

AVT 水工况条件下水冷壁管形成氧化膜的特性研究

张辉, 朱志平, 荆玲玲, 熊书华

(长沙理工大学 化学与生物工程学院, 湖南 长沙 410114)

摘要: 利用电化学方法、XRD、SEM/EDS 等测试手段, 研究了 600 MW 水冷壁管在还原性全挥发处理 AVT(R) 和弱氧化性全挥发处理 AVT(O) 两种水工况 300 °C 条件下, 氧化 18 h 所形成的氧化膜的形貌、结构, 并分析了氧化膜成膜机理, 其结果为减少金属在实际运行中的高温腐蚀有指导作用。研究表明: AVT(R) 条件下生成的氧化膜分为两层, 内层是接触金属基体向内生长的 Fe_3O_4 的内伸层, 外层是 Fe_3O_4 , 均匀致密, 呈黑色, 完全覆盖于金属表面; AVT(O) 条件下形成的氧化膜分为 3 层, 氧化膜的内层, 即 Fe_3O_4 的内伸层, 中间层是致密的 Fe_3O_4 层, 完全覆盖于试样的表层, Fe_3O_4 层上还生长着大颗粒晶体状的氧化物 Fe_2O_3 , 并形成了氧化膜的外层。

关键词: AVT(R)/(O); 水冷壁管; 氧化膜; 成膜机理

中图分类号: TK224.9 文献标识码: B

引言

为了提高火力发电效率, 电厂已普遍使用了 600 MW 或 1000 MW 的大型机组, 而这些机组采用全挥发性水工况(All-Volatile Treatment, AVT), 能更好的保护机组, 提高其运行寿命。AVT 分为还原性全挥发处理 AVT(R) 和弱氧化性全挥发处理 AVT(O), AVT(R) 通过加入联胺消除经热力除氧后炉水中残留的溶解氧来防止腐蚀, 同时加氨水去除游离二氧化碳, 提高 pH 值降低氧化铁的溶解度, 减少炉内的腐蚀产物; AVT(O) 只是经过热力除氧, 而不另外使用化学物质辅助除氧, 允许给水中存在一定

浓度的氧气, 并通过加氨水来调节 pH 值, 以此提高给水的氧化还原电位, 在管内壁形成氧化膜^[1-3]。

两种水工况下炉管内壁都能形成一层氧化膜, 可以防止给水中的腐蚀物质同管内壁直接接触, 降低炉管点蚀穿孔的发生概率, 其主要作用就是减少腐蚀, 保护炉管^[4]。利用电化学方法、XRD、SEM/EDS 等测试手段, 研究了 600 MW 水冷壁管在还原性全挥发处理 AVT(R) 和弱氧化性全挥发处理 AVT(O) 两种水工况 300 °C 条件下, 氧化 18 小时所形成的氧化膜的形貌、结构, 并分析了氧化膜成膜机理, 其结果为减少金属在实际运行中的高温腐蚀有指导作用。

1 实验内容

1.1 主要仪器及试剂

CHI660C 电化学工作站; GCF 永磁旋转搅拌式反应釜; 日本理学 D/max-2500/PC 型 X 射线衍射仪; 扫描电子显微镜(含 EDAX 能谱仪)(Quanta200, 荷兰 FEI); 岛津 AU120 型电子天平; 721 型可见分光光度计; 氨水和联胺(分析纯); 去离子水。

1.2 实验方法

实验材料取自某 600 MW 火电机组水冷壁管, 使用线切割截取 10 mm × 10 mm × 2 mm 正方形金属试片, 用金相砂纸从粗到细依次打磨并抛光, 丙酮、酒精清洗污渍。其材料主要化学成份列于表 1。

表 1 材料组成(%)

Tab. 1 Composition of the material(%)

水冷壁管	牌号	C	Si	Mn	Mo	Cr	P
600 MW	15CrMo	0.12~0.18	0.15~0.4	0.4~0.7	0.45~0.6	0.8~1.2	≤0.030

