

常温碱性水溶液中联氨对 20 钢腐蚀行为的影响

苟锦宇¹, 花立存², 于华强¹, 葛红花¹

(1. 上海电力大学 上海热交换系统节能工程技术研究中心 上海市电力材料防护与新材料重点实验室, 上海 200090;

2. 中国电力工程顾问集团西北电力设计院有限公司, 西安 710075)

摘要: 为了在停炉保护中摆脱对联氨的依赖并寻找其替代方案, 通过电化学试验研究了在不同 pH 的常温氨水溶液中联氨对 20 钢腐蚀行为的影响。结果表明: 在不含联氨的氨水溶液中, 20 钢的腐蚀速率随着 pH 的升高而下降, 其表面逐渐发生钝化, 当 pH 为 10.5 时, 20 钢具有最小的腐蚀速率和最大的阻抗模; 在 pH 为 9.5 和 10.0 的氨水-联氨溶液中, 随着联氨含量的增加, 20 钢的腐蚀速率下降, 联氨通过吸附和替代氧化可对 20 钢起到较好的缓蚀作用; 在 pH 为 10.5 和 11.0 的氨水-联氨溶液中, 随着联氨含量的增加, 20 钢的腐蚀速率反而增大, 此时联氨的存在促进了 20 钢的腐蚀, 联氨对钝化膜形成的抑制作用是造成上述现象的原因。在试验范围内, 20 钢在 pH 10.5 不含联氨的氨水溶液中和 pH 9.5 含 200 mg/L 联氨的氨水溶液中具有最低的腐蚀速率。

关键词: 20 钢; 联氨; pH; 电化学测试; 停炉保护

中图分类号: TG172

文献标志码: A

文章编号: 1005-748X(2025)05-0001-06

联氨(N_2H_4)是一种强还原性物质, 在火力发电过程中, 常用作锅炉给水的辅助除氧剂^[1]。近年来研究发现, 联氨及其衍生物对碳钢有一定的缓蚀作用^[2-3]。锅炉在停炉期间往往存在比运行时更严重的腐蚀, 这主要是由于停炉期间大量空气进入锅炉内部, 在 O_2 和 CO_2 等共同作用下, 金属腐蚀加速。目前, 电站锅炉的停炉保护主要通过阻止锅炉表面与水汽和氧气接触来实现, 常用方法有充氮法、保持蒸汽压力法、烘干法、成膜胺保护法、气相缓蚀剂保护法、氨法保护等^[4-7]。氨-联氨保护法是目前较为常用的湿法停炉保护法。其中氨水的主要作用是调节水的 pH。水的 pH 可对碳钢的腐蚀行为产生重要影响, 但在不同介质中 pH 对碳钢的腐蚀行为影响又有所差别^[8-11]。常温下联氨的主要作用不再是除氧, 而是通过吸附或促进金属表面的钝化来抑制腐蚀^[12]。但联氨的毒性较大, 不仅在使用时存在安全隐患, 而且会对水环境造成严重威胁^[13]。联氨的排放处理也是一个问题, 其减量排放技术也得到了广泛关注^[14-16]。改进氨-联氨处理工艺, 在保证腐蚀控制效果的前提下不用或少用联氨, 是目前电厂湿法停炉保护需要解决的重要

问题之一。作者以 20 钢为研究对象, 研究了其在不同 pH 的常温水溶液中的腐蚀行为, 探讨联氨对碳钢腐蚀行为的影响, 分析氨-联氨停用保护的改进方法。

1 试验

试验材料为 20 钢, 其主要化学成分(质量分数)为: 0.20% C、0.18% Si、0.31% Mn、0.02% Cr、0.018% Ni、 $<0.035\%$ P、 $<0.035\%$ S、 $<0.25\%$ Cu。将试验材料加工成尺寸为 10 mm×10 mm×2 mm 的电极试样, 其工作面面积为 10 mm×10 mm, 在工作面的背面焊接铜导线, 再用环氧树脂封装非工作面。使用 400 号至 1200 号金相砂纸逐级打磨工作面, 再依次用乙醇、丙酮以及去离子水清洗。

