

动力工业中的高压技术 论文集

第二輯 高压发电厂中的水质管理和給水处理

苏联A.C.郭尔什科夫等主编

电力工业出版社

动力工业中的高压技术 论文集

第二辑 高压发电厂中的水质管理和给水处理

苏联 A.C. 郭尔什科夫 H.Л. 奥依文 主編
B.П. 罗 瑪 金 П.Я. 裘 林

陈 珩译

电力工业出版社

內 容 提 要

原書共有六部分，譯本分六輯出版。本輯系原書中的第二部分，共包括七篇关于高压鍋爐內水質管理条件及給水处理的重要論文，詳論高压动力設備中腐蝕的防止，直流式鍋爐中的水質管理条件，高压鍋爐过热器及汽輪机通路中的結鹽，离子交換設備的效能和經濟性的提高，高压鍋爐所生蒸汽品質的監督、結垢过程等問題。

本輯可供从事高压鍋爐及水处理設備的研究、設計、制造、調整、运行及改進等方面的工程技術人員，以及高等学校动力工程各系師生应用。

А.С.ГОРШКОВ Н.Л.ОЙВИН
В.П.РОМАДИН П.Я.ТЮРИН

ПАР ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ В ЭНЕРГЕТИКЕ

СБОРНИК СТАТЕЙ

ГОСЭНЕРГОИЗДАТ МОСКВА 1950

动力工業中的高压蒸汽

論 文 集

第二輯 高压發電廠中的水質管理和給水处理

根据苏联国立动力出版社1950年莫斯科版翻譯

陈 珩譯

*

643R162

*

电力工業出版社出版(北京府右街26号)

北京市書刊出版業營業許可証出字第082号

北京市印刷一厂排印 新华書店發行

*

787×1092 $\frac{1}{32}$ 开本 * 10号印張 * 228 千字 * 定价(第10类) 1.50 元

1957年9月北京第1版

1957年9月北京第1次印刷(0001—1,400 册)

目 录

第二輯 高压发电厂中的水质管理和給水处理

高压蒸汽动力设备腐蚀的防止.....	
..... A. П. 馬曼特, П. A. 阿科尔辛, Д. Я. 考岡各著(2)	
直流式鍋爐的水質管理条件	Ю. О. 諾維及 Н. Г. 巴祖科夫合著(67)
在拉姆金分离器式直流鍋爐中确定含鹽量的条件.....	
..... Ю. О. 諾維及 Н. Г. 巴祖科夫 合著(79)	
在高压设备中的过热器—汽輪机蒸汽通道中的結鹽問題	A. A. 柯脫著(89)
提高現代化陽离子交換設備工作效能和經濟性的途徑.....	
..... Ф. Г. 布洛哈洛夫著(113)	
对高压鍋爐蒸汽品質的化学监督.....	
...A. A. 柯脫, Ю. М. 考斯脫利金, З. В. 辛坎娜, Г. В. 菲特洛娃合著(132)	
水垢形成过程	Ю. М. 考斯脫利金著(173)
参考文献	(186)

高压蒸汽动力设备腐蚀的防止

苏联技术科学硕士 A. П. 馬曼特, 技术科学硕士 П. А. 阿科尔辛
及技术科学硕士 Д. Я. 考岡合著

热力设备金属腐蚀的特征

在火力发电厂内, 金属的腐蚀是随着蒸汽规范的提高而加剧的。

最容易受到损害的部分就是: 化学净化水和给水的管道, 凝结水管, 给水泵, 集水箱, 低压及高压预热器和省煤器。

给水通道中各元件金属腐蚀的最典型形态为溃疡状的腐蚀。

这种设备的金属均匀腐蚀通常都是以较低的强度进行的, 只有在腐蚀的产物转入溶液中和造成水渣或沉淀物在锅炉中结集的危险时, 才会引起运行的困难。

强烈的均匀腐蚀, 只有在某些情况下, 像再生预热器和疏水管路受到含有大量游离二氧化碳的热凝结水的作用时才会发生。

在锅炉机组受热面元件上所发生的腐蚀损坏, 有很多种不同的类型。除了溃疡状的酸性腐蚀外, 在这些元件中还会发生较为均匀的碱性腐蚀, 后来又发展为晶体间的苛性裂缝, 最后, 还会发生穿过晶体的腐蚀疲劳裂缝。

过热器管以及锅炉管中有蒸汽停滞的地方, 往往受到过热蒸汽对金属发生的均匀氧化作用——水汽腐蚀。

最后, 锅炉机组的所有元件, 特别是过热器管, 往往在停用时受到腐蚀损害。

对金属腐蚀过程的研究和预防是一件复杂的任务, 因为能决定这过程的强度和性质的因素非常多。

在热力设备的运行条件下, 特别是在用高规范蒸汽时, 因有热流通过金属表面, 这个任务就更为困难了, 因为在有热流通过金属表面时, 既大大改变了腐蚀过程的进行条件, 又大大改变了保护复盖层的牢固程度。

热流对腐蚀过程的作用实质(机理)还没有完全明了, 仍需要进行详细的研究。

如所周知, 在有热交换的情况下, 金属表面的温度始终要比和它相接触的水或蒸汽的温度高一些。

这个温度差异是经常有的, 但是, 显然在实质上并不是这一点微小的温昇就决定了承受热负荷的金属的腐蚀特征。

下面所述的许多事实, 可以作为证明热流在腐蚀过程中所起重要作用的例子:

(а) 为了防止铁受到水中所溶氧分的作用，在含氧浓度及水温都相等的条件下，倘金属外部是受热的，则水中必要的苛性钠浓度应比不受热的情况要高得多(圖1)。

(б) 在試驗的直流式鍋爐上所进行的某一次試驗中，当給水的侵蝕性很高时，鍋爐受热面管子的金属遭受到特別严重的腐蝕，而在同时，裝在管内、用相同金属制成的檢查片所損失的重量却很少，沒有受到多大的損害。

(в) 为了研究金属在爐水作用下的腐蝕，全苏热工研究所在試驗回路中所进行的試驗查明了，受热的管段要比不受热的管段腐蝕得厉害。

(г) 当有氧分存在时，黃銅管在受氮的作用下所發生的腐蝕速度，当金属表面有蒸汽凝結时要比黃銅表面不承受热負荷而受相同介質作用时高得多。

(д) 在苏联某一高压热电中心厂的列夫雷尔式鍋爐的运行过程中，發現在把过热蒸汽通入鍋爐汽鼓的噴嘴的外部表面、以及引入汽鼓而接近水面的蒸汽管上都有严重的腐蝕。至于汽鼓及其它不承受热負荷而用相同金属制成的零件表面，虽和同样的爐水相接触，却没有遭到腐蝕。

(е) 众所週知，在絕大多数的鍋爐管、过热器管及省煤器管的腐蝕情况下，倘沒有水汽混合物分層現象和蒸汽停滯現象，金属的腐蝕性潰瘍和最严重的均匀腐蝕往往集中發生在管子上向着火焰或爐膛烟气的一側，也就是說，承受着最高热負荷的一側。

这种現象不能只是用金属温度的升高来解釋，因为在金属壁导热率很高而又沒有水汽流分層現象的条件下，不可能說管壁的“向火面”和“背火面”金属温度有多大的差異。

必須認為，即使热流的作用本身，也可能随着它的强度和方向、工質(水，蒸汽)的物理状态和化学成分、腐蝕过程的性質(氧气的或氮气的除極化作用)以及温度高低等等因素而有所不同。

应当指出，热力设备的腐蝕过程除少数特殊情况外，都是發展得很慢的。因此，在現有的設備上要查明可进行直接测量的腐蝕过程的强度以及檢查所实行保护措施的效果，需要經過很長的时间，有时約需1—2年，有时甚至还要長些。

在这么長的时间內，無論是設備的运行条件或是外部介質的成分，都可能發生多次的变化，因此就很难把金属的破坏强度和腐蝕因素的特性連系起来。

要防止热力设备腐蝕是困难的。要在較广泛一些的程度利用合金鋼和有色

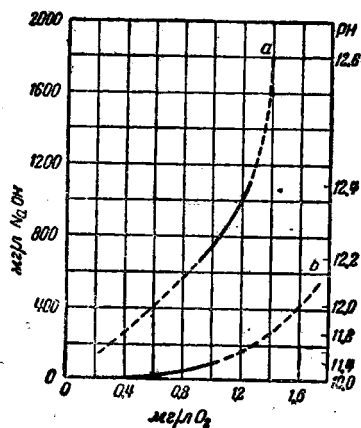


圖1 受熱和不受熱管子的腐蝕
a—受熱的管子；b—不受熱的管子。

金屬，都受到經濟原則的限制。大家已知道的保護復蓋層，在高温介質、金屬受熱變形以及設備的構造特征條件下又都是不够牢固的。保護復蓋層的使用範圍，至今仍局限于淨水設備的內部表面以及作為輔助設備的外部塗料。

要利用化學性穩定的非金屬材料，例如夾布膠木和法沃利脫(Фаолит)等，也由於它們的耐熱性不够高和成本太貴的原因以及結構的原則而不可能；還有，因為這些材料的機械強度不够高、配件的難以連接以及導熱性低而不可能採用。

因此，除了採用耐腐蝕的金屬和某些牢固的油漆塗料以及在熱力事業中利用得非常有局限的橡膠內襯以外，在這種情況下，和金屬腐蝕作鬥爭的主要方向是減低介質的腐蝕性。

和熱力設備腐蝕現象作鬥爭的主要手段(除去溶解氧和二氧化碳)，只能用來保護位於除氣器以後的設備。

在水中加入任何保護藥劑，只要數量略多一些，就要受到含鹽量標準的限制，特別是給水和爐水中的鹼度。

因此，無論和主要的或輔助的熱力設備腐蝕現象作鬥爭，只有對於每一具體情況各別地尋求解決途徑才可能取得勝利。

由於以上所述的，必須規定在能保證發電廠運行可靠的條件下熱力設備金屬的容許腐蝕速度。

在這時，運行的可靠性既要从保持設備及其部件的機械強度的觀點來考慮，也要从是否有腐蝕的生成物破壞熱量由受熱面向水或蒸汽傳導的觀點來考慮。

在淨水設備的工作條件下，後一條件就在於要使金屬腐蝕的生成物不致對水的淨化速度和最後淨化效果有顯著的影响。

容許的直綫方向腐蝕速度或穿透性，隨着病患沿金屬表面分佈的均勻程度不同，可能有不同的數值。顯然，即使在相同的直綫方向腐蝕速度下，不同形態的腐蝕(均勻的，結晶間的)對結構的機械強度和積聚在系統中的腐蝕生成物數量的影响，在程度上也是不同的。

