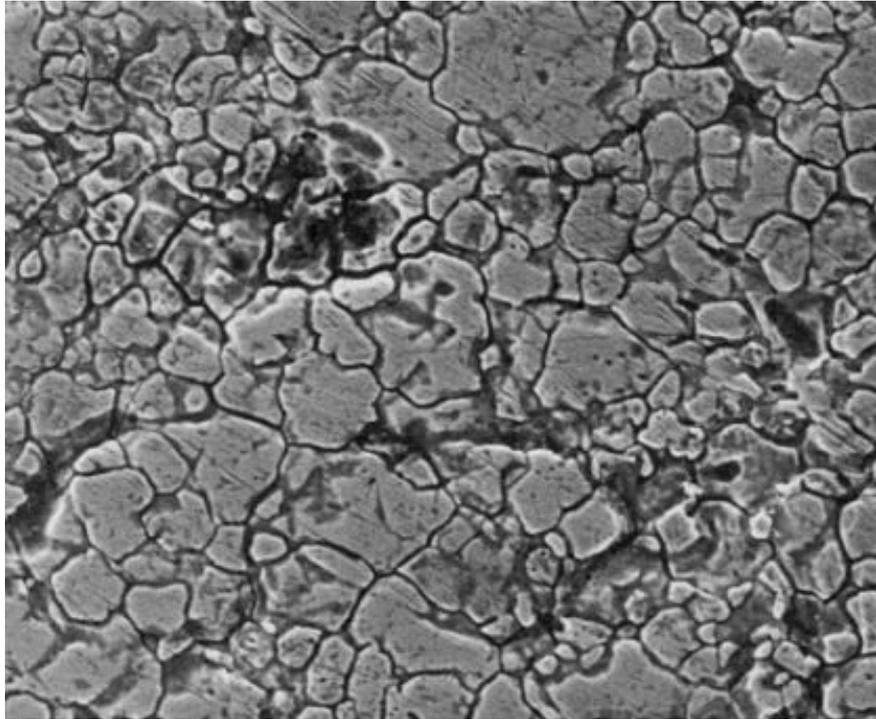
腐蚀反应生成的 H₂ 有可能会进一步引发渗氢、氢鼓包、氢脆等氢蚀现象，进一步降低材料的机械强度。

2、晶间腐蚀

晶间腐蚀是局部腐蚀的一种。沿着金属晶粒间的分界面向内部扩展的腐蚀。主要由于晶粒表面和内部间化学成分的差异以及晶界杂质或内应力的存在。晶间腐蚀破坏晶粒间的结合，大大降低金属的机械强度。而且腐蚀发生后金属和合金

的表面仍保持一定的金属光泽,看不出被破坏的迹象,但晶粒间结合力显著减弱,力学性能恶化,不能经受敲击,所以是一种很危险的腐蚀。

晶间腐蚀是发生在金属或合金晶间处的一种选择性腐蚀。腐蚀沿晶粒边界向内发展,外表没有腐蚀迹象,但晶界沉积有腐蚀产物。



3、氯离子腐蚀

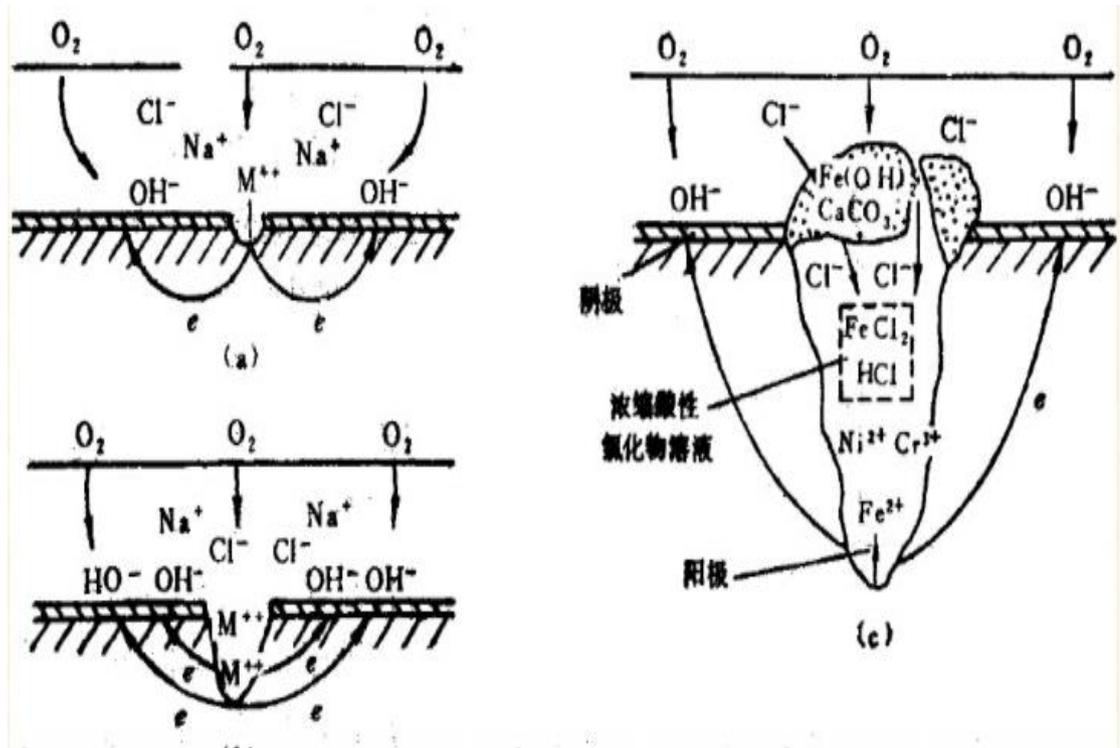
氯离子是引起点蚀现象的最常见的一种腐蚀介质。腐蚀集中于金属表面的很小范围内,并深入到金属内部的孔状腐蚀形态,经常引发腐蚀穿孔现象,有时也称为孔蚀。这是一种高度局部的腐蚀现象。