试验溶液为氨水-联氨溶液, 用电导率 1.2 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 的去离子水配制, 向去离子水中加入不同量联氨, 使其质量浓度分别为 0.50、100、200 mg/L, 通过加氨水调节溶液 pH 到设定值(9.5、10.0、10.5、11.0)。通氮气去除水中溶解氧, 残余溶解氧质量浓度约为 0.50 mg/L, 试验温度为 25 $^{\circ}\text{C}$ 。将工作电极浸入不同 pH 的试验溶液中密封浸泡 72 h 后, 进行电化学测试和形貌观察。

电化学测试采用三电极体系, 待测试样为工作电极, 铂电极和饱和甘汞电极分别作辅助电极和参比电极。工作电极和参比电极之间用盐桥连接。电化学测试仪器为辰华 CHI604E 电化学工作站。电化学阻抗谱测量在开路电位下进行, 频率范围为 0.01 Hz~

收稿日期: 2023-04-22

基金项目: 上海市自然科学基金(20ZR1421500); 上海市科委项目(19DZ2271100)

通信作者: 葛红花(1966—), 教授, 博士, 主要从事电力设备腐蚀与防护、工业冷却水阻垢缓蚀技术等研究, 13371895962, gehonghua@shiep.edu.cn

100 kHz。动电位极化曲线扫描速率为 1.0 mV/s。

2 结果与讨论

2.1 电化学阻抗谱

溶液的 pH 会直接影响碳钢的腐蚀行为^[17]。

在较低 pH 的酸性溶液中,碳钢可快速溶解生成 Fe^{2+} 。而在碱性溶液中,碳钢腐蚀产物会转变为铁的氧化物,当氧化物致密覆盖在碳钢表面时,可阻止碳钢的进一步腐蚀,即发生钝化。但当 pH 过高时,腐蚀产物又会转变为可溶性的 HFeO_2^- 。图 1 为在

