

文章编号:1006-3471(2001)02-0195-08

# 钛合金在 FGD 系统中的腐蚀行为研究

林景崎\*, 张曾隆, 翁继志, 李胜隆

(中央大学机械系 台湾 桃园中坜)

邱善得, 郭淑德

(台湾电力公司电力综合研究所 台湾 台北)

**摘要:** 商用纯钛试片实地悬挂于排烟脱硫(FGD)系统中的冷却器、除尘塔、吸收塔、加热器等不同位置,经历 271 d 现场重量损失试验后,观察得知商用纯钛在 4 个位置均有良好之耐蚀性(腐蚀速率 1 mpy),且在除尘塔中的腐蚀速率最低(mpy 值为 0),加热器中的腐蚀速率最高(mpy 值为 0.58)。SEM 观察结果显示钛在加热器中有孔蚀现象。ESCA 分析结果得知:在加热器位置中钛生成硝酸盐,在除尘塔位置中钛表面未发现钛化物而有碳酸钙厚膜覆盖。在通氮气及通氧气之绿色溶液中进行直流电动态极化以探讨钛在 FGD 系统中不同位置腐蚀行为之差异。

**关键词:** 商用纯钛;排烟脱硫系统(FGD);现场实验;电化学极化

**中图分类号:** TG 172

**文献标识码:** A

石化燃料在火力电厂中燃烧后,常因含硫、氮、氯等物质而产生  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_2$  及  $\text{HCl}$  等化合物<sup>[1]</sup>在排烟中造成空气污染,现行环境保护法规已严格限制  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_2$  等污染物的排放量,因此火力电厂常装置烟气除硫(Flue Gas Desulfurization)系统(简称 FGD),来降低污染物排放<sup>[2]</sup>。

烟气在 FGD 系统,部份  $\text{SO}_2$  被氧化成  $\text{SO}_3$ ,烟气中之  $\text{SO}_2$ 、 $\text{SO}_3$  与水气含量常随 FGD 系统条件而变,当温度低于露点温度(dew point), $\text{SO}_2$  吸水生成  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , $\text{SO}_3$  吸水生成硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ );若烟气中含有氯或氟离子,则相伴生成  $\text{HCl}$  或  $\text{HF}$ ,这些酸性溶液造成 FGD 系统设备之腐蚀行为,即称为露点腐蚀(dew point corrosion)<sup>[3]</sup>。电厂的 FGD 系统常使用耐蚀合金做为内衬材料,如:不锈钢、镍铬钼合金和钛合金,以延长 FGD 设备之使用寿命<sup>[4]</sup>。

由于钛合金在酸性环境中具耐蚀性,国外已有多所电厂采用钛合金作为 FGD 设备之内衬材料<sup>[5]</sup>,本研究即在评估现今电厂 FGD 系统采用钛合金为内衬之可行性。

## 1 实验

本研究分为现场腐蚀实验以及电化学模拟试验 2 种。现场实验步骤为 50 mm × 25 mm × 1 mm 之商用纯钛试片,以铁弗龙涂装之不锈钢材串起,试片间以铁弗龙材质垫片隔开,避免试

