

烟囱用耐候钢在海水脱硫中的腐蚀研究及寿命预测

宁文涛, 冯皓, 赵钺

(中国电器科学研究院有限公司 工业产品环境适应性国家重点实验室, 广州 510663)

摘要: 通过电化学技术、现场暴露试验研究了海水脱硫对电厂烟囱钢内衬Corten钢的腐蚀行为影响, 并利用灰色模型 $GM(1,1)$ 对烟囱内衬在实施海水脱硫工艺后的使用寿命进行了预测。研究表明, 实施海水脱硫工艺后会加速烟囱内衬Corten钢的腐蚀且在烟囱140 m高度附近腐蚀速率最大; Corten钢在腐蚀初期腐蚀速率逐渐增大, 约1 a后进入稳定腐蚀状态; Corten钢焊缝区相对于基体是阴极, 处于被保护状态; Corten钢在海水脱硫烟气中最大腐蚀速率的灰色预测公式为 $\hat{x}(k+1) = -0.43211e^{-0.10515k} + 0.45811$ 。

关键词: 海水脱硫; Corten钢; 灰色模型; 腐蚀行为

中图分类号: TG172.3; TG174.3⁺6 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2013)01-0017-05

Corrosion Study and Life Prediction of Weathering Steel for Chimney in Seawater Desulfurization

NING Wen-tao, FENG Hao, ZHAO Yue

(State Key Laboratory of Environmental Adaptability for Industrial Products,
China Electric Apparatus Research Institute, Guangzhou 510663, China)

Abstract: The influence of seawater desulfurization on the corrosion behavior of Corten steel-weathering steel for chimney was studied based on electrochemical techniques and field exposure test. The service life of chimney lining was forecasted after implementing seawater desulfurization to the chimney lining by using grey model $GM(1,1)$. The result showed that the implement of seawater desulfurization accelerates the corrosion of Corten steel for chimney lining and the corrosion rate reaches maximum at 140-meter high place of the chimney; the corrosion rate of Corten steel increases gradually at the initial stage and the corrosion rate of Corten steel becomes stable about 1 year later; the weld area of Corten steel is cathode relative to the base and in a protected status; in the fuel gas of seawater desulfurization, the grey forecast formula of maximal corrosion rate of Corten steel is $\hat{x}(k+1) = -0.43211e^{-0.10515k} + 0.45811$.

Key words: seawater desulfurization; Corten steel; grey model; corrosion behavior

据统计,我国燃煤排放的SO₂排放量已居世界首位^[1]。目前,烟气脱硫是控制SO₂排放的有效方法之一。我国沿海地区工业发达,火电厂较多,SO₂污染也较严重,因此利用海水烟气脱硫将具有十分重要

收稿日期: 2012-08-11

作者简介: 宁文涛(1983—),男,湖北孝感人,硕士,工程师,主要从事金属腐蚀与防护工作。

的意义^[2-3]。然而,经海水脱硫后的烟气水分含量高、湿度大、温度低,烟气可能会处于全结露状态,使设备面临更为严重的腐蚀问题。电厂的烟囱内筒一般使用耐候合金钢制成,海水脱硫后烟气的改变必然会对烟囱内衬用钢的腐蚀产生影响^[4]。因此,研究海水脱硫后烟气对烟囱用耐候钢的腐蚀行为就显得十分重要,需对钢制烟囱内筒在海水脱硫装置运行后的危险性进行评估。

1 试验材料及方法

试验所用材料直接从电厂烟囱的钢内衬上截取,该钢内衬为常用的耐候钢——Corten钢,截取部位包括焊接部分,把现场截取的试样分别加工成试验所需尺寸的小试样。

使用德国莱卡DM6000金相显微镜对基体和焊缝的金相组织、夹杂物进行了分析。使用全谱直读电感耦合等离子体发射光谱分析技术(ICP-AES)测定了Corten钢的成分。采用动电位极化技术测量了Corten钢基材、焊接热影响区、焊缝的电化学性能。试验模拟溶液配置为 $w(\text{H}_2\text{SO}_4)=50\%$, $w(\text{NaCl})=3.5\%$,同时选用 $w(\text{H}_2\text{SO}_4)=50\%$ 的溶液进行对比,溶液温度均为70℃。切割好的试样经过磨制、镶嵌制成标准电化学试样,尺寸为10 mm×10 mm×10 mm。电化学测量时采用标准的三电极体系,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),检测设备为普林斯顿M273A恒电位仪。

