

重碳酸盐型地热水中金属腐蚀的研究

王伟彬 夏文惠*
(中山大学化学系) (广州能源研究所)

摘 要

对九种金属材料在地热水中进行现场挂片试验,测定了金属的腐蚀电位,极化曲线和极化电阻;RTF涂料能防止金属在重碳酸盐型地热水中受腐蚀。

地热水成份复杂,温度高,对金属材料有很大的腐蚀性。所以建设地热电站时必须选择适当的金属材料,采取必要的防护措施。国内外在这方面开展了一些研究工作^[1-5]。我们在我国第一个地热电站——丰顺邓屋地热电站的重碳酸盐型地热水中进行了现场挂片试验;测定了铸铁, A3, 45*钢, 1Cr13, 1Cr18Ni9Ti, H62黄铜, LY3铝合金, 镀锌铁, 钛等金属材料的腐蚀电位和极化曲线,还应用线性极化技术测定了极化电阻,计算出腐蚀电流,并对防护措施进行了初步试验。

实 验

一、现场挂片试验

各种金属试片规格一般为:100mm×50mm,而钛为50mm×40mm,45*钢为φ15mm×100mm。试验池长1.5米,宽1米,高0.7米。水流量为144升/小时,水温83°~85°C,pH值为7.1,地热水成份见表一。挂片部位分别为:1.地热水中;2.水-气界面附近;3.蒸气中。平行试样三块,分批取出,按腐蚀失重计算出平均腐蚀速度和年腐蚀深度。

表一 丰顺地热水主要成份

成 分	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	K ⁺ +Na ⁺	Fe ⁺⁺⁺	Fe ⁺⁺	NH ₄ ⁺
含量(毫克/升)	5.41	2.07	99.27	0.210	0.030	0.050
成 分	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ⁻	F ⁻	游离CO ₂	侵蚀性CO ₂
含量(毫克/升)	225.15	9.93	7.20	12.40	23.17	15.20

• 本系杨綺琴、刘冠昆、方北龙、沙丽嫦,广州能源研究所朱德燕参加工作。

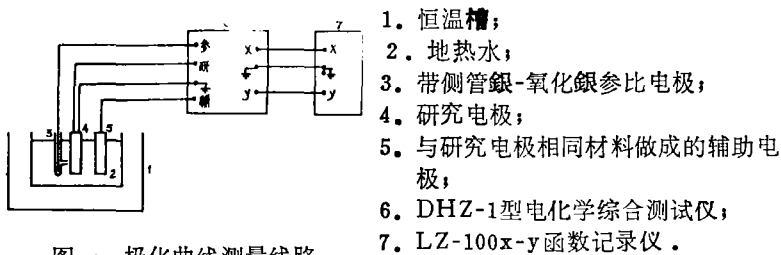
二、电化学性能测定

1. 参比电极选择：在较高温的水溶液中常用银—氯化银电极作参比电极。我们用浸渍法，热分解法和电解法制作了 $\text{Ag}, \text{AgCl}|\text{KCl}$ (饱和或0.1N) 电极。稳定性、重现性和极化性能测定的结果表明，银—氯化银电极是适用的。

2. 腐蚀电位测量：采用电子管伏特计；参比电极为带侧管的银—氯化银电极；研究电极表面积为 5cm^2 ，经01, 02, 03, 04砂纸打磨，并用酒精除油清洗，其余部份用绝缘清漆封闭。

3. 极化曲线测定：实验室采用恒电位法测定极化曲线，测量线路如图一所示。研究电极制备同腐蚀电位测定时一样。测定过程中注意研究电极与参比电极的联接，尽量减少欧姆电位降的影响。在现场测定极化曲线时，采用恒电流法。

4. 极化电阻测定：采用两种方法：一是用 HXT-2 金属快速腐蚀测试仪进行测定；二是按图一线路，利用线性极化技术进行测量。



图一 极化曲线测量线路

结果和讨论

一、腐蚀状况和腐蚀速度

各种金属试片的平均腐蚀速度和腐蚀深度见表二。

在地热水中，铸铁、A3、45*钢腐蚀失重较多，是均匀腐蚀；H62黄铜、LY3铝合金、镀锌铁腐蚀失重较少；1Cr13、1Cr18Ni9Ti、钛极微，尤其是钛、铸铁、A3、45*钢腐蚀速度随着时间的延长而减少（可能与腐蚀产物有一定的保护作用有关）。

在水气界面，铸铁、A3、45*钢在水线处都有明显的水线腐蚀发生，尤其A3，在不到一年的时间里腐蚀深度达到0.6毫米。

1Cr13、1Cr18Ni9Ti在地热水蒸气中有许多点状腐蚀，呈棕黑色，1Cr13尤其明显（可能气相中含腐蚀物较多）。

镀锌铁片在地热水中，边缘有腐蚀点，但离试片侧边10mm以内镀层基本完好，比较适用于重碳酸盐型地热水。LY3铝合金在蒸气中发生较严重的点腐蚀，有个别的腐蚀点穿透试片，而浸在地热水中的LY3铝合金表面除极个别的点腐蚀外表面基本完好。在蒸气中的H62黄铜，表面有较密集的针孔状的点蚀，而在水中没有这种情况，表面也比较完好。钛在蒸气，气-液界面和水中，其表面都保持完好状况。

