

简述一种水汽对金属腐蚀的通用模型

王悦

江苏国信靖江发电有限公司

[摘要]火力发电企业锅炉结垢与氧化皮剥落问题,严重影响运行安全。导致发生的根本原因是水、蒸汽对金属的腐蚀行为。本文对比电化学反应和化学反应两种机理,结合氧气同位素示踪试验、不同介质条件下形成不同特性的氧化皮试验及国内学者的研究成果,总结出双水蒸汽模型的电化学—脱水反应原理,将水、蒸汽对金属的腐蚀原理进行统一。

[关键词]电化学反应;氧化皮;蒸汽腐蚀;化学反应

[DOI] 10.12252/j.issn.2096-627X.2021.09.2165

1. 前言

超(超)临界锅炉的水冷壁结垢与高温受热面氧化皮剥落,严重影响锅炉运行安全。根本原因为水、蒸汽对金属腐蚀。给水加氧是解决水冷壁结垢速率高的技术,通过在水中加入氧气,在金属表面形成双层氧化皮,大大减少腐蚀产物的剥落,在实验室中具有极好的重复性,原理的争议较少。随介质参数不断升高,在高温受热面形成的氧化皮,部分电厂形成双层氧化皮,部分电厂仅单层氧化皮。在实验室中进行的蒸汽氧化实验,其结果间存在较大差异,可重复性差,腐蚀原理的争议较大。本文通过对已有的腐蚀原理进行讨论,建立一种水、蒸汽对金属腐蚀的统一模型。

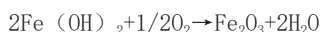
2. 腐蚀原理

2.1 电化学反应原理

十九世纪, Schikorr 研究发现,高温水汽促使金属氧化,水汽本身结合氧提供给氧化反应,并总结出了无氧反应的方程式:



美国 Dooley 给出了有氧条件下,反应方程式:

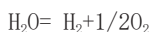


2.2 化学反应原理

EPRI 在 2007 年给出氧化机理方式如下:



在没有外加氧的情况下,氧化过程所需要的氧全部来自水蒸汽的分解:



3. 两种腐蚀原理的讨论

3.1 电化学反应方面

电化学反应原理可以解释富氧高温水中,金属表面生成^[1]双层氧化皮现象。同理,在有氧蒸汽中,金属表面应含有 Fe_2O_3 。虽然证明外源氧会参与腐蚀过程,但仅很少的实验能观察到含 Fe_2O_3 相的氧化皮,即使在含 2000ppb 氧量的蒸汽中^[2]。

3.2 化学反应方面

J Ehlers 等^[3]用含有 O^{18} 示踪研究氧化皮的组成,证明了参与氧化反应的氧并非都来自水,还有来自 O_2 中的 O 。

朱忠亮^[4]以 O^{18} 标记的氧气(测试氧气含量为 2000ppb),进行蒸汽氧化试验,量化评价了蒸汽腐蚀过程,检测氧化皮中的 O^{18} 与 O^{16} 比例约为 1:500。

表1 不同压力、温度下氧分压

	550℃	600℃	650℃	700℃
25MPa	0.5ppb	2.2ppb	7.3ppb	23.1ppb
6MPa	1ppb	6.4ppb	11.6ppb	35ppb

基于化学反应原理及表1,计算试验环境下 O^{18} 与 O^{16} 比约为 1000:1。在 600℃/25MPa, 2000ppb 外加加氧条件下,计算氧化皮中的 O^{18} : $\text{O}^{16}\approx 1000$:1。与实验室检测氧化皮中的 O^{18} 与 O^{16} 比例相关较大。

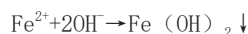
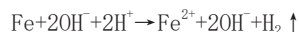
化学反应腐蚀原理,解释水、汽介质对金属腐蚀过程,但无法解释氧气在腐蚀过程中的参与机制。

4. 水、蒸汽统一腐蚀模型

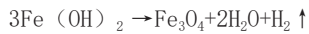
4.1 水、蒸汽腐蚀过程阐述

综上所述,笔者总结一种水、蒸汽对金属腐蚀的统一模型。设定蒸汽由绝大多数具有气态特性的水分子(以下简称:气相水)及极少量具有液态特性水分子(以下简称:液相水)构成(以下简称:双水蒸汽模型),气相水构成了过热蒸汽不导电的近似理想气体特性。液相水,保持电离特性,产生 H^+ 与 OH^- ^[5]。

基于以上设定,高温水或蒸汽电离,产生 H^+ 与 OH^- ,渗透至金属表面,与金属发生电化学反应产生铁离子,与 OH^- 形成沉淀物。



受沉淀物在高温水及蒸汽液相水中溶解度影响,沉积在金属表面。沉积物发生脱水,形成铁氧化物,当氧化皮达到一定厚度,阻止介质对金属氧化反应。



曹路^[6]利用20碳钢进行150~300℃水、汽腐蚀实验,得到了蒸汽腐蚀成膜耐腐蚀性优于高温水成膜的结论。印证了在蒸汽环境,金属表面的沉淀物,不仅仅依靠温度产生“脱水”,还受介质形态的影响。