配制 AVT(R) 和 AVT(O) 水质条件相同的溶液, 加入联胺或通氮除氧, 用便携式溶氧仪对氧气进

行控制, 通过电化学工作站测试常温下金属在两种水工况下的腐蚀变化情况^[5]。使用高压釜模拟上

收稿日期: 2010-11-23; 修订日期: 2011-01-03

基金项目: 湖南省自然科学基金资助项目(09JJ6067)、湖南省科技攻关基金资助项目(2010GK3171)

作者简介: 张辉(1986-), 男, 新疆奎屯人, 长沙理工大学硕士研究生。

述两种水质条件,并将金属试片悬挂于反应釜内,缓慢升温至 300 °C 后恒温 18 h,冷却至室温取出试片,分析纯酒精擦洗,放置干燥器中。

用 Quanta200 扫描电镜观察试片的外观以及截面形貌,用 X 射线衍射仪定性分析试样表面的氧化物,再用能谱分析表面和断面的元素,其中能谱的背散射可以判断氧化层的层阶变化^[6~10]。

2 结果与讨论

2.1 试样在 AVT 溶液中的电化学变化

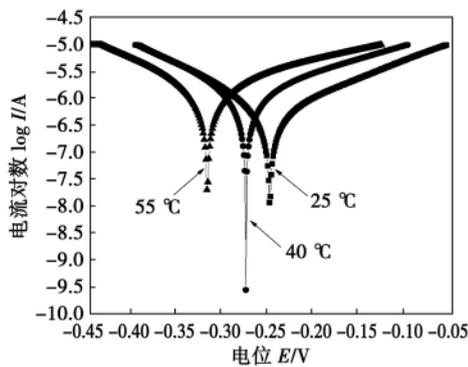


图1 AVT(R) 水工况时的塔菲尔图

Fig.1 Tafel chart under the AVI (R) water condition

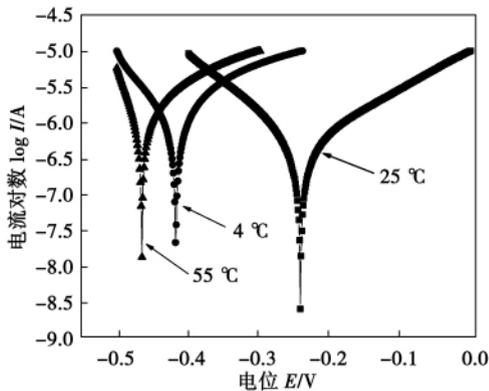


图2 AVT(O) 水工况时的塔菲尔图

Fig.2 Tafel chart under the AVI (O) water condition

表2 600 MW 试样在 AVT(R) 时塔菲尔数据

Tab.2 Tafel data of the 600 MW specimen when it is under AVI (R) water condition

温度/°C	腐蚀电位 E_{corr}/V	腐蚀电流 I_{corr}/A
25	-0.2516	4.890×10^{-7}
40	-0.2784	1.419×10^{-6}
55	-0.3213	1.762×10^{-6}

表3 600 MW 试样在 AVT(O) 时塔菲尔数据

Tab.3 Tafel data of the 600 MW specimen when it is under AVI (O) water condition

温度/°C	腐蚀电位 E_{corr}/V	腐蚀电流 I_{corr}/A
25	-0.2434	5.907×10^{-7}
40	-0.4178	1.772×10^{-6}
55	-0.4648	2.131×10^{-6}

由图1、图2可知,试样在 AVT 两种水质条件下都是随温度的升高,氧化还原电位降低,腐蚀电流增大,根据表2和表3的数据可知,AVT(R)时,试样的氧化电位在 55 °C 已经小于 -300 mV,到达了金属的腐蚀区,同样,AVT(O)条件下,试样的氧化电位在 40 °C 时就已经小于 -300 mV,比 AVT(R) 条件时的反应敏感,腐蚀电流也要更大,反应速度增大,理论上形成的氧化膜也会更多更致密。