采用现场挂片的试验方法对Corten钢在海水脱硫装置运行下的实际烟气环境腐蚀情况进行了研究和探讨。现场挂片试样的尺寸约为50 mm×100 mm×3 mm,试样表面粗糙度为3.2 μm。试样经有机溶剂去油污,用游标卡尺精确测量尺寸,置于干燥器中24 h后使用电子天平精确称量。

2 结果与分析

2.1 Corten钢的成分及组织分析

根据GB/T 13298—1991《金属显微组织检验方法》对Corten钢基材及焊缝的显微组织进行了观察,如图1所示。根据GB/T 10561—2005《钢中非金属夹杂物含量的测定 标准评级图显微检验法》对Corten钢基材及焊缝区非金属夹杂物及其类型进行了评定,如图2所示。电厂烟囱钢内衬的成分结果见表1。

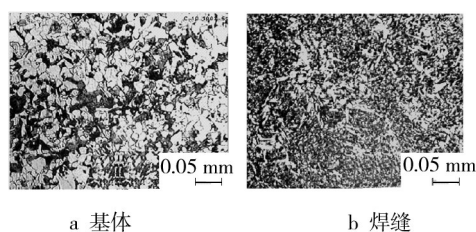


图1 Corten钢的组织观察

Fig. 1 Microstructure of Corten steel

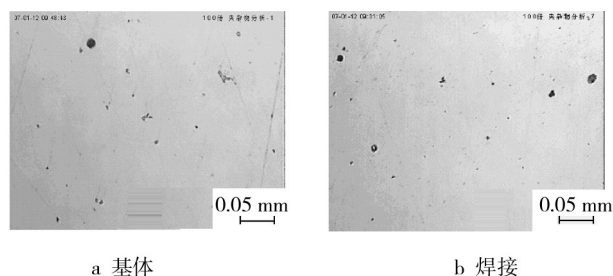


图2 Corten钢的夹杂物观察

Fig. 2 Inclusion conditions of Corten steel

通过分析可知,Corten钢的组织为亚共析钢,由

表1 Corten钢的化学成分及其质量分数

Table 1 Composition analysis of Corten steel

元素	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	V
实测	0.16	0.29	0.98	0.010	0.0095	0.285	0.52	0.053
名义 ^[5]	0.01~0.19	0.15~0.30	0.90~1.25	≤0.04	≤0.05	0.25~0.40	0.04~0.65	0.02~0.10

铁素体和珠光体组成;焊缝区是典型的焊接组织。钢中的非金属夹杂物主要是硫化物和硅酸盐的混合夹杂,焊缝处观察到少量的由焊接引起的氧化物夹杂,夹杂物级别均小于3级。从成分和组织看,该钢种符合标准及厂家采购合同的要求。

2.2 电化学性能分析

Corten 钢在试验溶液中的极化曲线如图3所示,Corten 钢在试验溶液中的阴、阳极过程均为活化极化过程,即反应的控制步骤是电化学反应步骤。从极化曲线得出的电化学参数分析结果如图4所示。分析可知,Cl⁻的引入使得Corten 钢的自然腐蚀电位负移,即Corten 钢在Cl⁻存在时更容易腐蚀。海水脱硫后带入的Cl⁻会加速烟囱内衬的腐蚀。Corten 钢焊缝区的自然腐蚀电位和零电流电位均较基体偏正,说明Corten 钢焊缝区相对于基体是阴极,处于被保护状态。该电厂烟囱内筒用Corten 钢在海水脱硫运行中,焊缝局部腐蚀不会在近焊缝区造成刀线状的腐蚀深坑。