氯离子引起点蚀的机理主要是形成了活化-钝化腐蚀电极,当这一电极电势高于其临界电位 E_p 时就会诱发腐蚀。主要包括两个阶段:蚀核的形成阶段和蚀核的发展阶段。

钝化膜破坏理论认为,当电极阳极极化时,钝化膜中的电场强度增加,吸附在钝化膜表面上的腐蚀阴离子 (Cl^-) 因其半径小,在电场作用下进入钝化膜,使钝化膜局部成为强烈的感应离子导体,钝化膜在该点出现高的电流密度并使阳离子杂乱移动成活跃起来。当钝化膜-溶液界面的电场强度达到某一临界值 E_b 时,

就会导致蚀孔成核。

吸附膜理论认为，蚀孔的形成是阴离子与氧原子竞争吸附的结果。氧原子在表面吸附导致金属表面钝化，当 $E > E_b$ 时， Cl^- 在某些点竞争吸附强烈而取代氧原子，该处钝化膜破坏，蚀孔在该处成核。



蚀孔的发展与闭塞电池、活化钝化电池、自催化加速过程等都有关系。蚀核的形成阶段相对缓慢，但是一旦形成蚀孔，发展相当迅速。这一点与应力腐蚀断裂有点类似。

闭塞电池形成条件：

阻碍液相传质过程条件：蚀孔口腐蚀产物的塞积、缝隙及裂纹，局部不同于整体的环境，形成化学、电化学反应。

活化-钝化腐蚀电池、蚀孔自催化过程：

A、蚀孔外表面电极反应



逐渐减弱

阴极反应： $1/2O_2+H_2O+2e\rightarrow 2OH^-$ 逐渐加强

总极化：阴极反应电流大于阳极，蚀孔外表面发生阴极极化。

B、蚀孔内表面电极反应

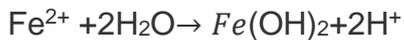
阳极反应： $Fe\rightarrow Fe^{2+}+2e$ 逐渐加强

阴极反应： $1/2O_2+H_2O+2e\rightarrow 2OH^-$ 逐渐减弱

$2H^++2e\rightarrow H_2$ 逐渐加强

总极化：阳极反应电流大于阴极，蚀孔内表面发生**阳极极化**。

C、孔内形成的金属盐水解



孔内溶液[H⁺]增加，PH 值降低，使蚀孔内金属处于 HCl 介质中，即处于活化溶液状态。孔内外形成了活化-钝化腐蚀电池，蚀坑发展并且以**自催化**的形式加速发展，导致腐蚀穿孔现象。

4、垢下腐蚀

由于金属**表面沉积物**产生的腐蚀称为垢下腐蚀。垢下腐蚀首先要在金属表面上有**污垢层**，由于垢在钢铁表面不同的区域之间形成了具有很强自催化特性的**腐蚀电偶**；垢层表面与管材表面的接触不紧密，厚在 0.1-0.3mm 的间隙，形成膜下缺氧区，会与周围的富氧区形成**氧浓差电池**，膜下金属因缺氧电位较负，腐蚀速率加快。

回转窑内壁在磨擦、腐蚀、粘附等各种因素下，表面局部都会产生一些污垢，使得污垢下的电化学表面状态与其他部位并不一致，引发电化学腐蚀。这一腐蚀经常与点蚀现象相互依存，相互促进。



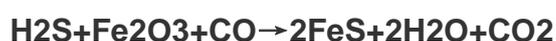
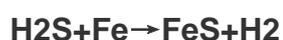
5、高温腐蚀

回转窑内壁的高温腐蚀主要高温氧化腐蚀、高温氯化物腐蚀和高温硫化物腐蚀。

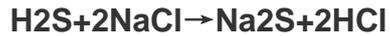
碳钢在超过 482℃ 情况下与氧反应生成氧化铁造成的一种金属腐蚀。金属高温氧化时，只有生成完整的、致密的、与金属基体附着良好的氧化膜，才有可能保护金属。但在实际运行工况条件下，生成的氧化物保护膜都会存在缺陷，增加了其他腐蚀机理的产生几率。