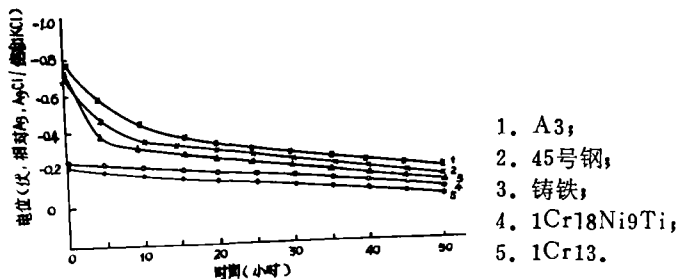
表二. 九种金属材料在丰顺地热水中平均腐蚀速度和腐蚀深度

材 料	挂片时间	腐蚀速度(克/米 ² 小时)			腐蚀深度(毫米/年)		
		蒸气中	气-液	地热水中	蒸气中	气-液	地热水中
A3	两个月	0.24	0.21	0.16	0.27	0.24	0.18
	半 年	0.014	0.035	0.020	0.016	0.039	0.022
	一 年	0.015	0.039	0.014	0.017	0.043	0.015
铸 铁	两个月	0.13	0.15	0.10	0.15	0.18	0.12
	半 年	0.056	0.037	0.040	0.065	0.043	0.047
	一 年	0.017	0.028	0.024	0.020	0.033	0.028
45* 钢	两个月	0.047	0.062	0.054	0.053	0.069	0.060
	半 年	0.028	0.030	0.027	0.031	0.034	0.030
	一 年	0.010	0.029	0.013	0.010	0.033	0.014
H62	两个月	0.030	0.019	0.009	0.030	0.020	0.009
	半 年	0.021	0.008	0.007	0.022	0.009	0.008
	一 年	0.018	0.004		0.018	0.004	
LY3	两个月	0.009	0.014	0.004	0.029	0.046	0.011
	半 年	0.004	0.005	0.003	0.013	0.015	0.010
	一 年	0.001	0.001	极微	0.004	0.004	极微
镀锌铁	两个月	-	-	-	-	-	-
	半 年	0.017	0.016	0.015	0.021	0.020	0.019
	一 年	极微	极微	极微	极微	极微	极微

1Cr₁₃, 1Cr₁₈Ni₉Ti和钛进行同样的试验, 结果都是“极微”。

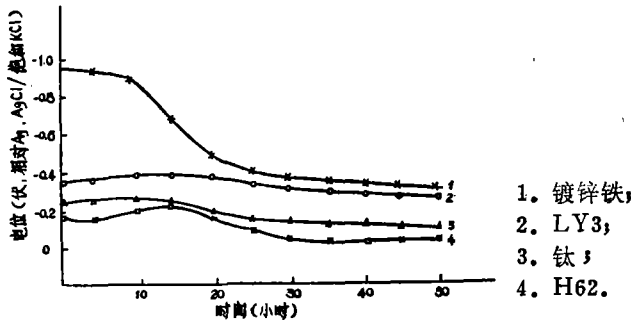
二、腐蚀电位与极化曲线

从图二可知, 铸铁、45* 钢、A3的稳定腐蚀电位比较接近, 且比1Cr₁₃、1Cr₁₈Ni₉Ti的电位负, 所以腐蚀较严重, 与挂片试验结果相符; 其腐蚀电位稍向正移, 10小时后向正移逐渐减慢, 可能是腐蚀产物使活化表面降低的结果。1Cr₁₃、1Cr₁₈Ni₉Ti的电位都较稳定, 并稍向正移动, 亦与它们在地热水中较稳定是一致的。



图二 腐蚀电位-时间曲线

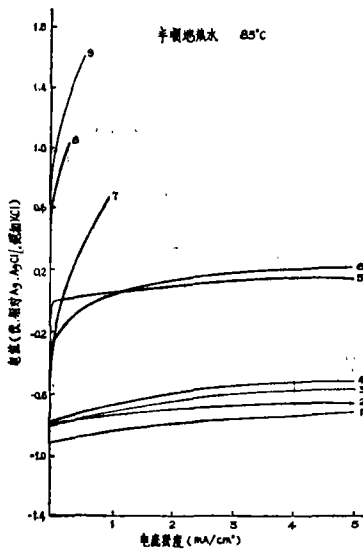
从图三可知，镀锌铁的稳定腐蚀电位向正移动近0.6V，然后趋于稳定，可能是进入地热水后生成了钝化膜。LY3铝合金一直保持在较正的电位（相对于Al/Al⁺⁺⁺而言），表明其原有保护膜进入地热水后仍然存在（与中山氯化钠型地热水比较，LY3铝合金电位向负移，表明其保护膜被破坏，因此腐蚀严重）。



