

# TBP/煤油热解焚烧装置设备材料的腐蚀

谢武成

(中国原子能科学研究院放射化学研究所, 北京, 102413)

针对 TBP/煤油热解焚烧系统的一些可能环境, 选取了不锈钢 1Cr18Ni9Ti 和 A3 碳钢等几种材料, 在不同的料液组成、温度、试验时间等综合条件下研究了它们在料液中的腐蚀情况。在高温且有热解蒸汽的真实环境中研究了不锈钢 1Cr18Ni9Ti 等几种材料的高温腐蚀状况。结果表明: 不锈钢 1Cr18Ni9Ti 在料液和热解气氛中皆呈均匀腐蚀, 在料液中, 其腐蚀速率随料液含水量和温度的增加而增大; 在高温热解蒸汽中, 其腐蚀遵循抛物线定律。室温下 A3 碳钢在料液中的腐蚀速率随料液含水量的增大有所减慢, 腐蚀程度随温度的升高而加重。

关键词 热解焚烧 均匀腐蚀 浅孔腐蚀 腐蚀速率

热解焚烧是处理可燃性放射性废物行之有效的方法之一, 废溶剂 TBP/煤油用这种方法进行处理更显优点, 很多国家都采用这一技术<sup>[1,2]</sup>。废 TBP/煤油热解焚烧装置是 1 个较复杂的系统, 主要设备在含有有机溶剂、高温蒸汽和有高温燃烧的环境下运行, 可能遭受有机腐蚀、高温腐蚀和磷腐蚀等。

据文献[3]报道, 一些高铬耐热合金钢适用于原子能工业的某些高温系统。本试验选择不锈钢 1Cr18Ni9Ti, 1Cr13, 00Cr17Ni14Mo2 和 A3 碳钢等材料作为试验材料, 旨在获得它们在试验条件下的一些腐蚀特征数据, 研究料液组成、温度、试验时间等诸因素对试验材料的腐蚀影响。

## 1 实验

### 1.1 主要仪器及试剂

分析天平: DT-100, 北京光学仪器厂; 盐酸: 分析纯, 北京化工厂; 无水乙醇: 分析纯, 北京化工厂; 清洗液: 用等体积的质量分数为 10% 的盐酸溶液和 10% 的乌洛托品溶液配制; 腐蚀介质(料液): 由 TBP、煤油、 $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  和乳化剂(O<sub>9</sub>和 Span40 系列)配制而成。

### 1.2 试验材料

试验材料的部分参数列于表 1。

表 1 选用材料的部分参数

Table 1 Some parameters of materials selected in the system

材料型号	密度/ g · cm <sup>-3</sup>	加工工艺	化学组成 w <sub>B</sub> /%						
			C	Si	Mn	Cr	Ni	Ti	Mo
1Cr18Ni9Ti	7.9	冷轧	0.12	1.0	2.0	17—19	8—11	5 × (w(C) - 0.02)	—0.8
1Cr13	7.7	热轧	0.08 —0.15	0.60	0.80	12—14			
00Cr17Ni14Mo2	7.96	固溶处理	0.03	1.0	2.0	16—18	12—15	5 × w(C)	2.0 —0.7 —3.0
A3 碳钢	7.8	热轧	0.14 —0.22	0.12 —0.30	0.40 —0.65	0.30	0.30		

1.3 试验方法和装置

按试验条件配制不同的料液, 将接近实际设备材料处理的试样放入一定量的料液中, 或在室温下长期浸泡, 或在一定温度下定期浸泡。将腐蚀后的试样用清洗液清洗、干燥、称重。在高温且有热解蒸汽的环境中采用现场挂片, 将接近实际设备材料处理的试验样品挂在试验设备中, 经一定时间后取出, 擦洗干净、干燥、称重。

试验装置示于图 1。

2 试验结果与讨论

2.1 料液含水量的影响

在配制料液时, 其中 TBP、煤油和 Ca(OH)<sub>2</sub> 的比例是固定的, 只改变水分含量和乳化体系。配制不同含水量的 O<sub>9</sub> 系列料液, 在室温条件下, 将不锈钢 1Cr18Ni9Ti 和 A3 碳钢长期浸泡于料液中进行腐蚀试验。将腐蚀后的试样制成金相样品, 观察其腐蚀形貌。图 2(a) 和 (b) 分别为不锈钢 1Cr18Ni9Ti 和 A3 碳钢的金相照片。可以看出, 两者均呈现均匀腐蚀。