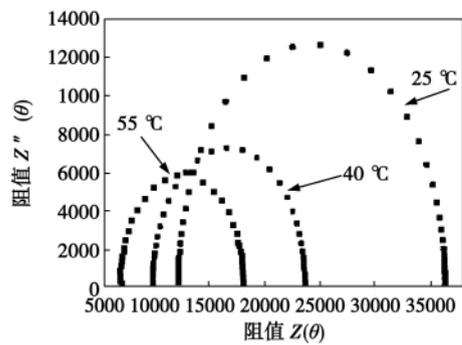


图3 AVT(R) 水工况时的交流阻抗图

Fig.3 AC resistance chart under the AVT (R) water condition

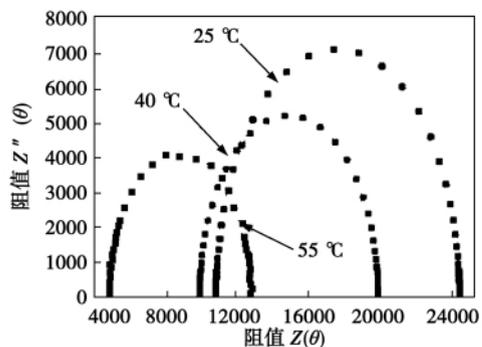


图4 AVT(O) 水工况时的交流阻抗图

Fig.4 AC resistance chart under the AVT (O) water condition

图3、图4是试样在两种工况下的交流阻抗图,阻抗值越大,抗腐蚀能力越强,如图所示,阻抗值随

温度的增大而减少,温度越高,其抗腐蚀能力就越弱,AVT(R)具有的还原性可以抑制Fe在溶液中的阳极氧化,从而提高其阻抗值,而相反AVT(O)促进氧化反应,根据表4的数据也可看出,AVT(O)的阻抗值要比AVT(R)的低很多。

表4 600 MW 试样在两种水工况不同温度下的阻抗值 $R/\Omega \cdot \text{cm}^2$

Tab.4 Resistance value $R/\Omega \cdot \text{cm}^2$ of the 600 MW specimen when it is under the two kinds of water condition

工况	25 °C	40 °C	55 °C
AVT(R)	25 441	14 555	11 802
AVT(O)	14 244	10 441	8 772

综上所述,AVT(R)工况是通过还原性控制金属的腐蚀,而AVT(O)工况则加大腐蚀,理论上形成的氧化膜会比前者形成的更加完整。

2.2 AVT(R)/(O) 工况下的金属氧化膜表面形貌及物相分析

如图5所示,在AVT两种工况下,XRD图谱中主峰是 $\alpha\text{-Fe}$, 35.06° 所对应的衍射峰是 Fe_3O_4 ,

其中 62.54° 所对应的衍射峰是 Fe_2O_3 ,金属在溶液中反应产物主要是铁的氧化物, Fe_3O_4 的比例占了很大的部分,AVT(O)条件下 Fe_2O_3 形成的晶型较好,而AVT(R)未形成晶粒,并且图中没有显示有 FeO 的生成。

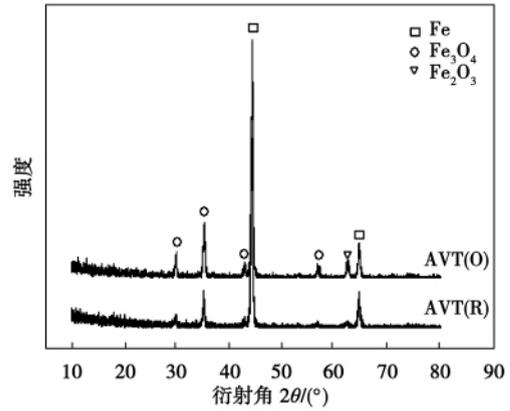


图5 在AVT条件下金属氧化样品的XRD图谱
Fig.5 XRDatlas of the metal oxidation specimen under the AVT condition