收稿日期:2001-01-27

\* 通讯联系人, Tel: 886-3-4267328, E-mail: jclincom@rs250.ncu.edu.tw

片间接触,分别悬挂于 FGD 现场系统的冷却器、除尘塔、吸收塔及加热器等四个位置,经 271 d 后取下观察试片表面,酸洗后称重以计算其腐蚀速率. 电化学试验则采用半径 10 mm 之圆形试片,浸泡于绿色溶液中进行循环阳极极化量测 (cyclic anodic potentiodynamic polarization, CAPP),绿色溶液之组成为 11.5 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 1.2 %  $\text{HCl}$  + 1 %  $\text{FeCl}_3$  + 1 %  $\text{CuCl}_2$  + 0.1 %  $\text{NaF}$ . 电化学研究分别控制在通空气及通氮气(除氧)环境下进行. 以 EG&G Model 273A 恒电位仪为量测仪器,白金电极为对电极,甘汞电极为参考电极. 电化学量测前先将试片浸泡 45 min 以达稳定状态. 量测 CAPP 时电位扫描范围自 ( $E_{\text{corr}} - 100 \text{ mV}$ ) 起始扫描到 ( $E_{\text{corr}} + 800 \text{ mV}$ ),随即再回扫至  $E_{\text{corr}}$ ,扫描速率为 1 mV/s. 在现场腐蚀测试及电化学扫描后,以 SEM 观察试片表面腐蚀形貌,并以 ESCA 分析腐蚀生成物的化学状态.

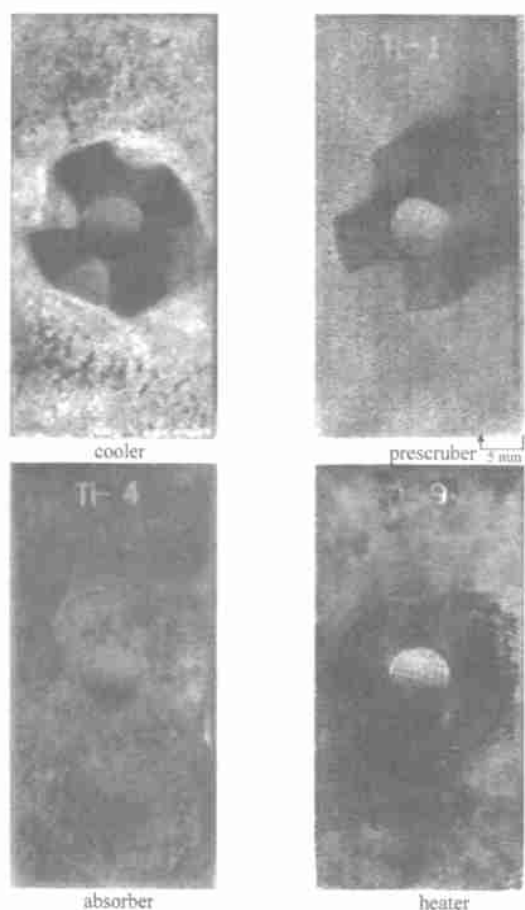
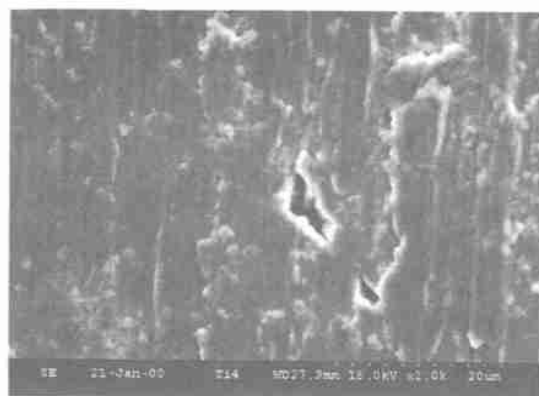
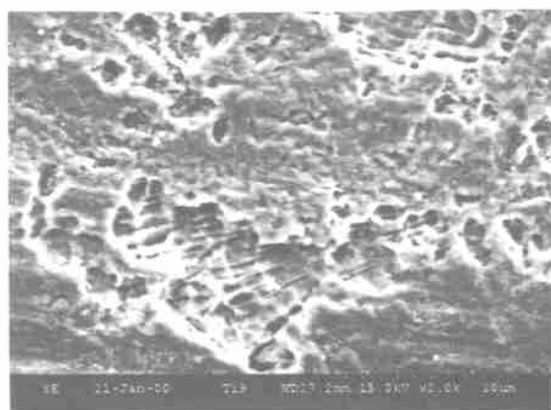