均匀腐蚀的失重腐蚀速率由下式<sup>[4]</sup>计算:

$$R = \frac{8.76 \times 10^7 (m - m_t - m_k)}{S t \rho}$$

式中: R —— 失重腐蚀速率, mm/a; m —— 腐蚀前试样质量, g; m<sub>t</sub> —— 腐蚀后试样质量, g; m<sub>k</sub> —— 空白样失重, g; S —— 材料表面积, cm<sup>2</sup>; t —— 试验时间, h; ρ —— 材料密度, kg/m<sup>3</sup>。

增重腐蚀速率则由下式计算:

$$R = \frac{\Delta m}{S t}$$

式中: R —— 增重腐蚀速率, g · m<sup>-2</sup> · h<sup>-1</sup>; Δm —— 腐蚀增重, g; S —— 材料表面积, m<sup>2</sup>; t —— 试验时间, h。

试验结果示于图 3。由图 3 可见: 不锈钢 1Cr18Ni9Ti 在腐蚀介质中的腐蚀表现为增重, 且

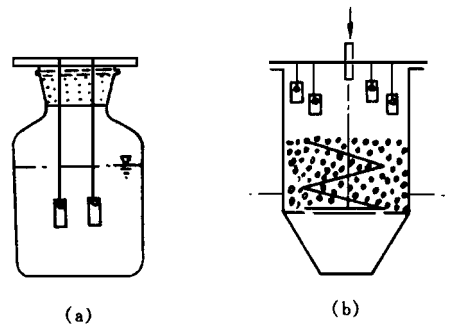
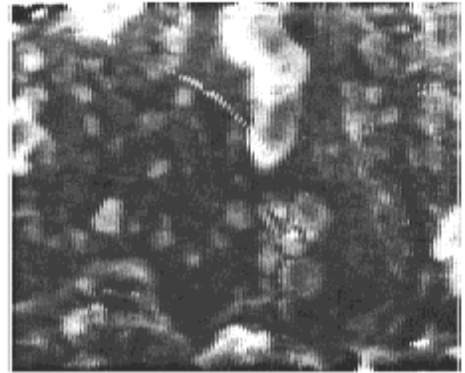
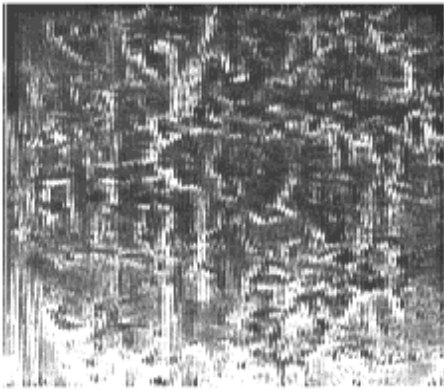


图 1 溶液浸泡腐蚀(a)和高温气体腐蚀(b)试验装置

Fig 1 Test containers for material corrosion in the corrodent (a) and at high temperature (b)



(a)

(b)

图 2 不锈钢 1Cr18Ni9Ti(a) 和 A3 碳钢 (b) 的腐蚀形貌

Fig 2 Corrosion morphology of 1Cr18Ni9Ti (a) and A3 steel (b)

O<sub>2</sub>系列料液: 温度: 2.0—28.5 °C, 平均 17.5 °C; 浸泡时间 256 d

随含水量的增加其增重腐蚀速率增大; A3 碳钢在腐蚀介质中的腐蚀表现为失重, 腐蚀速率随含水量的增加呈减小趋势。

## 2.2 料液乳化体系的影响

试验选择了 2 种有代表性的 TBP/煤油的乳化料液作为腐蚀介质进行试验。乳化剂为 O<sub>2</sub>和 Span40<sup>[5]</sup>, 料液含水量为 17%, 在室温下浸泡 132 d。2 种料液对不锈钢 1Cr18Ni9Ti 和 A3 碳钢的腐蚀影响不同。不锈钢 1Cr18Ni9Ti 在 O<sub>2</sub>系列料液中的增重腐蚀速率 ( $6.63 \times 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ) 比在 Span40 体系料液中的 ( $3.33 \times 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ) 约大 1 倍, A3 碳钢的腐蚀速率略有减小 (O<sub>2</sub>系列料液中的失重腐蚀速率为:  $3.76 \times 10^{-4} \text{ mm/a}$ , Span40 系列料液中的失重腐蚀速率为:  $4.32 \times 10^{-4} \text{ mm/a}$ )。2 种金属材料腐蚀后的微观形貌与图 2 相似, 都属均匀腐蚀。