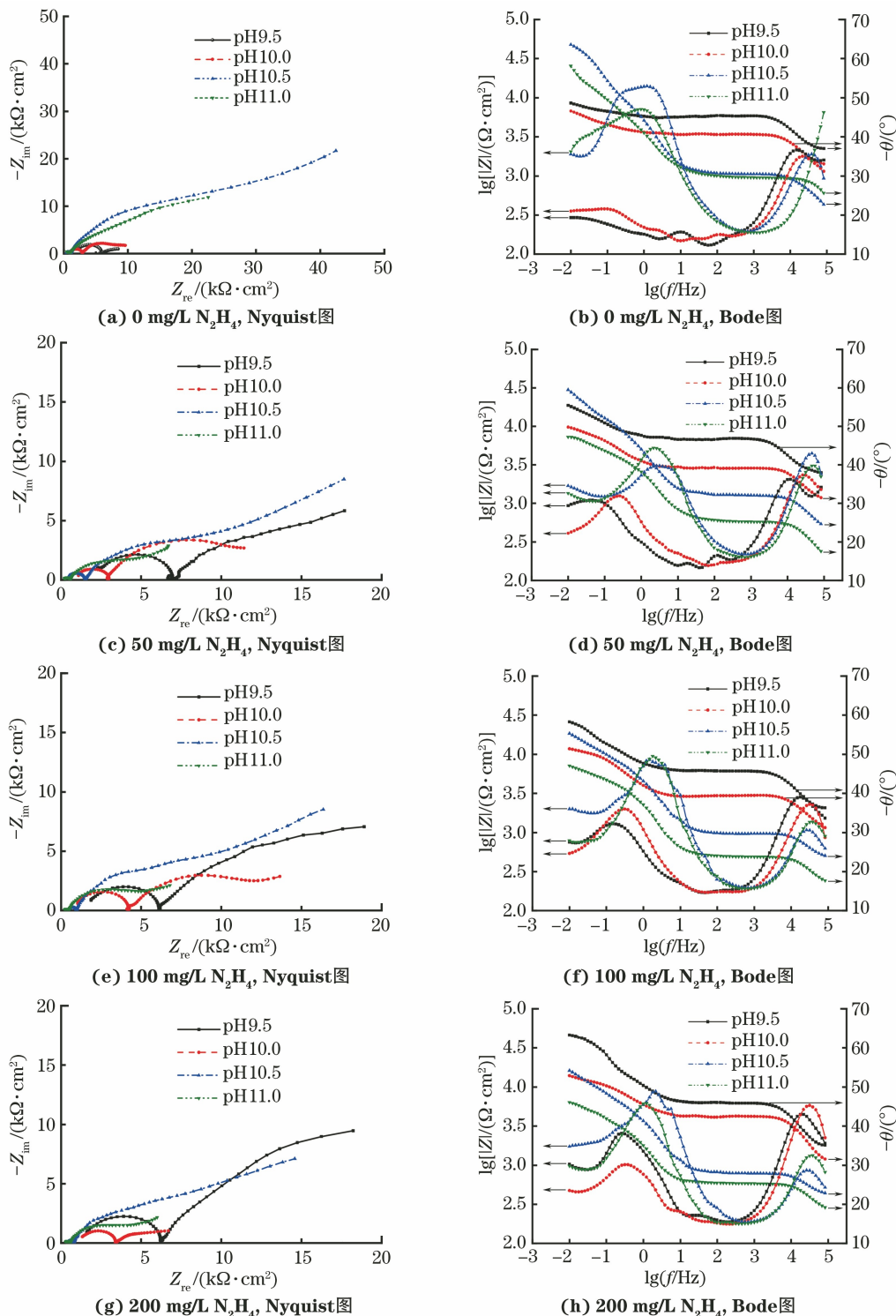


图 1 在不同联氨含量和不同 pH 的氨水-联氨溶液中 20 钢的电化学阻抗谱

Fig.1 Nyquist plots (a, c, e, g) and Bode plots (b, d, f, h) of 20 steel in ammonia-hydrazine aqueous solutions with different hydrazine content and different pH

不同联氨含量和不同 pH 的氨水-联氨溶液中浸泡 72 h 后 20 钢的电化学阻抗谱。

由图 1 可见,pH 为 9.5 和 10.0 的氨水-联氨溶液的电导率较低,其对应的 Nyquist 图中出现了高频容抗弧,这应该对应于鲁金毛细管端与溶液之间接触区的电阻和电容,与电化学过程无关^[18]。因此,作者未对阻抗谱进行拟合,而是直接采用 0.01 Hz 下的阻抗模 $|Z|_{0.01}$ 来分析电极的耐蚀性^[19]。

图 2 为在不同联氨含量和不同 pH 的氨水-联氨溶液中 20 钢的 $|Z|_{0.01}$ 。 $|Z|_{0.01}$ 越小,说明耐蚀性越好。在不含联氨的溶液中,当 pH 为 9.5 和 10.0 时,20 钢的 $|Z|_{0.01}$ 明显较低,分别为 $8.55 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 和 $6.78 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$;当 pH 提升到 10.5 时, $|Z|_{0.01}$ 大幅提高到 $47.6 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$,表明 20 钢表面发生钝化;当 pH 继续提升到 11.0 时, $|Z|_{0.01}$ 反而下降到约 $25.9 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。这可能与溶液的电导率急剧增大有关(pH 为 9.5、10.0、10.5 和 11.0 时溶液的电导率分别为 11.8、29.5、78.3、231.0 $\mu\text{S}/\text{cm}$)。当溶液 pH 为 9.5 和 10.0 时,20 钢的 $|Z|_{0.01}$ 都随着联氨含量的增加而不断增大,其中 pH 为 10.0 时, $|Z|_{0.01}$ 的增幅明显较小。当溶液 pH 升高到 10.5 和 11.0 时,20 钢的 $|Z|_{0.01}$ 随着联氨含量的增加而减小,说明联胺的加入反而使 20 钢的耐蚀性下降,但 pH 为 11.0 时 20 钢的 $|Z|_{0.01}$ 均

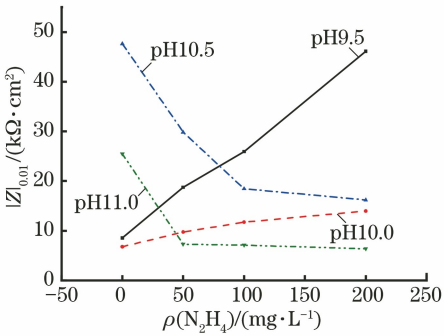


图 2 在不同联氨含量和不同 pH 的氨水-联氨溶液中 20 钢的 $|Z|_{0.01}$
Fig. 2 $|Z|_{0.01}$ of 20 steel in ammonia-hydrazine aqueous solutions with different hydrazine content and different pH