图 1 钛合金试片在 FGD 系统中不同位置悬挂 271 d 后之试片表面光学显微形貌

Fig. 1 Optical micrographs of Ti specimens located at cooler, prescrubber, absorber and heater in the FGD system for 271 days



(a) SEM diagram (x2000) for Ti (absorber)



(b) SEM diagram (x2000) for Ti (Heater)

图 2 钛合金试片在 (a) 吸收塔及 (b) 加热器悬挂 271 d 后之 SEM 表面形貌

Fig. 2 SEM for titanium specimens located in (a) absorber and (b) heater of the FGD system for 271 days

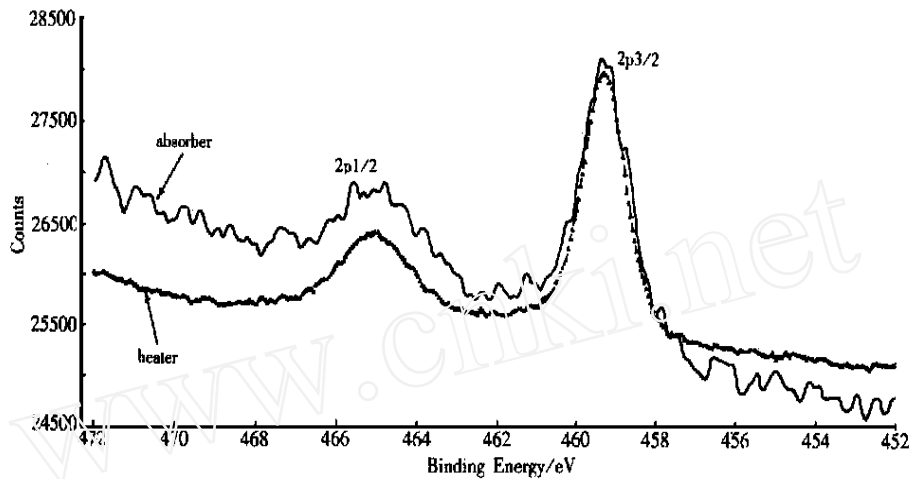


图 3 钛试片置于吸收塔及加热器中 271 d 后的 Ti(2p) ESCA 分析图谱

Fig. 3 ESCA spectra of Ti(2p) for titanium specimens located in the absorber and heater of the FGD system for 271 days

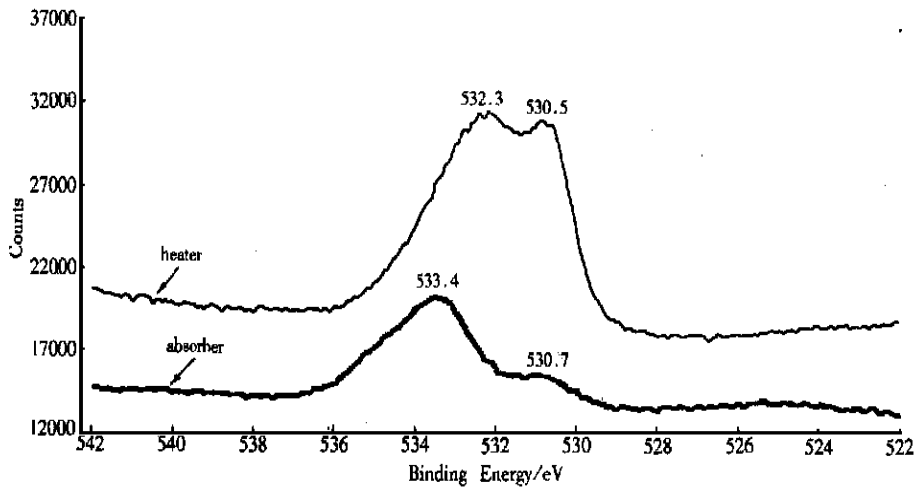


图 4 钛试片置于吸收塔及加热器中 271 d 后的 O(1s) ESCA 分析图谱

Fig. 4 ESCA spectra of O(1s) for titanium specimens located in the heater and absorber of the FGD system for 271 days