目前應用的金屬抗腐蝕性各種分級，不可能直接用於熱力設備。這些分級通常只可以在不考慮腐蝕生成物對該設備中所進行主要工藝过程的影响時，用來衡量金屬的抗腐蝕性。

除此以外，在這些分級中所採用的腐蝕速度標準，通常是按與熱力事業中所採用情況完全不同的設備使用壽命來計算出的。

比較正確地應提出，對於一定的發電廠，在下列條件下的熱力設備腐蝕速度是容許的：

(a)在一定部分的潰瘍性腐蝕的最高速度，若以公厘/年來表示，不應超過以該設備規定使用壽命的年數除金屬壁總厚度所得的商。

(6)在一定部分的金屬均勻腐蝕穿透速度，若以公厘/年來表示，不應超過以

該設備規定使用寿命年数除金屬壁总厚度所得商的一定百分数，此百分数应保証机械强度还有富余。

(B)金屬結晶間的腐蝕(也就是在鍋爐元件連接處發生的不变形裂縫)和由于腐蝕疲勞所產生的穿过結晶的裂縫，都应当沒有。

(r)在进入鍋爐前的給水中所含鉄的腐蝕生成物量和碱土金屬含量的总和，若以毫克/公升来表示，不应超过所采用的給水硬度对該設備所規定的标准。

在表1中表示着这种慣用分級的例子，在拟定这分級时，假設設備的使用寿命为20年；省煤器管和鍋爐管的厚度，在中压的条件下采用为3公厘，而在高压的条件下則采用为6公厘。

在热力设备工作条件下腐蝕过程的速度分級

表 1

腐蝕过程的特性	潰瘍性腐蝕的速度， 公厘/年		均匀腐蝕的速度， 公厘/年		进入鍋爐前的給水中 所含 Fe_3O_4 量， 毫克/公升		腐蝕性裂縫
	中 压	高 压	中 压	高 压	中 压	高 压	
实际上無腐蝕	0.0—0.05	0.0—0.05	0.0—0.02	0.0—0.02	0.0—0.1	0.0—0.1	無
弱腐蝕	0.05—0.1	0.05—0.2	0.02—0.04	0.02—0.03	0.1—0.5	0.1—0.2	無
可容許的腐蝕	0.1—0.15	0.2—0.3	0.04—0.05	0.08—0.1	0.5—0.6	0.2—0.3	無
强烈腐蝕	0.15—0.6	0.3—1.2	0.05—0.2	0.1—0.4	0.6—1.0	0.3—0.5	發現有
事故性的腐蝕	>0.6	>1.2	>0.2	>0.4	>1.0	>0.5	發現有

至于給水管道、联箱及汽鼓，由于金屬壁总是很厚的，自然在厚度方面好像就具有一定的“富裕”量了。

在中压鍋爐給水中腐蝕生成物的含量，可容許采用为0.6毫克/公升以下，而对于高压設備，則容許采用为0.3毫克/公升以下。

应当注意到，在給水中所含金屬腐蝕生成物多，將促进鍋爐中水垢和水渣的形成。

这也間接地影响到过热器和汽輪机叶片裝置等处的污垢集結，因为爐水中含渣量的增加会加剧爐水被蒸汽帶走的現象。

因此，尽一切可能为減低給水管道(包括凝結水管)的金屬腐蝕而斗争，同时也就是和結垢現象以及汽輪机和过热器中的积垢現象作斗争了。

在防止鉄的腐蝕生成物增多这方面說来，給水的碱度增加是有利的，但却严重地影响到蒸汽鍋爐的排污量，特別是在高压的条件下，当爐水的容許碱度标准較低时。

因而，和热力設備的腐蝕作斗争是一件非常繁重而复杂的任务，和發电厂內保持額定水質条件的其他任务密切相关。

热力設備腐蝕的主要过程 and 影响因素

腐蝕过程的特性

由热力学計算可以确定，鉄的轉入溶液中，原理上在高压鍋爐运行条件下所容許形成的任何介質成分下都可能發生。因而，当說到鍋爐或其他热力設備的腐蝕时，就应想到，“鉄-水”系統原理上是处于随时可能發生腐蝕过程的那种情况下的。由于在金屬表面發生电化学和純粹化学腐蝕过程的結果，这个系統就力图轉入一种在热力学上較稳定的状态。然而，尽管在鉄和水之間經常有發生反应的可能性，普通鋼还是可以有效地用于鍋爐实际工作中的。

这种現象可以解釋为：腐蝕过程中某些环节可能被剧烈地阻滯住了，因而整个腐蝕过程可当作限制在实际上沒有危險的尺度內。

为了說明此現象，不得不說一說腐蝕过程的理論方面。浸在溶液中的金屬表面，如所週知，就是一个由粗粒和微粒腐蝕对(腐蝕電池)所組成的复杂系統，这些電池是由于金屬結構的不均一、在它的表面上有松的氧化物薄膜、有不同的金屬互相接触、空气中氧分的接近不均匀以及其他类似的原因所發生的。