小于 pH 为 10.5 时。

上述结果显示,在不同 pH 的溶液中,联氨对 20 钢的腐蚀行为产生了两种截然不同的作用。在 pH 为 9.5 和 10.0 的溶液中,联氨表现出缓蚀作用;而在 pH 为 10.5 和 11.0 的溶液中,联氨对 20 钢腐蚀表现出明显的促进作用。下面将结合极化曲线来分析联氨在不同 pH 溶液中对 20 钢腐蚀产生上述不同影响的原因。

2.2 极化曲线

图 3 为在不同 pH 和不同联氨含量的氨水-联氨溶液中 20 钢的动电位极化曲线。根据图 3 获得腐蚀电流密度与 pH 的关系,见图 4。

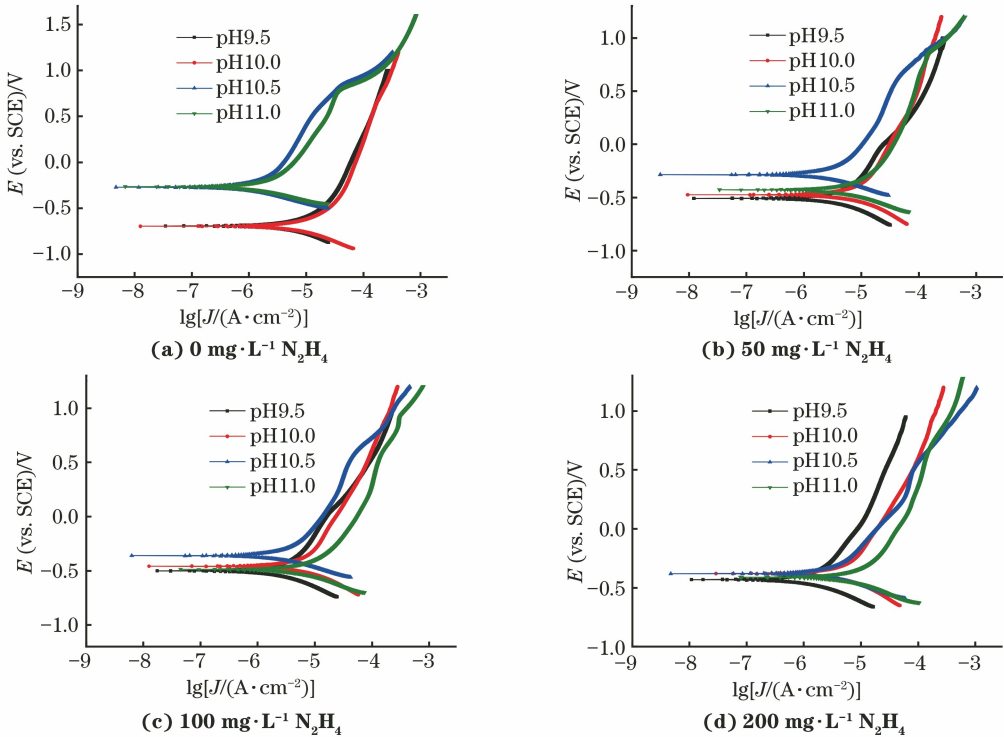


图 3 在不同联氨含量和不同 pH 的氨水-联氨溶液中 20 钢的动电位极化曲线

Fig. 3 Potentiodynamic polarization curves of 20 steel in ammonia-hydrazine aqueous solutions with different hydrazine content and different pH

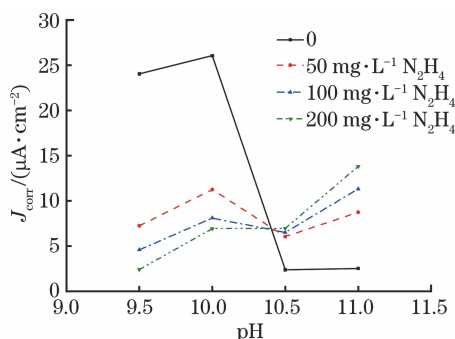


图4 20钢的腐蚀电流密度与溶液pH的关系

Fig. 4 Relationship between corrosion current density of 20 steel with pH of solution