## 2 结果与讨论

### 2.1 钛在 FGD 不同位置上的腐蚀形貌

图 1 为钛试片在 FGD 现场冷却器、除尘器、吸收塔及加热器等 4 个不同位置中进行腐蚀试验后,经酸洗所得试片表面腐蚀形貌之比较.图 1 显示,试片腐蚀并不严重,腐蚀速率(mpy)

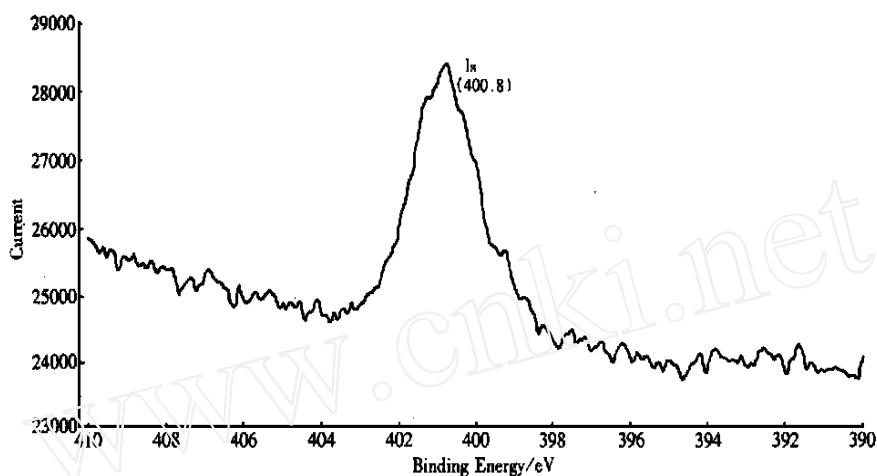


图 5 钛试片置于吸收塔及加热器中 271 d 后的 N(1s) 的 ESCA 成分分析图

Fig. 5 ESCA spectra of N(1s) for titanium specimens located in the heater of the FGD system for 271 days

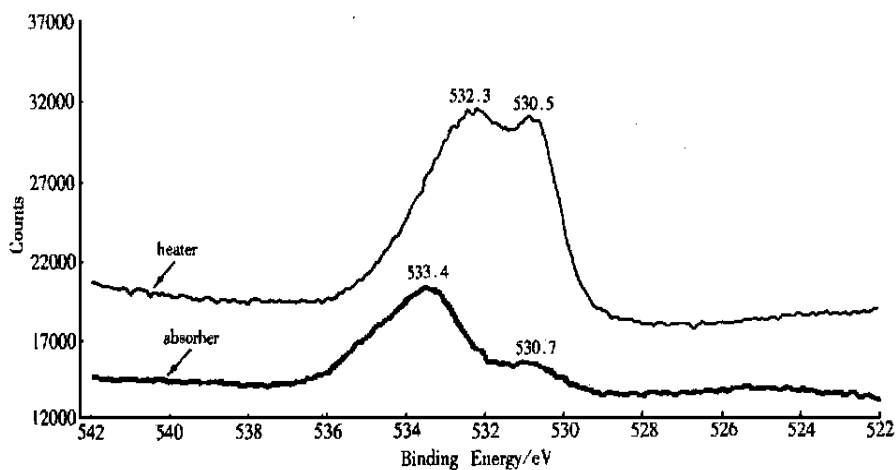


图 6 钛试片在通空气 (Ti-A) 及除氧气 (Ti-N) 状态下绿色溶液中所量测之 CAPP 图

Fig. 6 Cyclic anodic potentiodynamic polarization for titanium specimens in green solution under aeration (curve Ti-A) and deaeration (curve Ti-N)

比较如下:除尘塔(0) < 吸收塔(0.318) < 冷却器(0.43) < 加热器(0.58), 均小于 1 mpy, 耐蚀性十分优异. 为了解腐蚀试片之微结构, 利用 SEM 观察试片之腐蚀表面. 图 2 为悬挂于吸收塔及加热器位置试片之表面 SEM 图, 试片在吸收塔中的腐蚀行为和冷却器中相似, 均为孔蚀, 而在加热器中, 其孔蚀更见明显.