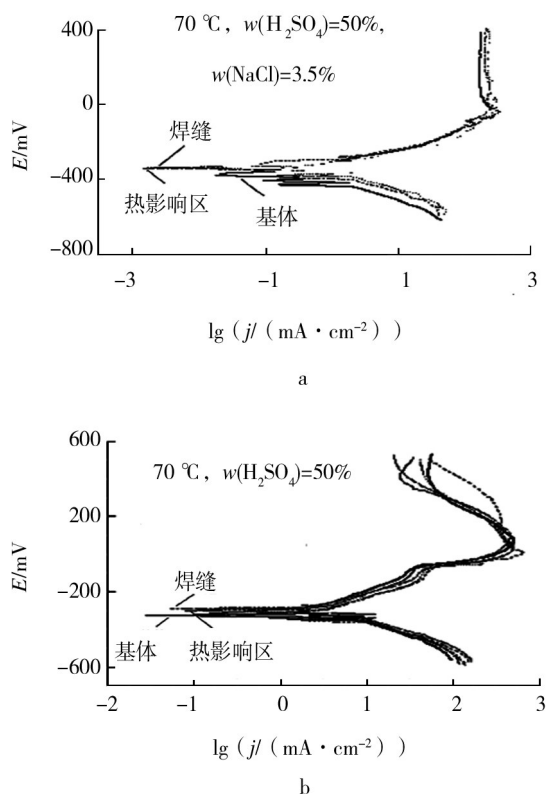


图3 Corten 钢在模拟溶液中的极化曲线

Fig. 3 Polarization curves of Corten steel in simulated solution

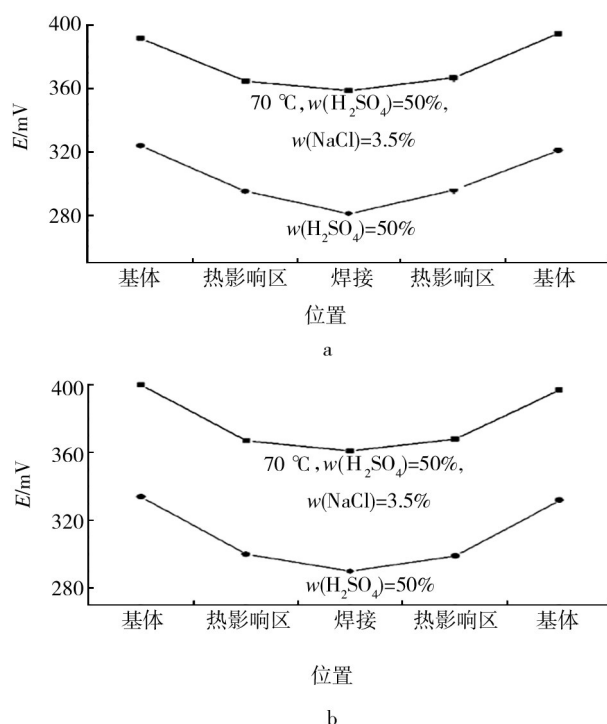


图4 Corten 钢极化曲线的分析结果

Fig. 4 Polarization curve analysis results of Corten steel

2.3 现场挂片试验结果

2.3.1 腐蚀速率分析

在电厂烟囱内(排放海水脱硫后的烟气)不同高度处进行了挂样暴露试验,为了对比,在另一烟囱(排放未经海水脱硫的烟气)相同高度处也进行了挂片。挂片试验结束后,用失重(质量损失)法测定Corten 钢的腐蚀速率,结果如图5所示。从图5中可