由图3可见,在pH为9.5和10.0的溶液中,联氨的加入使20钢的自腐蚀电位正移,而腐蚀电流密度减小,说明联氨主要抑制了20钢的阳极溶解过程;且在相同pH条件下,联氨含量越大,自腐蚀电位越正,而腐蚀电流密度越小,这显示联氨的阳极抑制作用越强。比较pH为9.5和10.0的溶液中20钢的腐蚀行为可以发现,在pH为9.5的溶液中联氨对20钢的腐蚀抑制作用更强,表明pH的增大使联氨的缓蚀作用减弱。而在pH为10.5和11.0的溶液中,联氨的加入使20钢的自腐蚀电位负移,腐蚀电流密度增大,说明在此pH条件下联氨促进了碳钢的阳极溶解过程;且在相同pH条件下,联氨含量越大,自腐蚀电位越负、腐蚀电流密度越大。比较pH为10.5和11.0的溶液中20钢的腐蚀行为可以发现,在pH为10.5的溶液中联氨对20钢的腐蚀促进作用更小。

2.3 讨论

通常认为联氨的缓蚀作用主要体现在以下几个方面:

(1) 除氧作用 溶解氧是常见的阴极去极化剂,而联氨具有较强的还原性,可以与水溶液中的溶解氧分子反应生成氮气和水,从而降低水中的溶解氧含量,抑制氧的阴极去极化过程,使金属的腐蚀速率降低^[13,20]。但一般认为,常温下联氨与氧气的反应速率很小^[21-22]。

(2) 钝化作用 联氨可以将碳钢表面疏松的腐蚀产物 Fe_2O_3 还原为致密的 Fe_3O_4 氧化物膜,使碳钢表面发生钝化而降低其腐蚀速率^[12]。

(3) 吸附作用 不少观点认为联氨可以优先吸附在碳钢表面的阳极区域,增大碳钢的阳极溶解阻力,使其自腐蚀电位正移并降低其腐蚀速率^[23-24]。

(4) 替代阳极反应 水溶液中的联氨可以起到

类似于牺牲阳极的作用,通过与水中的 OH^- 反应生成水和游离电子,保护铁不被溶解。

从电化学测试结果可知,在不同的pH溶液中联氨对20钢的腐蚀具有完全相反的效果。当溶液pH较低时(pH为9.5和10.0),联氨抑制了20钢的腐蚀;而当溶液pH较高时(pH为10.5和11.0),联氨促进了20钢的腐蚀。从对腐蚀的抑制作用来看,联氨在降低20钢腐蚀电流密度的同时,使20钢的自腐蚀电位正移。如果联氨的缓蚀作用是由于其对溶解氧的去除,则溶解氧含量的降低将增大腐蚀体系中的阴极极化作用,使金属的自腐蚀电位降低、腐蚀电流密度减小。因此,这里联氨的缓蚀作用应该不是由联氨的除氧作用引起的。否则在联氨含量较高的情况下,其应该表现出更好的除氧效果。在本试验的碱性环境中,20钢本身就会产生钝化现象,表面形成致密钝化膜,因此不存在可供联氨还原的 Fe_2O_3 ,也就不可能发生钝化反应。这也是未加入联氨时20钢在pH 10.5的溶液中仍然具有较低腐蚀电流密度的原因。

因此,常温下在pH为9.5和10.0的水溶液中,联氨对20钢的缓蚀作用应该是缘于其在阳极区域的吸附作用,以及其在阳极表面发生替代阳极的氧化反应。该反应的发生对20钢起到了类似于牺牲阳极的保护作用,抑制了铁阳极的溶解,同时联氨在阳极表面的吸附进一步降低了20钢的腐蚀速率。而在pH为10.5和11.0的水溶液中,加入联氨后20钢的钝化性能下降。联氨的吸附阻碍了氧气分子在20钢表面的吸附,抑制了钝化膜的形成,但同时已经形成的部分钝化膜又阻止了联氨的吸附,二者互相影响,使20钢表面无法生成致密保护膜,从而使20钢的腐蚀加速,所以在pH较高的水溶液中,联氨的存在可能反而使20钢的耐蚀性下降。

3 结论

(1) 在不含联氨的氨水溶液中,当pH不高于10.0时,20钢电极处于活性溶解状态,当pH达到10.5时,20钢电极发生了钝化。

(2) 在含联氨的氨水溶液中,当pH为9.5和10.0时,联氨对20钢起到了较好的缓蚀作用,且随着联氨含量的增加,20钢的腐蚀速率下降。这可能是因为联氨在阳极表面的吸附作用以及联氨的氧化替代反应抑制了20钢的阳极溶解。当pH为10.5