## 2.2 钛在FGD中不同位置腐蚀物之ESCA分析

FGD系统的腐蚀原因一般推测为:酸性物质随环境温度下降凝结,导致露点腐蚀.为了解钛在FGD系统中不同位置的腐蚀成因,以ESCA分析试片表面之腐蚀生成物,结果分别如图3、4、5所示.在吸收塔环境中,发现试片表面存在钛及氧元素,为探讨钛是以何种形态出现在试片表面,分析钛能谱,即如图3所示:钛之 $2p_{3/2}$ 及 $2p_{1/2}$ 能谱分别为: $459.3 \pm 0.2 \text{ eV}$ 及 $465.6 \pm 0.2 \text{ eV}$ .分析氧能谱,得图4氧之 $1s$ 能谱( $533.4 \pm 0.2 \text{ eV}$ 、 $530.5 \pm 0.2 \text{ eV}$ ),对照标准图谱<sup>[6]</sup>,可推测钛及氧的组成方式以氧化钛 $\text{TiO}_2$ 及含结晶水氧化物( $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )为主.

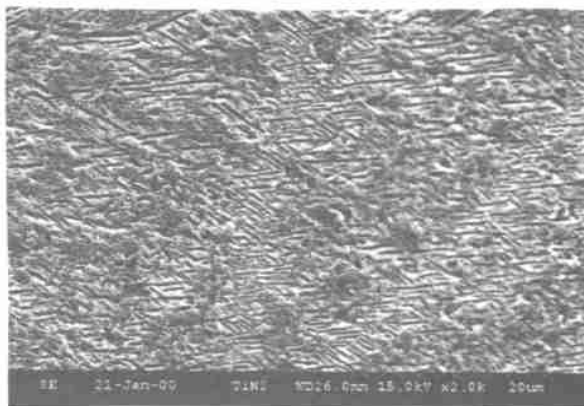
Posey<sup>[7]</sup>曾提及在微酸性之热 $\text{CaCl}_2$ 水溶液或其他相似溶液中,钛会产生间隙腐蚀,而采用吸收塔中喷洒石灰水以除硫的方式亦可能形成类似的酸性环境,生成钛氧水合离子.而在挂于加热器位置之钛试片的ESCA图谱中,除了钛及氧,还可发现氮的存在.图5示出,波峰中心值为 $400.8 \pm 0.2 \text{ eV}$ ,对照标准图谱<sup>[6,9]</sup>可知,氮以硝酸根的形式存在于试片表面上.图1显示,在加热器中悬挂后之试片表面呈现黑色,而Rittenhouse<sup>[8]</sup>的研究指出,将钛置于硝酸环境中,1 h或是更长时间,表面会生成黑色硝酸盐生成物,去除生成物则钛被腐蚀.FGD系统中,由于燃煤所生成的烟气中,可能因含有 $\text{NO}_x$ 且未被吸收塔吸收完全,由吸收塔进入加热器,此时含 $\text{NO}_x$ 之烟气温度已下降许多,尤其在停机时,更易因 $\text{NO}_x$ 与水蒸气凝结成硝酸造成腐蚀.除硝酸盐外加热器中的钛试片表面经由钛及氧的能谱分析,得知仍覆盖有 $\text{TiO}_2$ .