图三 腐蚀电位-时间曲线

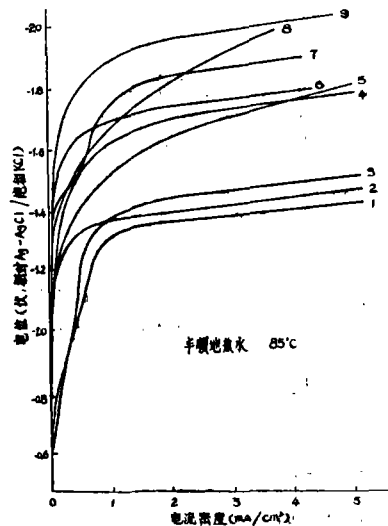
用恒电位法在实验室测得九种金属材料的阴阳极极化曲线见于图四、五。曲线表明，钛的阳极极化明显地比阴极极化大，阳极过程对腐蚀起控制作用。铸铁、A3、45#钢的阴极极化较阳极极化大，表明阳极反应容易进行，较易腐蚀。

在现场与在实验室测定的极化曲线比较，规律大致相同。



图四 阳极极化曲线（恒电位法）

- 1. 铸铁； 2. 镀锌铁；
- 3. A3； 4. 45#钢；
- 5. H62； 6. LY3；
- 7. 1Cr13；
- 8. 1Cr18Ni9Ti； 9. 钛。



图五 阴极极化曲线

- 1. 铸铁； 2. 45#钢；
- 3. A9； 4. H62；
- 5. 1Cr18Ni9Ti；
- 7. LY3； 8. 1Cr13；
- 9. 镀锌铁。

三、极化电阻和腐蚀电流

应用线性极化技术检测金属腐蚀速度的简单原理是：极化时，电位的变化和电流的变化有线性关系（ ΔE 一般在10mV以内）。极化电阻：

$$R_p = \frac{\Delta E}{i} \quad (1)$$

采用Stern—Geary方程式计算腐蚀电流 i_k 。

$$i_k = \frac{b_a \cdot b_c}{2.3(b_a + b_c)} \cdot \frac{1}{R_p} \quad (2)$$

其中 b_a, b_c 分别为阳极和阴极反应的Tafel常数。令

$$K = \frac{b_a \cdot b_c}{2.3(b_a + b_c)} \quad (3)$$

则
$$i_k = \frac{K}{R_p} \quad (4)$$

b_a, b_c 可从电位(E)— $\log i$ 极化曲线的斜率求出。 R_p 可依(1)式算出，则 i_k 可计算出来。

测定的各种金属材料在丰顺地热水中的极化电阻值、 b_a, b_c 值及腐蚀电流列于表三。

从表三可知，各种金属材料在丰顺地热水中，极化电阻大小的规律与现场挂片腐蚀速度的大小结果相符。表明应用线性极化技术测定金属在重碳酸盐型地热水中的腐蚀速度是可行的。

表三、在丰顺地热水中测定的各种金属材料的极化电阻及 b_a, b_c, K, i_k 值

材 料	铸铁	A3	45*钢	ICr13	ICr18Ni9Ti	H62	LY3	钛	镀锌铁
$R_p \times 10^{-3} \Omega$	1.0	1.3	1.5	12.5	16.7	6.9	6.3	很大	2.4
b_a (mV)	94.8	139.8	122.4	121.2	80.8				
b_c (mV)	128.6	85.0	163.2	128.5	103.3				
K	23.7	23.0	30.4	27.1	19.7				
$i_k \mu A/cm^2$	23.7	17.7	20.3	2.17	1.18				

四、涂料防护

RTF涂料⁽⁶⁾和另一类涂料(氯磺化聚乙烯)试片在丰顺地热水中挂片的结果表明，RTF涂料在地热水中，蒸气中和气液界面之间都没有产生鼓泡、剥落现象，情况良好。因此，这种涂料用来防护地热发电设备的腐蚀是有前途的。

参 考 文 献

- [1] [英] H. C. H. 阿姆斯特德, 地热能, 科学出版社, (1978)。
[2] Marshall and A. J. Hugill, *Corrosion*, 13 (1957), 5, 329。
[3] Leonard C. Rowe and Monte S. Walker, *Corrosion*, 17 (1961), 7, 106—107。
[4] 中国科学院金属腐蚀协作组, 金属腐蚀与保护, (1975), 2, 18—26。
[5] 吴剑、黄国柱、计兰宝, 地热电站的防材与防护, (1976)。
[6] 一机部武汉材料保护研究所, 羊八井地热电站设备抗地热蒸气腐蚀涂料阶段研究报告, (1980)。

A Study on Corrosion of Metallic Materials in Geothermal Water of Bicarbonate Type

Wang Weibin Xia Wenhui

Abstract

The nine metallic materials have been hung in geothermal water and corrosive potential, polarizing curve and polarizing resistance have been measured. The corrosion under this condition maybe prevented by RTF coating.