由于腐蝕電池的作用，在金屬表面上不同的部分之間存在着电位差，結果就發生了下列三种互相有关的“一次”腐蝕过程：

(a)陽極过程，就是金屬的轉入溶液中：



就是这个过程决定着金屬破坏的實質效应。

(б)电子在金屬內部的轉移及相当于此的离子在溶液中的轉移。

(B)陰極反应，它通常是由很多个别的阶段合成的，这些阶段組成整个腐蝕过程，它們一部分是并联的，一部分則是串联的。

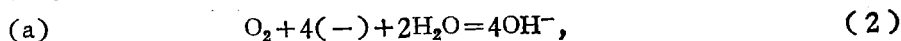
在鍋爐实际工作中所遇到的一般条件下，陽極过程始終是很容易發生的(随时准备得很好)，因此它不会使整个的腐蝕过程受到限制。金屬和水溶液的导电率对腐蝕过程的发展也沒有什么显著的影响，在这种情况下，不得不談到所謂接成短路而完全極化的微粒腐蝕電池，在这种電池中，欧姆值电阻是起着次等作用的因素。

最近的研究工作指出，限制腐蝕現象发展的因素通常是在陰極过程方面：腐蝕过程的发展就是由腐蝕金屬上陰極区域的工作条件，首先是由它們上面的除極化作用来控制的。除極化作用促使腐蝕電池的作用持續进行。

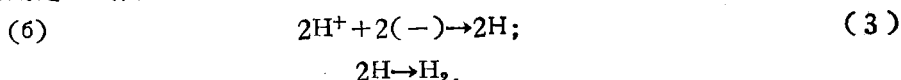
在現在还用来作为鍋爐給水的水中(中性的及弱碱性的)，陰極除極化作用只是在有溶解氧的条件下發生，而和溶解氧的含量有关。在經過 H-Na-陽离子交

換或經過化學除鹽的水中(這些是目前在動力工業中所應用的), 鐵的腐蝕過程具有很多特征, 在安排處理現代化鍋爐的給水時應經常考慮到這些特點。首先要提起的是陰極除極化現象的特性, 在這裡, 和鐵在中性水中腐蝕時所發生的現象略有不同。在這種情況下, 陰極除極化作用不但由此水內所含氧量來決定, 並且由它所含的二氧化碳量來決定, 因為它提高了水中氫離子的濃度, 使得可能在鐵腐蝕時放出這種氣體來。

按照目前的見解, 氧和氫的除極化作用是同時發生的, 其中前者是以氧的電離來表征的:



而後者則是以氫離子的放去電荷來表征的:



因而, 假如為了要發生第一種除極化過程需要在水中有氧存在, 那末第二種除極化過程則會使水中的氫離子濃度增加。根據這個原因, 二氧化碳濃度的提高不會影響吸收氧的那部分鐵的腐蝕過程, 同時, 放出氫的那一部分腐蝕過程卻加強了。

按照舊的見解, 把氧的除極化作用解釋為原子氫的氧化過程, 於是在 pH 值提高(氫離子濃度低)因而實際上不會放出氫時, 氧看來是會消耗掉, 因而腐蝕過程也應該停止了。

在實際上所看到的, 鋼在鹼性水中(例如在用未經除氧的鹼性水補給的鍋爐中)的生銹推翻了這個理論, 並證明氧的除極化作用是由於進行了按反應方程式(2)的氧的電離作用, 這一概念較為合適。

因而, 氧的除極化作用是獨立進行的, 並不是反應式(3)的續後反應。

全蘇熱工研究所水實驗室對相當於在熱力設備工作條件下、帶有兩種除極化作用的腐蝕過程所進行的實驗研究指出, 在水中含有的二氧化碳和溶解氧, 是鐵在同時發生氧的和氫的除極化作用下腐蝕的原因。

鐵吸收氧的那一部分腐蝕過程當溫度在 60°C 以下的範圍內升高時是要加強的; 在由 60°C 到 80°C 的範圍內, 它達到了最高值, 以後, 倘在開放式系統中, 這部分腐蝕過程又漸減弱, 因為氧由液體中分離出去了。

放出氫的那部分腐蝕過程是連續隨着溫度的升高而加強的, 雖然對於中性的水、特別是對於鹼性的水, 這部分腐蝕按絕對值來說是不大的。

在表 2 中介紹了除極化作用的主要特性。這些除極化作用在鍋爐設備各個不同部分中, 當給水經過良好而可靠的除氧、鍋爐給水系統按一般方式安排時, 應能達到。

當淨水設備和管道的金屬和經過氫-陽離子交換的水及弱酸的溶液相接觸

除極化过程的特性

表 2

設 备 名 称	介 質 的 特 性	腐蝕过程的特性	
		吸收氧的腐蝕过程	放出氫的腐蝕过程
淨水設備	(a)經鈉-陽离子交換的水 (b)經氫-鈉-陽离子交換和化学除鹽的水 (c)經氫-陽离子交換的水	發生 發生 实际不發生	实际不發生 發生 發生
除氧器以前的給水行程 (輸水泵、管道、預热器、水箱、除氧器)	凝結水中补加: (a)經鈉-陽离子交換的水 (b)經氫-鈉-陽离子交換和化学除鹽的水	發生 發生	实际不發生 發生
除氧器以后的給水行程 (給水泵、給水干管、預热器、省煤器)	(a)經除氧的水,但尚含残余的游离二氧化碳 (b)經除氧的水,不含游离二氧化碳(在加酚酞时呈玫瑰紅色)	实际不發生 实际不發生	發生 实际不發生
鍋 爐	在沒有發生碱性腐蝕和水汽腐蝕的条件下	实际不發生	实际不發生