## 2.3 钛在绿色溶液中之电化学极化探讨

图6为钛在通空气以及通氮气(除氧)之绿色溶液中所获得之循环阳极极化曲线(CAPP),图中所显示的腐蚀电流密度( $i_{\text{corr}}$ )大小如下:除氧状态( $11.56 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) > 通空气状态( $0.77 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ).因此在氧含量充足的环境中钛有较佳的抗蚀效



(a) SEM diagram (x2000) for Ti (aerated)



(b) SEM diagram (x2000) for Ti (deaerated)

图7 钛合金试片在(a)通空气及(b)除氧之绿色溶液中经过CAPP后所得之SEM表面面貌

Fig. 7 SEM morphologies for the titanium specimens experienced cyclic anodic potentiodynamic in green solution under (a) aeration and (b) deaeration

果.从图 6 可看出,通空气的极化曲线有一明显“鼻区”(  $E_{\text{pass}} = 362 \text{ mV}$   $i_{\text{pass}} = 1.55 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  ),此一区域显示钛由活性转变成钝化.当  $E = 728 \text{ mV}$  时,形成致密而安定的钝化膜,  $E > 998 \text{ mV}$  时,钝化膜又会开始崩溃溶解,阳极电流逐渐增加.对照之下钛试片在通氮气(除氧)之绿色溶液中,其钝化电流密度(  $i_{\text{pass}} = 50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  )较空气状态为大,显示在除氧环境下钝化膜生成较缓慢.循环极化曲线中发现在回扫曲线上的阳极电流密度均小于正扫方向于相同电位下所对应之电流,显示一旦钛发生孔蚀会有自动修复之能力.放大图 6 高电位端观察,发现在除氧环境下,极化曲线出现顺时针迟滞环,且  $E_{\text{pit}}$  (1 780 mV) 和  $E_{\text{prot}}$  (1 500 mV) 相差甚大,孔蚀成长倾向强.对照之下,在通空气状态下并无顺时针迟滞环出现,显示若有孔蚀出现,该孔蚀并无继续成长倾向<sup>[10]</sup>.

## 2.4 钛在绿色溶液中阴极极化后之腐蚀形貌观察与表面分析

图 7 为钛在通空气以及除氧之绿色溶液中经过极化实验后之表面 SEM 图,图中显示试片在通空气状态下腐蚀较不明显,但在通氮(除氧)环境下,试片表面出现微孔,显示合金试片已被绿色溶液所腐蚀.

图 8、9 为钛经过 CAPP 极化量测后,试片表面进行 ESCA 分析所得之图谱.除氧环境下钛试片表面之能谱为:  $\text{Ti}2\text{p}_{3/2}$  之相对位置在  $459.2 \pm 0.2 \text{ eV}$  (图 8),  $\text{O}1\text{s}$  之相对位置在  $532.7 \pm 0.2 \text{ eV}$  及  $530.8 \pm 0.2 \text{ eV}$  (图 9),对照标准图谱图及相关文献<sup>[9]</sup>,推断试片表面主要由  $\text{TiO}_2$  及  $\text{TiO} \cdot \text{SO}_4$  或  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$  所组成.比较在通空气的环境下所量测之 ESCA 图谱,  $\text{Ti}2\text{p}_{3/2}$  之相对位置在  $459 \pm 0.2 \text{ eV}$ ,  $\text{O}1\text{s}$  之相对位置在  $530.5 \pm 0.2 \text{ eV}$ ,推测试片表面主要由  $\text{TiO}_2$  组成.

钛为活性—钝化金属,极易形成氧化钛钝化膜,此氧化膜具良好抗蚀性,因此钛在海水、湿气等酸性环境中具有抗蚀性.由图 6 可见,在含氧量充足的环境中钛具良好的耐蚀性(腐蚀电