和 11.0 时,20 钢的腐蚀速率随联氨含量的增加而增大,联氨促进了 20 钢的腐蚀,这可归因于其对 20 钢表面钝化的抑制作用。

(3) 确定了 20 钢耐蚀性能较好的两个氨法停炉保护工艺条件:pH 为 9.5 的含 200 mg/L 联氨-氨水溶液,及 pH 为 10.5 的氨水溶液(不含联氨)。通过调节水溶液的 pH 至合适范围,可以在不采用联氨条件下对 20 钢起到较好的保护作用。

参考文献:

- [1] 徐雨萌,薄报学,高欣. 联氨溶液钝化 GaAs(100) 表面特性及其发光性能[J]. 发光学报,2019,40(10):1234.
- XU Y M, BO B X, GAO X. Surface and luminescence properties of GaAs (100) by hydrazine solution passivation [J]. Chinese Journal of Luminescence, 2019,40(10):1234.
- [2] ABD EL-LATEEF H M. Corrosion inhibition characteristics of a novel salicylidene isatin hydrazine sodium sulfonate on carbon steel in HCl and a synergistic nickel ions additive: a combined experimental and theoretical perspective [J]. Applied Surface Science,2020,501:144237.
- [3] FERKOUS H, DJELLALI S, SAHRAOUI R, et al. Corrosion inhibition of mild steel by 2-(2-methoxybenzylidene) hydrazine-1-carbothioamide in hydrochloric acid solution; experimental measurements and quantum chemical calculations [J]. Journal of Molecular Liquids,2020,307:112957.
- [4] 胡孟文,楼华栋,冯礼奎. 干风联合停炉保护技术在 9E 级联合循环机组的应用[J]. 浙江电力,2019,38(12):44-49.
- HU M W, LOU H D, FENG L K. Application of dry-air combined lay-up protection technology in 9E combined cycle unit[J]. Zhejiang Electric Power,2019,38(12):44-49.
- [5] 赵帅,熊向豪. 简述停用锅炉的几种维护与保养方法[J]. 科技信息,2012(22):370.
- [6] 冯礼奎,楼华栋,赖建忠. 联合循环余热机组停/备用腐蚀防护技术综述[J]. 浙江电力,2018,37(8):86-91.
- FENG L K, LOU H D, LAI J Z. Review on anti-corrosion technology for heat recovery boiler of combined cycle units during shutdown and stand-by [J]. Zhejiang Electric Power,2018,37(8):86-91.
- [7] 高默劼,孙磊. 停炉保护在新建 1 000 MW 超超临界机组中的应用[J]. 电力建设,2010,31(3):96-98.
- GAO M J, SUN L. Application of shutdown protection in new 1 000 MW USC units [J]. Electric Power Construction,2010,31(3):96-98.
- [8] DING L, TORBATI-SARRAF H, POURSAEE A. The influence of the sandblasting as a surface mechanical attrition treatment on the electrochemical behavior of carbon steel in different pH solutions[J]. Surface and Coatings Technology,2018,352:112-119.
- [9] PESSU F, BARKER R, NEVILLE A. The influence of pH on localized corrosion behavior of X65 carbon steel in CO₂-saturated brines[J]. Corrosion, 2015, 71(12): 1452-1466.
- [10] TANG D Z, DU YX, LU M X, et al. Effect of pH value on corrosion of carbon steel under an applied alternating current [J]. Materials and Corrosion, 2015,66(12):1467-1479.
- [11] XIE W C, LI J S, LI Y L. Electrochemical corrosion behavior of carbon steel and hot dip galvanized steel in simulated concrete solution with different pH values [J]. Materials Science,2017,23(3): 280-284.
- [12] JÄPPINEN E, IKÄLÄINEN T, LINDFORS F, et al. A comparative study of hydrazine alternatives in simulated steam generator conditions—oxygen reaction kinetics and interaction with carbon steel[J]. Electrochimica Acta,2021,369:137697.
- [13] 林尧炳,郑志强. 联氨除氧技术在压水堆核电站一回路的的应用研究[J]. 核科学与工程,2019,39(6):954-957.
- LIN Y B, ZHENG Z Q. Hydrazine deoxygenation technique in primary circuit of PWR [J]. Nuclear Science and Engineering,2019,39(6):954-957.
- [14] 刘灿帅,肖艳,林根仙,等. 压水堆核电站联氨减量化研究现状综述[J]. 全面腐蚀控制,2022,36(9):7-12.
- LIU C S, XIAO Y, LIN G X, et al. Review on hydrazine reduction in pressurized water reactor nuclear power plant [J]. Total Corrosion Control, 2022,36(9):7-12.
- [15] 田民顺. 秦山核电站二回路系统水化学控制模式的分析和优化[J]. 腐蚀与防护,2021,42(6):68-77.
- TIAN M S. Analysis and optimization on secondary system water chemistry control mode of Qinshan nuclear power plant [J]. Corrosion & Protection, 2021,42(6):68-77.
- [16] 钟铁,苗丽,邓伟,等. 核电厂含高浓度联氨废水处理方法研究[J]. 环境科学与管理,2015,40(7):90-92.
- ZHONG T, MIAO L, DENG W, et al. Research on treatment of wastewater contained high concentration hydrazine in nuclear power plant [J]. Environmental Science and Management,2015,40(7):90-92.
- [17] WANG J Z, WANG J Q, HAN E H. Influence of