时,应能發生“純粹形态”的、放出氫的腐蝕过程。腐蝕过程除極化作用的这种特性,通常在給水通路中位于除氧器以后的一段中發現,当經過除氧的水中含有多量的(超过1.0毫克/公升)游离的 CO_2 而实际不含氧时。

然而,應該考虑到,在給水通路中位于除氧器以后的一段中的設備(高压給水干管、省煤器甚至鍋爐本体)的这种形式的腐蝕,在大多数情况下,只是在有腐蝕产物帶入鍋爐这方面有危險;由于金屬腐蝕的性質是适度的而且是均匀的,所以設備的使用寿命照例能保持足够長的时期。

由于金屬腐蝕产物的連續积累所引起的、对于高压鍋爐运行的危害性,可以認為是有威胁性質的,因此,虽然这种金屬腐蝕并不甚强烈,但在所采用的水处理方法中应規定消除这种金屬腐蝕。

位于淨水器与除氧器之間的設備,照例是由于在水中有氧而發生腐蝕,因此它可能由于破坏的强度很高及形狀不适用的原因而早期损坏停用。

由于在我們的动力工業中采用部分化学除鹽(氫-鈉-陽离子交換法)和全部化学除鹽的水处理方法,在給水通道的这一段上开始發現帶混合除極化作用的腐蝕过程,也就是說,同时發生了吸收氧和放出氫的腐蝕过程。虽然后面一种方式的腐蝕的程度按絕對值和相对值來說都是不大的,这种腐蝕和普通的生銹合併起来就是使金屬因用上述的水而發生严重损坏的主要原因。在这种情况下,就由于腐蝕产物容易帶入鍋爐的原因,腐蝕作用也会造成不好的后果。

完全可以理解,只要造成一些条件,使上述三个主要腐蝕过程中的一个不会进行,那末介質对金屬的腐蝕作用就將減至零,因为这三个过程是相互啣接进行的。

在这方面最容易实现的方法就是利用減弱或者甚至完全抑制住陰極除極化作

用来阻滯陰極腐蝕過程。利用了這種方法而能阻止住陰極作用，金屬就將不再發生腐蝕，雖然無論陽極過程或者電子的轉移過程都仍舊可能發生。

防止腐蝕的技術，如後面將要指出，建議了很多的這一類處理介質的方法，在實現這些方法時，除極化過程減弱了或者甚至完全終止了。這些方法中有一部分是要除去水中的氫或造成保護薄膜，以阻止金屬和液體接觸。其他的方法，目的在於保持 pH 值在放出氫的腐蝕過程成為不可能的範圍內。

影響腐蝕的因素

在熱力設備的運行條件下，金屬同時受到很多對腐蝕有影響的因素的作用。因此，不對它們預先加以分析，就很難說出究竟哪些因素是對腐蝕的發展有決定性影響的，而哪些又是次一等的。然而，已經知道，對熱力設備腐蝕過程影響最大的為下列因素：

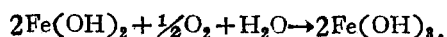
- (1) 含氧濃度；
- (2) 氫離子濃度；
- (3) 水中存在有二氧化碳；
- (4) 水的含鹽成分；
- (5) 介質的溫度；
- (6) 液體的流動速度；
- (7) 熱流的強度。

同時，應當考慮到，正如以後將不止一次提到的，在不同的條件下，同一因素對金屬的穩定性既可能有好的影響，也可能有壞的影響。

水中所含的溶解氧濃度對腐蝕過程的影響 溶於水中的氧是對熱力設備的腐蝕影響最強烈的因素，通常它會使除氧器以前的設備的金屬受損。當除氧進行得不良時，氧的作用也會擴展到高压給水主管、省煤器、甚至鍋爐本體中。因此，對於高压鍋爐給水中的含氧量“標準”是它的濃度為零。隨著給水進入的氧，在腐蝕過程中起着下列的作用。

第一，它在陰極區域內起着非常強烈的除極化作用，這在前面已經敘述過了。當沒有氧時，腐蝕電池的電位相當迅速地接近陽極區域的原始電位，於是腐蝕過程實際就停止了。

第二，具有氧化性能的氧把腐蝕過程的原始產物氫氧化亞鐵變成溶解度低得多的氫氧化鐵：



這就大大地減低了溶液中被腐蝕金屬的離子濃度（鐵離子濃度），這種離子是能阻滯腐蝕過程的。

第三, 氧可能是形成所謂“充气電池對”的原因, 這種電池可能在金屬表面上各部分的氧分濃度不同時發生。

在這些腐蝕電池的作用下, 和含氧較少的水接觸的金屬表面將遭受破壞。陰極將是受到含氧較多的水沖刷的金屬表面部分。接在給水系統中所有一切可能的敞開水箱(差不多每一發電廠中都是這樣)、管道和熱交換器的停滯區域等處往往在這樣的腐蝕電池作用下損壞。