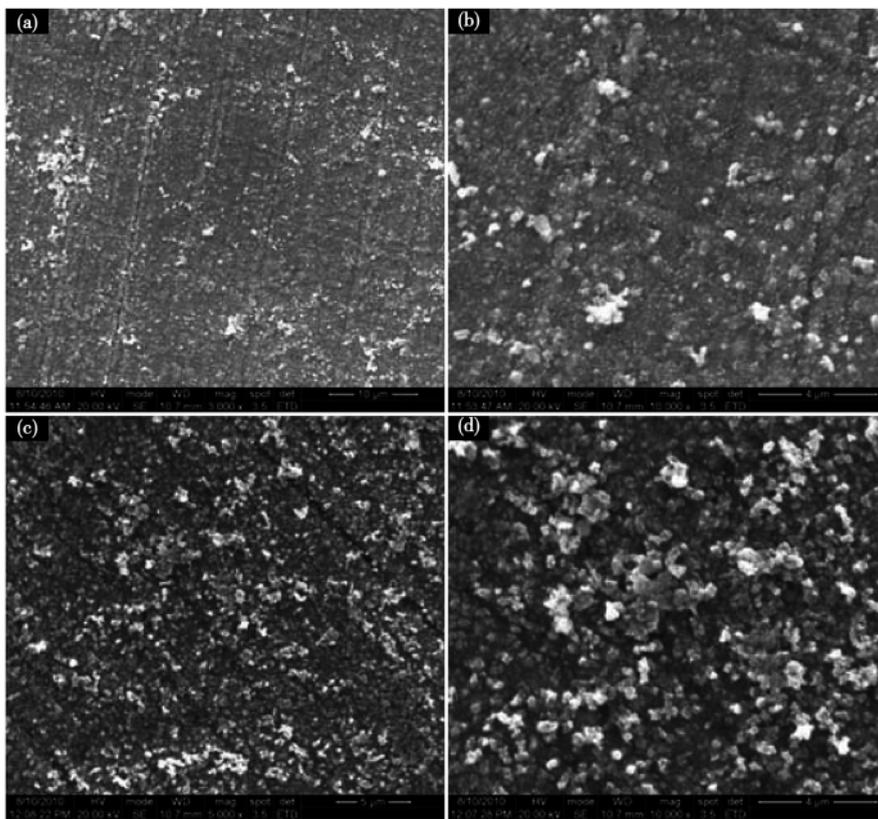


图6 在AVT(R)和AVT(O)条件下300 °C反应18 h后氧化膜的表面形貌
Fig.6 Surface morphology ofthe oxide film 18 hours after a reaction at 300 °C under the AVT(R) and AVT(O) condition

图 6 是试样在 AVT(R)/(O) 工况下反应 18 h 后氧化膜的表面形貌,图 6(a) 是 AVT(R) 条件下生成的氧化膜形貌图,可以看到,金属表面形成了一层均匀致密的氧化层,呈黑色,完全覆盖于金属表层,放大到 10000 倍时,即图 6(b) 图所示,氧化层零星

分布着大颗粒的氧化物质,其稀少而且分散;相反图 6(c) 和图 6(d),即 AVT(O) 条件下生成的氧化层形貌图,试样同样被一层黑色的氧化层完全覆盖,同时,氧化层上还生长着大颗粒晶体状的氧化物,其分布较均匀,集中而致密。