- conductivity on corrosion behavior of 304 stainless steel in high temperature aqueous environment[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2016, 32(4):333-340.
- [18] FENG Y Q, ZHOU G D, CAI S M. Explanation of high-frequency phase shift in AC impedance measurements for copper in low-conductivity media [J]. Electrochimica Acta, 1991, 36(5/6):1093-1094.
- [19] SHA J Y, GE H H, WAN C, et al. Corrosion inhibition behaviour of sodium dodecyl benzene sulphonate for brass in an Al_2O_3 nanofluid and simulated cooling water[J]. Corrosion Science, 2019, 148:123-133.
- [20] 陆伟. 压水堆核电厂一回路化学除氧分析[J]. 产业与科技论坛, 2020, 19(11):50-52.
- [21] ERSHOV B G, MIKHAILOVA T L. A study by pulse radiolysis of the radiation-chemical transformation of aqueous solutions of hydrazine in the presence of oxygen[J]. Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of Chemical Science, 1991, 40(2):288-292.
- [22] LOWSON R T. Electrochemical mechanism for the room temperature inhibition of corrosion of steel by hydrazine[J]. British Corrosion Journal, 1977, 12(3): 175-179.
- [23] HASSAN S M, ELAWADY Y A, AHMED A I, et al. Studies on the inhibition of aluminium dissolution by some hydrazine derivatives[J]. Corrosion Science, 1979, 19(12):951-959.
- [24] TAKADA S T M, GOTOU H, MAWATARI K, et al. Alternatives to hydrazine in water treatment at thermal power plants [J]. Mitsubishi Heavy Industries Technical Review, 2009, 46(2): 43-47.

Effect of Hydrazine on Corrosion Behavior of 20 Steel in Alkaline Aqueous Solution at Normal Temperature

GOU Jinyu¹, HUA Licun², YU Huaqiang¹, GE Honghua¹

- (1. Shanghai Key Laboratory of Materials Protection and Advanced Materials in Electric Power, Shanghai Engineering Research Center of Energy-Saving in Heat Exchange Systems, Shanghai University of Electric Power, Shanghai 200090, China;
2. Northwest Electric Power Design Institute Co., Ltd. of China Power Engineering Consulting Group, Xi'an 710075, China)

Abstract: To eliminate reliance on hydrazine for boiler layup protection and find its alternatives, the corrosion behavior of 20 steel in ammonia solution of different pH at room temperature was studied through electrochemical experiments. The results show that the corrosion rate of 20 steel in ammonia solution without hydrazine decreased with the increase of pH, and the surface of the steel gradually passivated. The 20 steel had the minimum corrosion rate and the maximum impedance modulus, when the pH of the solution was 10.5. In ammonia-hydrazine solutions at pH 9.5 and 10.0, the corrosion rate of 20 steel decreased with increasing hydrazine content, suggesting effective inhibition through hydrazine adsorption and oxygen displacement. Conversely, in solutions at pH 10.5 and 11.0, the corrosion rate increased with increasing hydrazine content, indicating corrosion acceleration where hydrazine likely suppressed passive film formation. Within the experimental range, the 20 steel got the lowest corrosion rate in both hydrazine-free ammonia solution at pH 10.5 and in ammonia solution containing 200 mg/L hydrazine at pH 9.5.

Key words: carbon steel; hydrazine; pH; electrochemical testing; laying-up protection of boiler