前面已經提過, 腐蝕過程是由許多個別環節組成的, 這些環節有一部分是同時進行的, 有一部分則是在總的過程中依次進行的。例如, H. A. 塔瑪祖夫就找出達19個這樣的階段來。由於熱力設備金屬的破壞過程是由陰極區域的工作情況來“控制”的, 而且主要是由它們的除極化作用來控制的, 所以自然可以假定, 限制住整個腐蝕過程的因素就是氧向金屬的擴散作用。根據這個原因, 和含有氧的水相接觸的熱力設備的腐蝕速度是和氧的濃度成直線關係的, 這可由圖2中所示的試驗數據來証實。

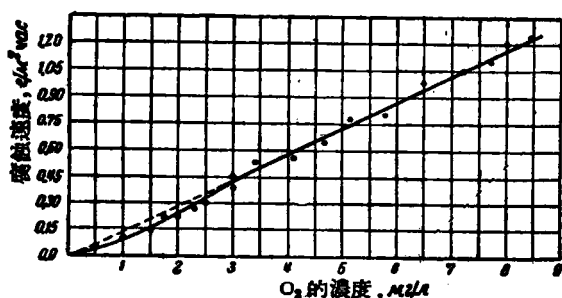


圖2 腐蝕速度和水中含氧濃度的關係曲線

鋼的氧氣腐蝕的典型特性是局部性的, 有時達到形成深的潰瘍的程度。這是金屬損壞最危險的方式之一, 它使設備損壞停用的速度, 要比金屬損失量較多但却是均勻的腐蝕的這種金屬損壞的速度快得多。

Г. Б. 阿基莫夫對不均勻腐蝕原因所作的指示是最明確的, 他把這種原因解釋為氧在腐蝕過程中所起的双重作用——延緩作用和加速作用。正如前面已經指出的, 由於氧的除極化作用, 氧的濃度增加加速了陰極反應的進行, 從而也就加劇了金屬的破壞作用。

另一方面, 在溶液中有氧, 就在鐵及其他金屬的表面形成了保護膜, 因而也就有助於腐蝕的減少。

腐蝕區域的大小, 隨著保護膜的強度和密接性可能在非常廣泛的範圍內變更: 由每1公分²面積(所研究的表面)中不到1公厘²(當氧具有延緩性質時)起, 到整個表面都“包括”在內為止。在後一種情況下, 薄膜的保護性質全部消失了。

當腐蝕中心的數目減少而腐蝕的面積縮小時, 陰極區域不一定都縮小, 它們中很大部分的面積甚至要擴大。由於這些原因, 也就是說由於陽極區域的面積縮小同時陰極區域的面積擴大, 陽極電流的密度大大地增加了; 換句話說, 在這些點的腐蝕大大增強了。在此基礎上, 即使大大減低了整個的腐蝕過程, 但把“剩下的”腐蝕過程集中在不大的面積內進行, 應為不希望有的現象。發生潰瘍狀腐蝕的條件和減弱它的因素將在後面闡明。

当有氧存在时，鋼的腐蝕过程只有在具有能在金屬表面造成坚固保护薄膜的延緩剂时，才可能抑制住。属于这种延緩剂的首先是足够强烈的(2—20克/公升)碱类，它們只有在冷时和在用鉻酸鹽的碱性溶液时才能有效地防止氧对金屬的腐蝕。这些物質应属于所謂“陽極延緩剂”的物質——能借縮小陽極区域面积的方法来保护金屬。为了使保护膜更有效，上述物質应有很大的过剩量，因为当它們的濃度不足够时，可能出现危险的局部腐蝕。

倘利用陰極延緩剂来防止金屬腐蝕，由于它們(碱土金屬的重碳酸鹽、硫酸鋅、硫酸鎂等)已把陰極区域的面积縮小，这一类的危险性不会發生。直到現在为止，借氧气腐蝕延緩剂来防止热力設備破坏还是利用得很有限的。

氫离子濃度或 pH 值对腐蝕的影响 到最近为止都認為，进入蒸汽鍋爐的中性水(pH 值=7)，由于它的电离作用在温度升高时要加强，所以具有弱矿物酸溶液的性質。基于这种概念，按照某些專家(歇潑利脫裘培)的倡議，在苏联发电厂中已获得普遍推广的給水和爐水碱化处理，在鍋爐运行實踐中認為是完全必要的。同时，即使目前在发电厂内进行給水的碱化处理(爐水的再循环、加入苛性鈉、加入氨)，要不使发电厂的运行在任何一方面复杂化，是不一定能够达到目的的。事实上，力圖提高給水的 pH 值只是基于歇潑利脫裘培的錯誤“理論”，这理論被我們的某些水处理專家未加批判地接受了。介質的 pH 值对鋼的腐蝕过程的影响，最方便的是把含氧的水和不含氧的水分开来研究：

(a)在有氧存在时 pH 值对鋼腐蝕过程的影响 这种情况是位于热力除氧器前的一段給水通道以及用未除氧的水做給水的鍋爐的工作条件的特征。当水的 pH 值低时($\text{pH} < 7.0$)，就会發現有吸收氧和放出氢的腐蝕过程同时發生。金屬表面的破坏照例具有均匀性質。在这种介質中的腐蝕产物和受腐蝕的金屬只有較弱的关系，因此水中容易含有氧化鐵。金屬在中性或碱性的($\text{pH} \geq 7$)介質中当有氧存在时的破坏，主要是由于吸收了氧而發生的；氧消耗在除極化和使氢氧化亞鐵(腐蝕的一次产物)氧化方面(按前面所說过的反应式)。