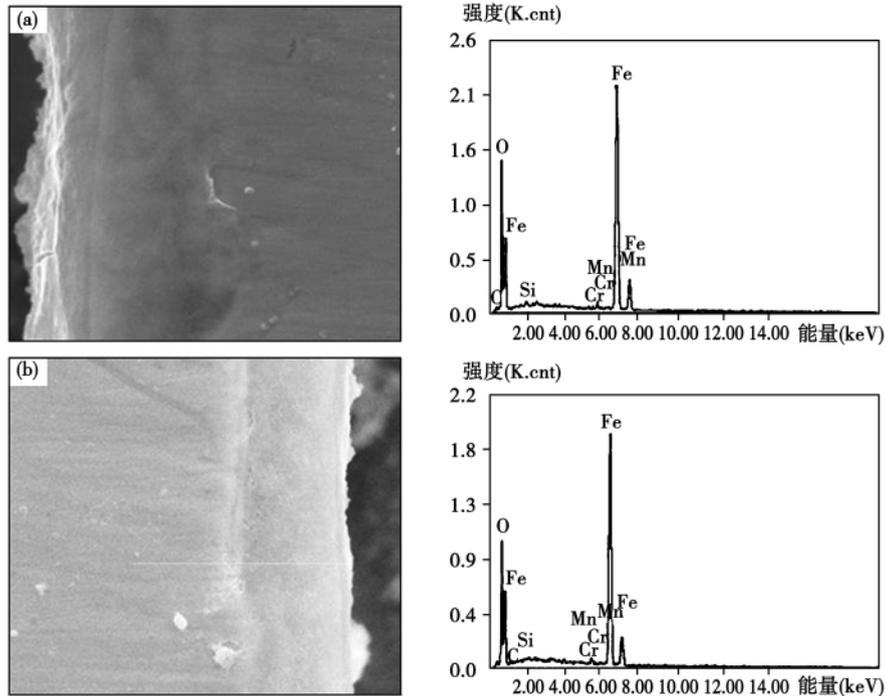


图 7 氧化膜的截面 SEM 照片和元素能谱图

Fig. 7 SEM photo of an oxide film section and element energy spectrum

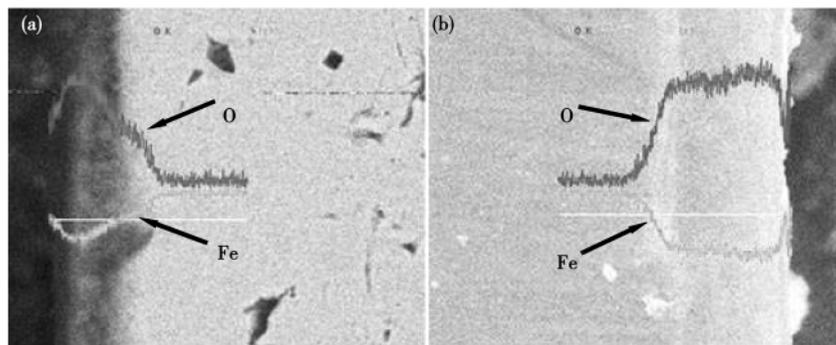


图 8 EDS 线扫描截面 Fe 和 O 元素的深度分析照片

Fig. 8 Photo for analyzing in depth Fe and O element on the EDS line scanning section

2.3 氧化膜断面形貌及元素分析

图 7 是氧化膜的断面形貌照片和元素能谱,图中 7(a) 表示的是试样在 AVT(R) 条件下形成的氧化膜,氧化膜分为两层,外层是 Fe_3O_4 ,厚约为 $3 \mu m$,内层是接触金属基体生长的过渡层,图中氧化膜包

裹的颜色较暗的部分,约为 $2 \mu m$,由于 XRD 中除 Fe_3O_4 并没有显示出其他的晶体结构,所以不能确定该部分具体的分子式,但是从图 8(a) 的深度分析中可以看出,O 和 Fe 元素的能量在内层区域确实有明显的变化,O 的能量从高到低不断的减少,说明 O

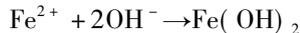
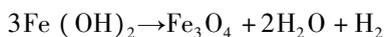
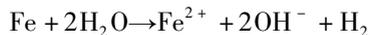
元素含量在此区域呈现递减的趋势直到平衡,平衡后氧的量为零,这时金属不会发生任何关于氧的化学反应,反应结束;Fe 元素的能量变化同 O 相反,同时到达平衡,所以证明内层也是 Fe 的氧化物,可以定义该层为 Fe_3O_4 的内伸层。

图 7(b) 图是试样在 AVT(O) 条件下形成的氧化膜,由图可见,氧化膜分为 3 层,最外层呈大颗粒状的 Fe_2O_3 ,较薄,同时 XRD 结果也给出了 62.54° 所对应的衍射峰是 Fe_2O_3 ,中间层是致密的 Fe_3O_4 层,约 $3\ \mu\text{m}$,其次是氧化膜的内层,该层不同于 a 图的内层,很薄。图 8(b) 中, O 和 Fe 的能量变化经历了 3 个部分,最外层由于较薄, O 的能量呈 V 字型变化较快,中间层 O 的含量最高,第三层是内层,跟 (a) 中内层不同的地方就是较薄。