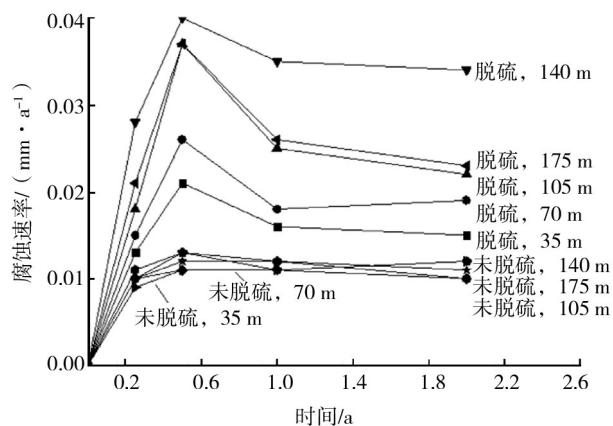


图5 Corten 钢的腐蚀速率

Fig. 5 Corrosion rate of Corten steel

以看出,Corten 钢在脱硫状态下比在未脱硫状态下的腐蚀状况严重。在腐蚀初期,腐蚀速率逐渐增大;挂片试验进行到约 1 a 的时候,腐蚀速率变化不明显,即试样进入了稳定腐蚀状态。同时,试验中还可观察到 Corten 钢在烟囱 140 m 高度附近腐蚀最为严重,这可能是由于脱硫后烟气温度下降,烟气的抬升能力降低,在烟囱 140 m 高度附近形成正压区,从而导致钢内筒腐蚀加剧。

2.3.2 腐蚀形貌及成分分析

挂片试验后,试样表面的腐蚀产物形貌如图 6 所示,腐蚀产物成分分析如图 7 所示。在腐蚀初期,由于海水脱硫烟气中 Cl^- 等活性粒子的存在,烟气中的腐蚀介质会破坏钢材表面在空气中形成的预氧化膜,钢材表面出现大量的蚀点。蚀点的形貌多呈圆环状,中心的腐蚀产物呈针状或片状。随后钢材进入一个快速腐蚀期,有大量新的点蚀生成,而且先期形成的针状腐蚀产物逐渐长大,连接形成团块状。在团块状的腐蚀产物中间部分,由于生长应力的作用,腐蚀产物开裂,暴露出下层新鲜的基体金属,烟气中的 Cl^- , SO_4^{2-} 等进一步与基体金属反应,使得金属进一步腐蚀。当腐蚀产物膜基本覆盖钢材表面时,烟气中的腐蚀介质要扩散进腐蚀产物层到达金属表面后,腐蚀才能进一步进行,此时钢材进入稳定腐蚀状态,这也解释了上述腐蚀速率变化形势的原由。从 XRD 分析结果可见,Corten 钢在腐蚀初期生成的腐蚀产物以亚铁硫酸盐为主,在腐蚀初期并未发现 Cr, Cu, V 等的腐蚀产物生成,这可能是由于合金元素添加量过少,生成的腐蚀产物太少而难以检出,证明在高硫烟气环境,Corten 钢中的合金元素

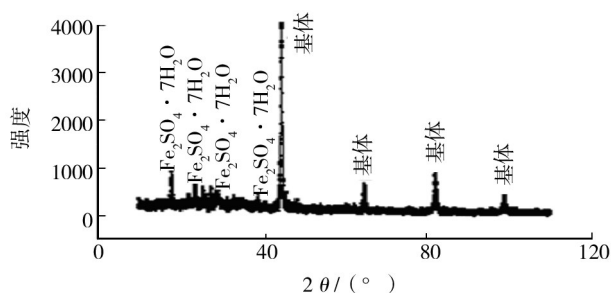


图 7 腐蚀产物成分分析

Fig. 7 Composition analysis of corrosion products

Cr, Cu, V 等并不足以保护基体免受腐蚀。

现场挂片试验后焊缝处的腐蚀形貌如图 8 所示,可以清楚地观察到基体的腐蚀明显比焊缝的腐蚀严重。其原因是 Corten 钢焊缝区的自然腐蚀电位和零电流电位均较基体偏正,Corten 钢焊缝区相对于基体是阴极,处于被保护状态,这一观察结果同上述的电化学性能分析结果相吻合。