含有氧的水的 pH 值提高对腐蝕的均匀性有很大的影响：鋼的均匀腐蝕逐步轉变为局部的腐蝕，一直到 pH 值足够高(对于流动的水，当 $\text{pH} \geq 10$ 时)时腐蝕才停止。水温愈高，安全的 pH 值限度愈广(所謂安全的 pH 值限度，就是金屬被保护而腐蝕停止的 pH 值)。除此以外，在水中有任何中性鹽，特别是氯化物，会破坏金屬表面上氧化物保护層的密接性，妨碍了保护層的防腐蝕作用。这种鹽类的濃度愈高，在碱化处理水时要保証鐵不腐蝕所应达到的 pH 值也愈高。假如所加的碱量不足够，那末不但不会延長管道及其他設備的使用寿命，而且由于使腐蝕局部化及形成腐蝕孔，反而会加速它們的损坏停用。

應該指出，在鍋爐及給水通道各段金屬的实际工作条件下，水的碱化即使在达到 $\text{pH} = 10 \sim 11$ 及更高时，仍不能使金屬得到腐蝕过程完全停止的防腐效果；

水的受热及它内部含有的许多阴离子(特别是氯离子和硫酸根离子),即使在水碱度很高的情况下也会破坏氧化物薄膜,造成有利于溃疡性腐蚀的条件。要把水碱化到更高的 pH 值实际上是不可能的,这是因为蒸汽品质要变坏或锅炉排污率将要很大的缘故。

根据这个原因,在热力除氧器以前的给水中加碱(及磷酸盐处理)会引起有害的后果,在我们发电厂的运行实践中应停止这种工作。

在水中含有氧的情况下,由延长设备使用寿命的观点来说,最适宜的将是中性的(带重碳酸盐碱度的)水,水中游离的二氧化碳应已除去。铁在这种介质中的腐蚀是有均匀特性而且速度是不高的。

应当指出,当给水的 pH 值提高而未可靠地除氧时,氧气腐蚀的局部化和形成腐蚀孔,既由全苏热工研究所的水处理试验室证实,又由运行的经验证实。

作者曾在许多发电厂和其他企业内看到,在用炉水再循环及加 NaOH 进行给水的碱化时,倘有“漏入”或水未经彻底除氧,总是会引起腐蚀的局部化的。

与此同时,当除氧的效果相同而水为中性反应时,侵蚀扩展到管子表面的很大部分,在它的表面上分佈着为数很大而比较小的溃疡状腐蚀点。当水中加碱时,溃疡要小得多,但在同样的时间间隔内,它们的深度却大大加深了。

当含有氧的水点碱性反应时,侵蚀只是在金属表面上个别点上发生,形成有很清楚界限的深溃疡状腐蚀坑。

在给水管道的和省煤器中装置的腐蚀指示器也同样指出,在中性的水中,铜片的腐蚀较为均匀,而在水呈碱性反应时,就会形成明显的溃疡性腐蚀。最后,许多用未经除氧的水补给的低压锅炉以及机车的运行经验指出,即使在非常高、甚至达到 50—60° 及更高的炉水碱度下,在金属表面还是经常发生很深的局部腐蚀,只要在受热面上没有连续的隔离水垢层盖住。

所有这些都指出,给水中加碱及提高炉水的碱度,在任何情况下也不能保护铁使之不受氧气侵蚀。

在这种情况下,防止腐蚀的最合理对策就只有彻底除去溶解在水中的氧。

(6) 当水中没有氧存在时 pH 值对腐蚀的影响 这种情况是位于除氧器以后的给水通道(给水泵、给水干管、省煤器)及锅炉本体在用经除氧的水补给时金属工作条件的特征。在发电厂的运行条件下,这些设备的金属通常在给水通道起端和加热到比 100°C 略高的水相接触,而在省煤器出口及锅炉本体内部则与温度达 300°C 甚至更高的水接触。

给水的 pH 值是随补充水的性质以及是否加碱处理而定的,可能在由 6.0~6.5 至 9~10 的范围内变动。pH 值低于 7 是由于在除氧时未将二氧化碳除尽而引起的。炉水的碱度通常相当于 pH 值不小于 10.0 (4 毫克 NaOH/公升),可能达到 12.0 (400 毫克 NaOH/公升)左右及更高的数值。应当提到,在这里及以后,我们

只考虑普通的爐水，而并不討論金屬在爐水高度蒸發濃縮或蒸汽停滯的区域内的金屬腐蝕条件，因在这些地方發生的是特殊性質的腐蝕現象。

在这些条件下，腐蝕过程只是在按反应式(3)进行的氢除極化作用下进行的。陽極过程通常是以反应方程式(1)来表征的。在这种情况下，如許多研究家(其中也包括全苏热工研究所水处理試驗室的工作人員在內)的試驗数据所指出，提高 pH 值可減弱鉄的腐蝕，而減低 pH 值则会加强金屬的腐蝕。