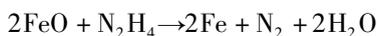
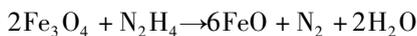
2.4 讨论

2.4.1 AVT(R) 氧化成膜机理

使用 AVT(R) 水工况的目的是为了抑制腐蚀,减少溶解到炉水中的腐蚀产物,从而减少腐蚀物在炉管内沉积。Fe 在此环境的反应包括:



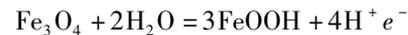
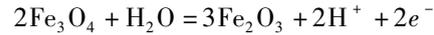
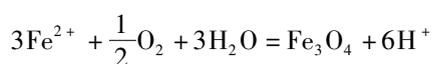
温度不同,所形成的氧化膜结构也不同, $300\ ^\circ\text{C}$ 时,试样中的铁发生扩散作用,Fe 原子向外迁移,而 H_2O 分解的 O^{2-} 渗透到金属的内部同 Fe 原子发生反应,并依次向外部延伸,形成与金属相接触的致密氧化膜,而外侧,溶液中由于存在 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$,降低了 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 的溶解,使其在金属表面沉积,同时随着温度的升高和反应的加剧, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 发生缩合反应,生成磁性 Fe_3O_4 ,形成了氧化膜的外层。溶液中的联胺具有还原的性质,它在高温条件抑制缩合反应的发生,其反应如下:



也是由于联胺不断把晶体状的 Fe_3O_4 还原成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$,同时随着溶液的流动,最外层被剥落,氧化膜变薄,上述的共同作用,得到了内层致密,而外层疏松,容易脱落的氧化膜。

2.4.2 AVT(O) 氧化成膜机理

在 AVT(O) 水工况下,使用氨水调节 pH 值, O_2 加速金属表面氧化膜的形成,从而起到保护管内壁的作用。Fe 在此环境的反应:



由于氧的浓度相对较大,随压力上升,氧分子同金属表层接触,迅速生成了一层氧化膜,这层膜就是氧化膜的 Fe_3O_4 层,随着这层膜的生成, O^{2-} 向金属内部扩散,形成了一层很薄的铁氧共存的氧化膜内层。这时,金属内部 Fe 原子的扩散作用受到了抑制,而 Fe_3O_4 层中的 Fe^{2+} 在从氧化膜孔隙迁移至外侧的过程中被 O_2 和 H_2O 电离出的 O^{2-} 共同氧化,生成了 Fe_2O_3 和 FeOOH (经过缩合反应变成 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$),并不断向外延伸形成氧化膜的最外层,成膜的同时, O_2 在反应中接受电子被还原,为 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} 以及 FeOOH 的缩合反应提供了能量。 Fe_2O_3 是从 Fe_3O_4 层的微孔处开始生长并覆盖孔隙,使 Fe_3O_4 层更加致密,而且 Fe_2O_3 属于大颗粒物质,不容易被水剥落,减少了氧化物沉积在炉管中的可能性,从而起到保护炉管的作用。

3 结 论

(1) AVT(R) 工况是通过还原性控制金属的腐蚀,而 AVT(O) 工况则加大腐蚀,理论上形成的氧化膜会比前者形成的更加完整,抗腐蚀性能也会更好。

(2) AVT(R) 条件下生成的氧化膜均匀致密,呈黑色,完全覆盖于金属表层;AVT(O) 条件下,试样同样被一层黑色的氧化层所完全覆盖,同时,氧化层上还生长着大颗粒晶体状的氧化物,其分布较均匀,集中而致密。

通过 XRD 得知,金属在两种溶液中反应产物主要是铁的氧化物, Fe_3O_4 的比例占了很大的部分,AVT(O) 条件下 Fe_2O_3 形成的晶型较好,而 AVT(R) 未形成晶型。