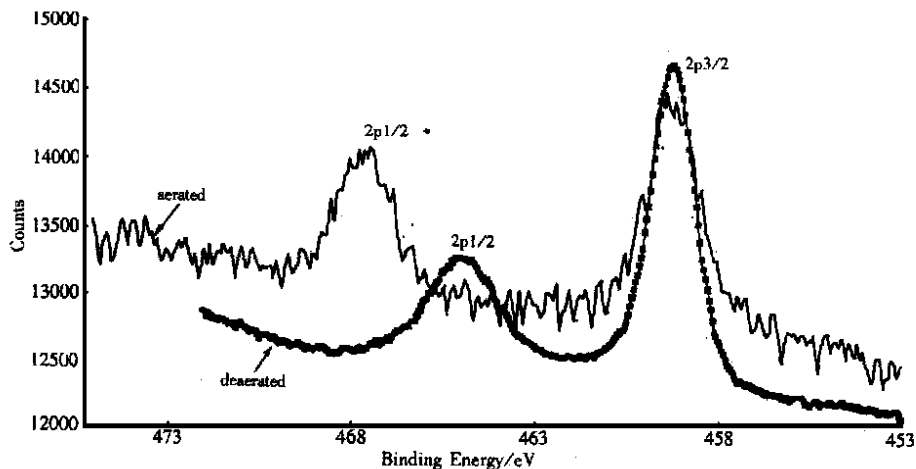


图 8 钛试片置于通空气及除氧下之绿色溶液中,经过 CAPP 极化量测后的  $\text{Ti}(2\text{p})$  ESCA 能谱图

Fig. 8 ESCA spectra of  $\text{Ti}(2\text{p})$  for titanium specimens post CAPP in green solution under aeration and deaeration, respectively

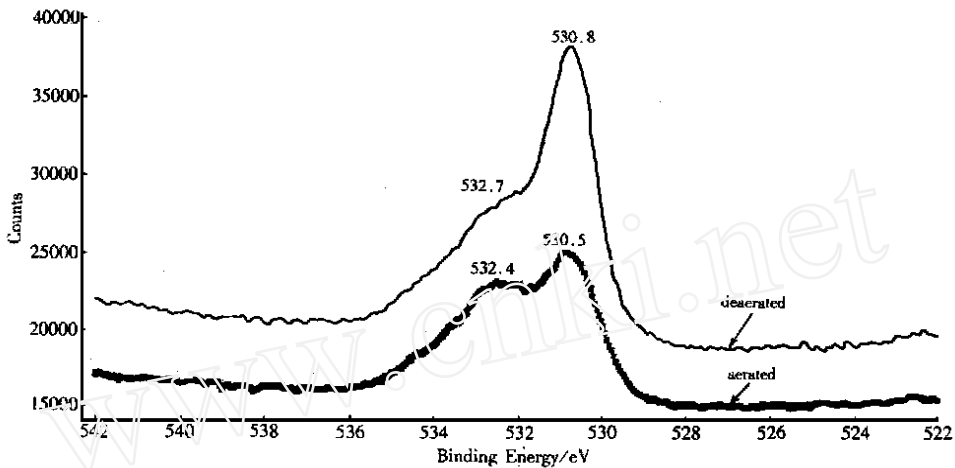


图 9 钛试片置于通空气及除氧下之绿色溶液中,经过 CAPP 极化量测后的 O(1s) ESCA 能谱分析图

Fig. 9 ESCA spectra of O(1s) for titanium specimens post CAPP in green solution under aeration and deaeration, respectively

流密度约  $0.77 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ). 由于绿色溶液中氟离子的存在,会攻击钛表面的氧化层,若在通氮气(除氧)环境中氧化钛被氟破坏时,溶液中无法提供足够氧气来修补氧化钛钝化膜,致使其腐蚀电流较通空气时大了 10 倍左右. 另比较极化曲线之形状,通空气之曲线有一明显“鼻区”,容易钝化( $I_{\text{crit}}$ 小),显示钛试片在此环境下有较佳之抗蚀性. 对照图 7 SEM 形貌,钛试片在空气供应充足下表面腐蚀并不明显,显示氧化钛的保护效果很好;但如除氧环境氧气供应不足,钛表面孔蚀就较明显. 由图 8 的 ESCA 分析显示:钛表面的氧化物含  $\text{TiO}_2$  及  $\text{Ti}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ti}(\text{OH})_2$  含量大增使保护性变弱. 综合以上结果得知:充足的氧和钛生成耐蚀优良之钝化性氧化膜,试片将具有优良之耐蚀性. 氧量不足,钛表面氧化物和氢氧化物被腐蚀因子破坏后,无法迅速修补,使基底金属遭到侵蚀.