在一定的 pH 值下，鉄的腐蝕实际上停止了，也就是說达到一般研究方法所不能查出的程度。

在所有的情况下，当沒有氧存在时，腐蝕都是帶有均匀性質的。

因此，在經過除氧的水中加碱是安全的措施，因为当 pH 值升高时，腐蝕不会局部化。然而，在經過除氧的給水中加碱虽是安全的，但并不是說这就証明在一切情况下都必须采用这项措施。

全部除尽氧和游离二氧化碳的水，其 pH 值通常都不小于 7。

發生了这样的問題：由防止給水通道腐蝕和水中含多量氧化鉄的觀念來說，是否必要把中性的給水碱化到 pH 值超过 7？

对鍋爐受热面的工作条件來說，这个原則也是适合的，然而要考虑到，为了防止結垢，爐水通常都是經過磷酸鹽处理的，即使只加磷酸三鈉，不加苛性鈉，爐水的 pH 值也很少有低于 9.5~10.0 的。还需要查明，在这时温度的升高以及随它而引起的水的离解度提高起着何种作用。同时假定，在給水中的游离二氧化碳在热力除氧器中全部都已除去，因此，由于 H_2CO_3 离解而引起的真正酸度提高是不会發生的。

首先应討論，由热力学观点來說 pH 值和水温对帶氢除極化作用的鉄的腐蝕的可能影响。

在这种情况下，金屬的腐蝕过程可当作以氢及鉄为電極的電化学腐蝕電池的作用結果。

陰極的(也就是氢電極的)平衡电位，在这里是以下列方程式来确定的：

$$E_H = -0.058pH. \quad (4)$$

鉄電極(陽極)的平衡电位，則用下面的方程式来确定：

$$E_{Fe} = -0.441 + 0.029\lg[Fe^{+2}], \quad (5)$$

式中 E_H 及 E_{Fe} ——氢電極和鉄電極的平衡电位，伏；

-0.441——鉄電極的标准电位，伏；

$[Fe^{+2}]$ ——鉄离子的濃度，克离子/公升。

鋼的破坏是由于这些電極所形成的腐蝕对的电位差所造成的：

$$E = E_H - E_{Fe}. \quad (6)$$

把水加热，前面已經說过，会加强它的离解度，因而使氢离子和氢氧离子的

濃度同時而相對應地都增高了。

可以指出，水的離解度增加，理論上在一定的條件下會使 E 的數值增加，因而會使水對鐵侵蝕作用的可能性提高。

對上述方程式進行研究指出，當鋼浸在 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 的飽和溶液中時，增加氫氧離子濃度並不會使 E 的大小變更，因而對腐蝕過程的影響是不大的。

只有在鋼與所溶氫氧化亞鐵尚未達完全飽和程度的水相接觸時，增加氫氧離子濃度才會對 E 的大小有影響。

實際上，對於上述的條件，下述方程式將是成立的：

$$E = 0.058\text{pH} + 0.441 - 0.029\lg[\text{Fe}^{+2}].$$

由此可見，對於這個實際上最重要的情況，水在溫度升高時離解度的提高將增加腐蝕電池的電位差(E)，儘管在水中同時補充了相當數量的氫氧離子。

然而，應當指出，當純淨水的溫度升高時，從热力學的观点來說，腐蝕過程的可能加強只是在考慮一次腐蝕過程(電極反應)時得到。

實際上，二次的腐蝕過程，特別是二次氧化膜的形成條件和穩定性，也起着巨大的作用。

提高水中所含氫氧離子的濃度，如實踐資料所指出，大大增強這些氧化膜的穩定性，自然可以幫助緩和鐵的腐蝕，或者甚至完全防止了它的腐蝕。就在這裡也應找出純中性水的溫度升高對鐵的腐蝕速度沒有影響這事實的原因，而為何在有游離碳酸時水溫升高會使腐蝕過程劇烈加強。

事實在於：雖然在水的離解度隨着溫度升高時， pH 值的升高會使腐蝕電池的電動勢增加，但是 OH^- 離子的濃度也同時隨着增加了，這促使金屬表面上的保護氧化膜的穩定性也增加了。

當含有游離二氧化碳的水受熱時， H^+ 離子濃度的增加並不能由 OH^- 離子的相應提高來補償，因而金屬表面的保護氧化膜不是加強，而是更快地削弱了。結果就是加速腐蝕。

在水中加鹼時，由於氫氧離子濃度提高，腐蝕電池的電動勢同時減低了(在氫氧化亞鐵未達飽和的水中)，並提高了保護膜的穩定性。

然而，雖然在經過除氧的水中有殘余的游離二氧化碳時，鹼化是無疑有利的，但是在已清除 CO_2 的水中人為地提高 pH 值則是多余的，這可以由許多試驗和實踐資料來證明。

歌潑利脫裘培和他的後繼人不了解上述的關於鐵在帶氫除極化作用時腐蝕過程本質的原則，使他們得出“在所有情況下都必須鹼化給水，以提高其 pH 值”的錯誤結論。

以前在“全蘇熱工研究所所報”上發表的，全蘇熱工研究所水實驗室所進行試驗工作的結果指出：在經過完全除氧的水中，當溫度為 $\sim 100^\circ\text{C}$ 時，鐵的腐蝕程