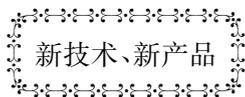
(3) AVT(R) 条件下形成的氧化膜,氧化膜分为两层,外层是 Fe_3O_4 ,厚约为 $3\ \mu\text{m}$,内层是接触金属基体向内生长的 Fe_3O_4 的内伸层。AVT(O) 条件下形成的氧化膜分为 3 层,氧化膜的内层,即 Fe_3O_4 的内伸层,中间层是致密的 Fe_3O_4 层,约 $3\ \mu\text{m}$,其次是最外层,呈大颗粒状的 Fe_2O_3 层,较薄。

参考文献:

- [1] 朱志平,孙本达,李宇春. 电站锅炉水化学工况及优化 [M]. 北京: 中国电力出版社, 2009.
ZHU Zhi-ping, SUN Ben-da, LI Yu-chun. Water chemical condition and optimization of an utility boiler [M]. Beijing: China Power Press, 2009.

- [2] 王志武,邓芳等. 20 g 钢高温高压水蒸汽氧化行为研究[J]. 腐蚀科学与防护技术,2008,5(3):170-172.
WANG Zhi-wu, DENG Fang, et al. Study of the oxidation behavior of 20g steel in high temperature and pressure steam [J]. Corrosion science and protection technology, 2008, 5(3): 170-172.
- [3] 朱志平,黄可龙,张玲,等. 高温状态下炉水 pH 值的变化特征研究[J]. 热能动力工程,2005,20(2):182-185.
ZHU Zhi-ping, HUANG Ke-long, ZHANG Ling, et al. Study of the variation characteristics of PH value of boiler water at a high temperature [J]. Engineering for thermal energy and power, 2005, 20(2): 182-185.
- [4] 朱志平,贺慧勇,周琼花. 汽包锅炉炉水 pH 值精确计算方法[J]. 中国电机工程学报,2003,23(4):172-176.
ZHU Zhi-ping, HE Hui-yong, ZHOU Qiong-hua. Method for precisely calculating the PH value of boiler water of a drum boiler [J]. Journal of China Electric Machinery, 2003, 23(4): 172-176.
- [5] 周国定. 电化学方法应用于电力设备腐蚀与防护的研究[J]. 腐蚀与防护,1999,5(5):216-218.
ZHOU Bao-ding. Study of the application of the electrochemistry method in the corrosion and protection of electric power equipment [J]. Corrosion and Protection, 1999, 5(5): 216-218.
- [6] 张都清,徐敬军. 9Cr-1Mo 钢在含水蒸汽气氛中的氧化行为[J]. 材料研究学报,2008,12(6):599-603.
ZHANG Du-qing, XU Jing-jun. Oxidation behavior of 9Cr-1Mo steel in a steam atmosphere [J]. Journal of Material Studies, 2008, 12(6): 599-603.
- [7] 朱发文,张乐福. 奥氏体 304NG 不锈钢在 550 °C /25 MPa 超临界水中的腐蚀行为[J]. 原子能科学技术,2009,6(6):518-522.
ZHU Fa-wen, ZHANG Le-fu. Corrosion behavior of 304NG austenitic stainless steel in supercritical water at 550°C /25Mpa [J]. Atomic energy science and technology, 2009, 6(6): 518-522.
- [8] 朱志平,黄可龙,杨道武,等. 锅炉给水系统腐蚀原因分析[J]. 腐蚀科学与防护技术,2005,17(3):195-197.
ZHU Zhi-ping, HUANG Ke-long, YANG Dao-wu, et al. Analysis of the causes for corrosion in a boiler feedwater system [J]. Corrosion science and protection technology, 2005, 17(3): 195-197.
- [9] SHEGHEITO DEKI, NAOHIRO YOSHIDA. Growth of metal oxide thin films from aqueous solution by liquid phase deposition method [J]. Solid State Ionics, 2002, 1: 1-9.
- [10] SATOSHI TAKEDA, MAKOTO FUKAWA. Role of surface OH groups in surface chemical properties of metal oxide films [J]. Materials Science and Engineering, 2005, 119: 265-267.