### 3 结 论

1) 在 FGD 系统中,钛为良好内衬材料,腐蚀速率小于 1 mpy,在 4 个不同位置下,除尘塔中最为适用,但在加热器中则耐蚀性减弱且有孔蚀现象.

2) FGD 现场试验所得试片的 ESCA 分析显示:钛表面生成  $\text{TiO}_2$  耐蚀性较好,生成  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$  和  $\text{Ti}(\text{OH})_2$  则耐蚀性较差.

3) 绿色溶液的电化学极化曲线显示,钛在除氧环境下虽会生成氧化钛,但被破坏后由于氧浓度的不足,氧化膜无法快速的生成,而使得钛之防蚀效果降低.

## Corrosion Behavior of Titanium in FGD System

J C Lin<sup>\*</sup>, T L Chang, C T Dung, S L Lee, S D Chyou and S D Guo

(*Dept. of Machinery, Zhongshan Univ., Taiwan, Taoyuan*)

**Abstract :** In-situ corrosion test of titanium in flue gas desulfurization (FGD) system has been studied. Specimens of commercial Ti alloy have been put in four different locations (i.e. cooler, pre-scrubber, absorber and heater) of the FGD system for 271 days. The corrosion rate is very low (i.e. <1 mpy) in all locations. Almost no corrosion can be found in the prescrubber (0 mpy), but a sensible corrosion rate is estimated in the heater (0.58 mpy). Examination through SEM, all the specimens are subject to pitting corrosion except those in the prescrubber. ESCA analysis indicates that the surface film for the specimen in prescrubber is calcium carbonate, but titanium nitrate for the specimen in heater. Cyclic anodic potentiodynamic polarization (CAPP) of titanium in aerated and deaerated green solution provides an interpretation on the corrosion behavior of the titanium in the FGD system.

**Key words :** Titanium, Flue gas desulfurization (FGD), Cyclic anodic potentiodynamic polarization (CAPP), ESCA

### References :

- [1] FGD Installations on Coal-fired plants[R]. IEA Coal Research Report, 1989.
- [2] 邱善得等著. 烟气除硫设备腐蚀与防蚀研究[M]. 经济部研究发展专题, 1995.
- [3] 邱善得等著. 与达电厂 FGD 材料长期腐蚀监控技术应用研究[M]. 电力综合研究所 1998 年度研究计划 2416-01 完成报告.
- [4] A History of Fuel Gas Desulfurization System Since 1985, Oct. 1997[J]. Journal Air Pollution Control Association.
- [5] A Agrawal, G Koch, S W Christoffersen, P T Radcliffe. Experience with Titanium Lining at Pepco's Dickerson Station[M]. *ibid.* Paper No. 8.
- [6] C D Wagner, W M Riggs, L E Davis, J F Moulder and G E Mulenberg. Handbook by Perkin Elmer[M]. Eden Prairie, Minnesota 1978.
- [7] F Posey, E. Bohlmann. 2nd. Symp. Fresh Water From the Sea[M]. Athens, Greece, May, 1967
- [8] 鲜祺振. 金属腐蚀及其控制[M]. 台湾: 全华科技图书股份有限公司, 1990, 119 ~ 122.
- [9] 邱善得等著. 空气预热气元镀钛覆膜之可行性研究完成报告[R]. 台湾电力公司 1999 年度研究报告.
- [10] M. G. Fontana. Corrosion Engineering[M]. McGraw-Hill International Editions, 1987, 471.