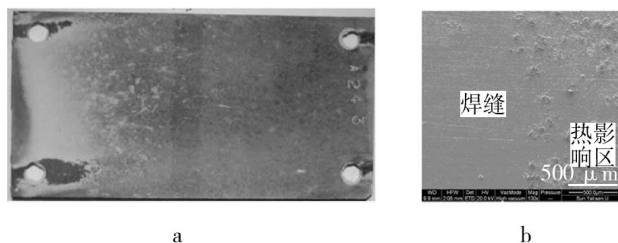


图 8 现场挂片试验后焊缝处的腐蚀情况

Fig. 8 Corrosion status of welding line after field exposure test

2.4 灰色模型 $GM(1,1)$ 预测 Corten 钢的腐蚀速率

灰色模型 $GM(1,1)$ 是一种对含有不确定因素系统进行预测的方法,通过对原始数据进行生成处理来寻找系统变化的规律,弱化数据的随机因素,生成较强规律性的数据,从而预测事物未来的发展趋势。钢材在大气环境中的腐蚀受到许多复杂因素的影响,其中许多因素的影响是不了解或不甚了解的,是理所当然的灰色系统,可应用灰色理论方法,通过对系统的腐蚀数据进行处理,从杂乱无章的离散现象中找出内在规律^[6-7]。

Corten 钢在烟囱 140 m 高度附近腐蚀最为严重,该高度处 Corten 钢在海水脱硫烟气中 2 a 的腐蚀速率实测数据见表 2。利用灰色模型 $GM(1,1)$ 对表 2

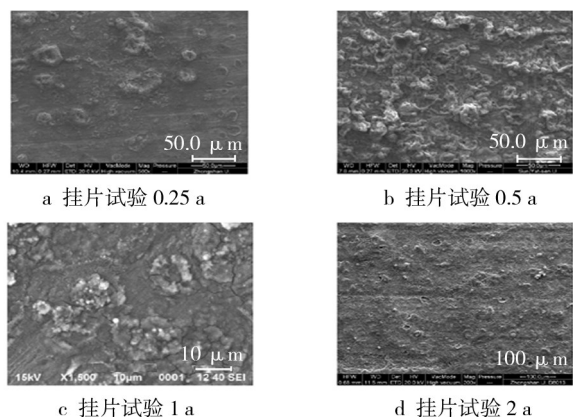


图 6 腐蚀产物形貌

Fig. 6 Microstructure of corrosion products

中的数据建立模型来预测海水脱硫过程中烟囱内衬用钢的腐蚀速率。

表2 Corten钢在烟囱140 m处的腐蚀速率

Table 2 Corrosion rate of Corten steel measured at 140-meter high place of the chimney

序号 k	1	2	3	4
试验时间/a	0.25	0.5	1	2
腐蚀速率/(mm·a ⁻¹)	0.026	0.044	0.037	0.036

令 $x^{(0)}(k)$ 表示钢材的腐蚀速率,则原始序列见式(1)。

$$x^{(0)}(k)=(0.026,0.044,0.037,0.036) \quad (1)$$

根据公式 $x^{(1)}(k) = \sum_{m=1}^k x^{(0)}(m)$ 对数据进行处

理,得到序列:

$$x^{(1)}(k)=(0.026,0.07,0.107,0.143) \quad (2)$$

对 $x^{(1)}$ 建立白化形式的微分方程 $\frac{dx^{(1)}}{dt} + ax^{(1)} = b$, 并通过数学计算得出 $a=0.105\ 15$, $b=0.048\ 17$, $b/a=0.458\ 11$ 。代入公式 $\hat{x}^{(1)}(k+1) = (x^{(0)}(1) - \frac{b}{a}) \cdot e^{-ak} + \frac{b}{a}$, 即可得到 $x^{(1)}(k)$ 的模拟计算式, 见式(3)。

$$\hat{x}^{(1)}(k+1) = -0.432\ 11e^{-0.105\ 15k} + 0.458\ 11 \quad (3)$$

式(3)即为 Corten 钢在海水脱硫烟气中最大腐蚀速率的灰色预测公式。根据该公式计算得到模型的预测值, 见表3。

采用后验差检验方法来探讨模型的精度, 对表3中的数据进行计算, 得到后验差比值:

表3 Corten钢在烟囱140 m处的腐蚀速率预测值

Table 3 Predicted corrosion rate of Corten steel at 140-meter high place of the chimney

序号	1	2	3	4	5	6	7
时间/a	0.25	0.5	1	2	4	8	16
腐蚀速率实测值/(mm·a ⁻¹)	0.026	0.044	0.037	0.036	—	—	—
腐蚀速率灰色预测值/(mm·a ⁻¹)	0.026	0.043	0.039	0.035	0.031	0.029	0.025
相对误差/%	0	2.27	5.41	2.78	—	—	—

$$C = \sqrt{\frac{S_2}{S_1}} = \sqrt{\frac{1.5 \times 10^{-6}}{4.65 \times 10^{-5}}} = 0.18$$

小误差概率:

$$P = P\{|\varepsilon_{(k)} - \bar{\varepsilon}| < 0.6745S_1\} = 3$$

将计算所得 C 和 P 的指标与表4中指标对比可以看出, 该模型预测精度为“好”。

表4 模型精度等级

Table 4 Accuracy grade of the model

后检验比值 C	<0.35	<0.45	<0.50	≥0.65
小误差概率 P	>0.95	>0.80	>0.70	≤0.70
预测精度等级	好	合格	勉强合格	不合格

3 结论

1) 海水脱硫后会加速烟囱内衬 Corten 钢的腐蚀。然而, Corten 钢焊缝区相对于基体是阴极, 处于

被保护状态, 焊缝局部腐蚀不会在近焊缝区造成刀线状的腐蚀深坑。

2) Corten 钢在海水脱硫状态下, 腐蚀初期腐蚀速率逐渐增大, 挂片试验进行到约 1 a 时, 进入稳定腐蚀状态。同时, Corten 钢在烟囱 140 m 高度附近腐蚀最为严重。

3) 利用灰色模型 $GM(1, 1)$ 能够很好地预测烟囱内衬 Corten 钢在海水脱硫烟气中的最大腐蚀速率, 从而对烟囱内衬的使用寿命进行预测。

参考文献:

- [1] 姚彤. 海水烟气脱硫工艺在我国的应用状况及发展前景[J]. 工程建设与设计, 2004, 24(8): 6—24.
- [2] 郝建宽. 海水脱硫技术在沿海火电厂中的应用[J]. 东北电力技术, 2007, 22(9): 45—47.
- [3] 王志轩. 我国电力工业环境保护现状与展望[J]. 中国电力, 1999, 13(1): 5—6.

(下转第40页)

之前有累积失效发生。为了便于在步进应力加速贮存试验后进行数据的统计,应对步进应力试验下的数据进行折算处理,转化为恒定应力加速贮存寿命试验下的数据。步进应力加速贮存寿命试验的数据折算公式见式(3),把在应力水平 $S_i(i \geq 2)$ 之前的累积失效都折算到 S_i 上,进而得到在应力水平 S_i 下的真实寿命数据^[7]。

$$\sum_{l=1}^{i-1} \tau_{li} = \sum_{l=1}^{i-1} e^{(\mu_i - \mu_l)} \tau_l = \sum_{l=1}^{i-1} e^{b(\varphi_i - \varphi_l)} \tau_l \quad (3)$$

式中: τ_{li} 为在应力水平 S_i 下的工作时间 τ_l 折算到应力水平 S_i 下的时间。由假定条件可知, $\mu_i = \ln t_{i,0.5} = a + b\varphi(S_i)$, $\mu_l = \ln t_{l,0.5} = a + b\varphi(S_l)$, $\varphi_i = \varphi(S_i)$, $\varphi_l = \varphi(S_l)$ 。

获得折算时间,可以得出产品在每个应力水平 $S_i(i \geq 2)$ 下的真实寿命数据,见式(4)。

$$\hat{t}_{ij} = t_{ij} + \sum_{l=1}^{i-1} e^{b(\varphi_i - \varphi_l)} \tau_l \quad (4)$$