金属高温氧化的主要理论为瓦格纳(Wagner)氧化理论，符合该理论时，氧化膜的增厚与氧化时间呈抛物线关系。金属高温氧化速率主要受氧化膜中的缺陷种类及浓度、氧化膜的体积与所消耗金属的体积之比、氧化膜中的应力等因素控制。

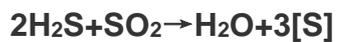
H₂S 对管壁腐蚀在 300℃ 开始，并随着壁温升高耐严重化，还原性气氛会引起灰熔点下降，灰沉积过程加快，并引发垢下腐蚀，腐蚀反应生成的 HCl 又会加剧酸蚀和点蚀现象。



志盛威华唐工竭诚为您服务！热线电话：136 6102 1263 (+V)



单质硫腐蚀约 300℃ 开始发生，超过 450℃ 腐蚀加速，同时，[S] 渗透性强，可以穿过 Fe_2O_3 保护膜，并沿晶界渗透，引起晶间腐蚀。

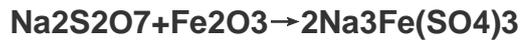


自由硫原子与回转窑高温内壁相遇：



煤粉燃烧产生的 SO_3 气体也会对回转窑内壁造成高温腐蚀。以钠盐为例：





在水泥回转窑中，除了上述分析的腐蚀机理以外，还存在磨擦腐蚀、磨振腐蚀、疲劳腐蚀、冷热引起的应力腐蚀等多种腐蚀形态。其中最严重的是应力腐蚀、晶间腐蚀和氯离子引起的坑蚀。

除了腐蚀因素以外，水泥回转窑的腐蚀强弱还与回转窑的燃料种类、物料纯度、是否焚烧垃圾、外界环境温度及窑内隔热效果、耐火砖缝隙率、停窑频次等有关。

A、燃料的影响

水泥回转窑使用的燃料主要是煤炭，目前有很多回转窑都在协同处理城市生活垃圾及工业固废。燃料燃烧后释放出大量的硫化物、氮氧化物、氯化物等气相腐蚀介质。因煤炭属矿产燃料，因此煤炭中的成分较为复杂，而我国所产煤炭中均含有氟离子，在高温燃烧时氟离子溢出，其极强的去极性、渗透性将会使腐蚀更为严重。煤炭中若含有钾等碱性金属，也会加速窑体的腐蚀。

B、物料纯度

水泥回转窑用于烧制熟料的原料如石灰质矿石、黏土质原料等亦属于矿产原料，另一部分回转窑还会在原料中添加一定量的工业废渣，工业废渣中的成份更为复杂，因在高温环境下很多物质的腐蚀性会有变化，常温中无害的物质在高温下亦会出现较强的腐蚀性（比如水，在超高温临界状态下就具有较强腐蚀性），因此物料的纯度对高温运行的回转窑的腐蚀有一定的影响。

C、是否焚烧垃圾

我国很多水泥回转窑在协同垃圾焚烧处理，垃圾中往往含有较高的水份，且垃圾的来源较为复杂，垃圾的成份波动也较大，例如生活垃圾的组成与当地的生活习惯、季节等有关。在垃圾焚烧中有机物小分子及氟离子的腐蚀尤为突出，各协同垃圾处理的水泥生产企业在焚烧垃圾后设备的腐蚀明显强于焚烧前，这种腐蚀的加剧在回转窑、收尘器体现的更突出。

D、外界环境温度及窑内隔热效果

外界环境温度及窑内隔热效果主要影响的是窑筒的温度,在不同温度状况下窑筒内壁腐蚀速率会有所不同,各腐蚀介质在不同的温度段有不同的活跃度,因此窑筒温度是否稳定对于回转窑主要腐蚀源的锁定和防治影响较大。

E、耐火砖缝隙率

耐火砖在回转窑工作中会出现一定的热胀冷缩形变,腐蚀介质在回转窑正常的工作环境中大多为气态,气态的腐蚀介质会沿着耐火砖的缝隙渗入到耐火砖与回转窑窑壁之间,并长期存留难以被再次排出,甚至随着窑体结构的不同还会出现腐蚀介质在某一位置大量存积使局部腐蚀变得更为严重。因此耐火砖的缝隙率是影响回转窑腐蚀强弱的重要因素之一。

F、停窑频次

一般情况下,当窑体正常工作运转时,腐蚀介质大多以气体存在,且耐火砖因热胀冷缩的原理,此时缝隙率较低,在此情况下窑体腐蚀并不严重,但一旦停窑,窑内的腐蚀介质包括水汽都会随着耐火砖的收缩而大量渗入耐火砖与窑体的夹层,窑体冷却后,这些腐蚀介质也会溶入冷凝水中,对窑体造成极大的腐蚀。这种腐蚀多为坑蚀、点蚀、渗透性片状剥离腐蚀。停窑越频繁,腐蚀越严重。

近年来频频出现水泥回转窑断裂坍塌事故,经过系统分析,大多坍塌事故与腐蚀有关,一部分坍塌与温差应力有关。水泥窑的坍塌事故带来的经济损失无可估量,通过对水泥窑内壁进行有效防腐将是降低断窑事故率的有效方法之一。