(编辑 陈滨)



新技术、新产品

蜂窝状密封工业应用效果

据《Электрические станции》2010年2月刊分析了围带上方蜂窝状密封在K-300-240型汽轮机组上工业应用效果。给出了上述汽轮机高压缸通流部分利用围带上方蜂窝状密封的各种结构方案。

根据两次大修之间进行的热力试验结果,分析了蜂窝状密封的运行效果。

列举了在高压缸内安装有围带上方蜂窝状密封的K-300-240型汽轮机组运行情况。

在超临界蒸汽参数汽轮机的高压缸内安装围带上方蜂窝状密封,汽缸相对内效率提高1%~1.5%,相当于使额定工况下的输出功率增加1~1.2 MW。

在安装蜂窝状密封的情况下,能保证工作能力符合技术运行规则标准,其中包括振动状态的要求。

根据围带上方蜂窝状密封在超临界蒸汽参数K-300-240中的运行经验,可以考虑把它们安装在T-250/300-240、K-500和K-800汽轮机上。

(吉桂明 摘译)

lished. In most cases, the deviation between the value predicted by using the above-mentioned formula and the actually measured one is within a range of $\pm 10\%$, indicating that the formula can be used for on-line operation control and prediction of NO_x emissions concentration of a boiler. **Key words:** supercritical boiler, wall-type combustion system, low NO_x emission, operating factor, multi-variable linear regression

AVT 水工况条件下水冷壁管形成氧化膜的特性研究 = **Study of the Formation Characteristics of Oxide Film on Waterwall Tubes Under the AVT(All Volatilization Treatment) Water Condition** [刊,汉] ZHANG Hui, ZHU Zhi-ping, XING Ling-ling, et al(College of Chemical and Biological Engineering, Changsha University of Science and Technology, Changsha, China, Post Code: 410114) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. - 2011, 26(6) . - 732 ~ 737

By using electrochemical, XRD, SEM/EDAX etc. testing methods, studied were the morphology and structure of the oxide film on the waterwall tubes of a 600 MW boiler formed in the process of oxidation after 18 hours at 300 °C under both AVT (all-volatile treatment) (R) and AVT (O) water condition with the mechanism for forming such oxide film being analyzed. The research findings can offer guidance for reducing the high temperature corrosion of metals in actual operations. It has been found that the oxide film formed under the AVT (R) condition can be divided into two layers. The inner layer represents an inner extension layer of Fe_3O_4 , which grows inwards by contacting with the metal body and the outer layer represents a uniform and compact layer, being in black color and wholly overlaid on the metal surface. However, the oxide film formed under the AVT(O) water condition can be divided into three layers, i. e. an inner layer of the oxide film (inner extension layer of Fe_3O_4), an intermediate compact layer of Fe_3O_4 , which covers the whole surface layer of the specimen and on which oxide Fe_2O_3 also grows as large crystal particles, thus, an outer layer is formed. **Key words:** AVT (all-volatile treatment) (R) / (O), waterwall tube, oxide film, film formation mechanism

基于提升小波包的离心泵故障诊断方法 = **Method for Diagnosing the Fault of a Centrifugal Pump Based on a Lifting Wavelet Package** [刊,汉] ZHOU Yun-long, SUN Bin (College of Energy Source and Power Engineering, Northeast Electric Power University, Jilin, China, Post Code: 132012), ZHAO Peng (College of Energy Source and Power Engineering, North China University of Electric Power, Beijing, China, Post Code: 102206) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. - 2011, 26(6) . - 738 ~ 742

To accurately diagnose the vibration fault of a centrifugal pump, presented was a method for diagnosing the vibration fault of a centrifugal pump based on a lifting wavelet package and a relevant vector machine. Firstly, the lifting wavelet method was used to quickly extract the decomposition coefficient energy and time-domain statistical parameters of vibration signals in various states to serve as the characteristic variables. In the light of the problem of a low speed in diagnosis due to a low sparsity of the supporting vector machine, a relevant vector machine can be utilized to accomplish the classification diagnosis. The research results show that the method in question can effectively diagnose any vibration fault of a centrifugal pump with its diagnostic rate being as high as 95.5%. Compared with