式中: $i=0,1,\dots,k; j=1,2,\dots, \tau_{i0}$ 。

3 火工品贮存寿命的统计分析

根据第2.2节对火工品的贮存失效数据进行折算,可以得到在每个应力水平下的真实寿命数据,即相当于在恒定加速应力下的寿命数据。假设在步进应力加速贮存寿命试验中,是按定时截尾的方式测试失效数据的。把折算每个应力水平 S_i 下的真实寿命数据取自然对数,并按从大到小的顺序依次排列。

在每个应力水平 S_i 下,当失效的产品数不同时,采取不同的估计方法。 r_i 为失效产品数,当 $r_i \leq 20$ 时,采用BLUE(最优线性无偏估计)估计出 $\hat{\mu}_i$ 和 $\hat{\sigma}_i$;当 $r_i \geq 20$ 时,采用GLUE(简单线性无偏估计)估计出 $\hat{\mu}_i$ 和 $\hat{\sigma}_i$ 。

由假定可知 $\mu_i = a + b\varphi(S_i)$, $i=0,1,\dots,k$,其中 μ_i 等于火工品的中位寿命再取自然对数。因为已经得到 μ_i 和 σ_i 的估计值,所以使用最小二乘估计得

出 $\hat{a}, \hat{b}$ 的值,见式(5)、式(6)。

$$\hat{a} = \frac{1}{k} \sum_{i=1}^k \hat{\mu}_i - \hat{b} \left(\frac{1}{k} \sum_{i=1}^k \varphi_i \right) \quad (5)$$

$$\hat{b} = \frac{\sum_{i=1}^k \varphi_i \hat{\mu}_i - \frac{1}{k} \left(\sum_{i=1}^k \varphi_i \right) \left(\sum_{i=1}^k \hat{\mu}_i \right)}{\sum_{i=1}^k \varphi_i^2 - \frac{1}{k} \left(\sum_{i=1}^k \varphi_i \right)^2} \quad (6)$$

可以得到 $\hat{\mu}_i = \hat{a} + \hat{b}\varphi_i$,由加速方程推算出在正常应力水平 S_0 的火工品贮存寿命加速方程为 $\hat{\mu}_0 = \hat{a} + \hat{b}\varphi_0$ 。因此,可以得到火工品的中位寿命,见式(7)。

$$t_{0.5} = e^{\hat{a} + \hat{b}\varphi_0} \quad (7)$$

4 结论

提出了应用步进应力加速贮存寿命试验的方法来评估火工品的贮存寿命,并把失效数据折算为恒定应力加速贮存寿命试验数据,使试样数量减少,试验时间缩短,对于提高火工品的贮存能力,节省军费开支具有重要的意义。

参考文献:

- [1] 李东阳. 火工品贮存失效情况分析[J]. 火工品, 1996, 28(2): 28—30.
- [2] 赵伟. 火工品失效模式[J]. 四川兵工学报, 2010, 31(7): 14—16.
- [3] GJB 736.8—1991, 火工品试验方法 71 °C试验法[S].
- [4] 赵婉. 航天火工装置步进应力加速贮存寿命试验方法研究[J]. 火工品, 1996, 28(3): 28—30.
- [5] 崑诗松. 加速寿命试验[M]. 北京: 科学出版社, 1995: 172—173.
- [6] GJB 736.14—1991, 火工品试验方法 长期贮存寿命测定[S].
- [7] 赵宇. 可靠性数据分析教程[M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 2009: 192—194.
- [8] 郑卫京, 罗永禄. 火电厂烟气脱硫装置腐蚀与防护[J]. 电力环境保护, 1999, 15(2): 23.
- [9] 朱日彰. 金属腐蚀学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1989: 193—194.
- [10] 邓聚龙. 灰色系统基本方法[M]. 武汉: 华中科技大学出版社, 2005: 56—68.
- [11] ROBERGE P R, KLASSEN R D, HABERECHE P W. Atmospheric Corrosivity Modeling—A Review[J]. Materials & Design, 2002, 23(3): 321—326.

(上接第21页)