反应过程中产生的氢气由内向外溢出时,与 ^{18}O 反应生成含有 ^{18}O 的水。含 ^{18}O 的水按上述分解 H^+ 与 OH^- ,参与氧化过程,生成含有 ^{18}O 的铁氧化物。以上构成双水蒸汽模型的电化学—脱水原理。

4.2 气体在腐蚀过程的行为

综上,将水、蒸汽的腐蚀过程统一为相同的电化学原理。但未能解释氧同位素示踪试验及在火力发电过程中,水、蒸汽中氧、氢、氨等物质的腐蚀行为。基于双水蒸汽模型,气体在蒸汽中的存在形式,即气体在液相水与气相水中的分布,服从亨利定律,气体以一定比例分布在液相水及气相水中,达到平衡。存在于液相水中的气体,会参与腐蚀过程。而高温水,不具备气相水,溶解性气体可直接参与腐蚀过程。此项为在有氧蒸汽中很少检测到的原因。

首先,氢非外源加入水、蒸汽中。在火力发电厂蒸汽水样中确实检测到氢气存在,如某电厂6号机组^[7]。在反应开始,大量的氢聚积在氧化皮及氧化皮附近的水中,其数值远远大于在蒸汽取样点的测量值。

其次,氧外源加入水、蒸汽中。由于其已均匀分散于介质中。基于双水蒸汽模型,氧气分配在液相水与气相水。在氧化反应开始初期,氧气会与液态水分解出的氢、氢氧根同时参与反应。随着反应时间增加,由于氧化皮释放出氢气,在氧化皮表面液相水中氢浓度远远高于氧浓度,氢与氧生成水,大大消耗金属表面液态水中氧的浓度。阻止了氧参与电化学反应,使蒸汽与金属反应生成的氧化皮无相。

最后,氨水为外源加入,目的减少给水腐蚀作用。但氨在超临界水中性质很特殊,其可以在含氧的超临界水中稳定存在,几乎不会与氧发生反应。在有机物的超临界水氧化技术中,氨是极难处理物质。同时,气态下的氨会分解,如早期的金属表面氮化,采用氨气在500℃条件下,分解出的活性氮原子对金属进行氮化处理。但氨在600℃/3MPa的再热蒸汽中,氨不会进行分解,说明氨不以纯气体形式存在于蒸汽中。基于上述双水蒸汽模型,蒸汽中的氨,以离子形式完全溶解与蒸汽的液相水中,并参与电学腐蚀过程。

综上所述,金属在蒸汽中的腐蚀过程:蒸汽中的氧,服

从亨利定律,少量进入液相水中。同时液相水及氨电离,与金属发生电化学反应,生成氢气,氢气服从亨利定律形式进入金属表面的气相水、液相水中,继续向外扩散。进入液相水中的氢与氧反应,生成水,此水会以继续满足双水蒸汽模型,参加腐蚀反应。离子氢氧化物沉积物于金属表面,脱水形成氧化皮,当达到一定厚度,腐蚀速率下降,反应生成氢量减少。氧气才有可能参与金属表层的腐蚀过程,并生成氧化皮中的相。

双水蒸汽模型对氧同位素示踪试验的解释:在腐蚀过程中,由于氢与氧在液相水反应生成含 ^{18}O 同位素的水分子。其在生成后电离产生含有 ^{18}O 同位素的氢氧根离子,参与氧化反应,而非 ^{18}O 同位素直接与金属发生反应。

5. 结语

本文通过对水、蒸汽与金属的反应机理出发,结合同位素跟踪实验结果,讨论了电化学原理、化学原理在解释高温水与蒸汽腐蚀行为之间的局限。提出了以电化学—脱水反应为基础,服从基本热力学原理的双水蒸汽模型。分析不同气体在蒸汽中的腐蚀行为,将蒸汽、高温水对金属的腐蚀原理进行统一。

参考文献

- [1]张辉,朱志平,荆玲玲,熊书华. AVT水工况条件下水冷壁管形成氧化膜的特性研究[J]. 热能动力工程, 2011, 26(06): 732-737+777.
- [2]白杨. 电厂金属材料在超临界水环境下氧化试验研究[D]. 华北电力大学, 2012.
- [3]Ehlers J, Young D J, Smaardijk E J, et al. Enhanced oxidation of the 9%Cr steel P91 in water vapour containing environments[J]. Corrosion Science, 2006, 48(11): 3428-3454.
- [4]朱忠亮. 电站过热器材料在超临界水中的腐蚀机理研究[D]. 华北电力大学(北京), 2017.
- [5]柳世袭. 亚临界水中聚碳酸酯解聚影响因素的研究[D]. 浙江工业大学, 2010.
- [6]曹路. 碳钢在弱碱性环境中腐蚀行为的研究[D]. 武汉大学, 2005.
- [7]陈颖,陈旭伟,俞明芳,周江. 超超临界1000MW机组给水加氧技术的应用[J]. 热力发电, 2012, 41(09): 53-56.