## 2.3 料液温度的影响

温度对乳化料液的配制有一定程度的影响, 且它对料液与材料的腐蚀反应也是一个重要因素。试验观察不锈钢 1Cr18Ni9Ti 和 A3 碳钢在 O<sub>2</sub>系列料液中不同温度下的腐蚀状况。2 种材料腐蚀后的微观形貌示于图 4。不锈

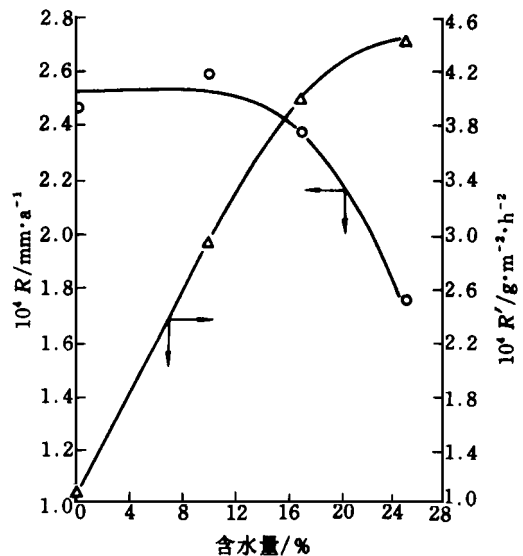


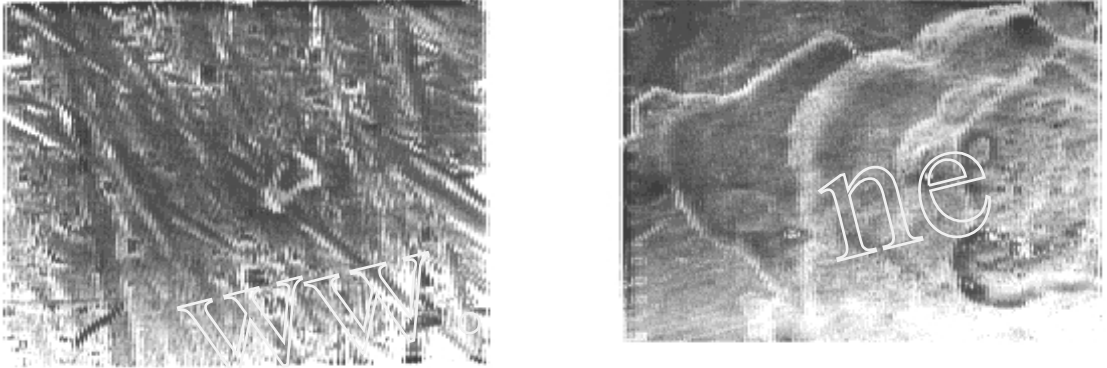
图 3 料液含水量对材料腐蚀速率的影响

Fig 3 Influence of water content on material corrosion rate in the corrodent

O<sub>2</sub>系列料液; 室温; 试验时间: 256 d

— 不锈钢 1Cr18Ni9Ti — A3 碳钢

钢发生均匀腐蚀, 腐蚀失重情况示于图 5。由图 5 可见: 温度的升高促使料液对不锈钢 1Cr18Ni9Ti 的腐蚀加快。与其在室温下腐蚀相比, 升高温度不仅促进了材料在料液中的腐蚀反应, 也促使腐蚀产物的溶解和脱落。室温下 A3 碳钢在料液中发生均匀腐蚀, 在 40 以上的料液中发生局部浅孔腐蚀。温度为 40、60、80 时, 其腐蚀深度相应为 0.08、0.12、0.22 mm。腐蚀程度随温度上升而加重。在料液温度为 40 和 80 时, 2 种材料腐蚀后的微观形貌与 60 时相似。



(a) (b)  
图 4 不锈钢 1Cr18Ni9Ti (a) 和 A3 碳钢 (b) 经料液腐蚀后的微观形貌  
Fig 4 Corrosion morphology for 1Cr18Ni9Ti (a) and A3 steel (b) in the corrodent at the temperature of 60  
O<sub>3</sub>系列料液: 60 ; 试验时间 361 h

#### 2.4 试验时间的影响

在其它试验条件相同的情况下, 改变试验材料在腐蚀介质中的浸泡时间, 于室温下观察 2 种试验材料腐蚀后的微观形貌。其形貌与图 2 相似, 材料腐蚀属均匀腐蚀。腐蚀速率随时间的变化情况示于图 6。由图 6 可见: 在浸泡初期, 2 种材料的腐蚀速率较大, 随着时间的加长, 不锈钢 1Cr18Ni9Ti 的增重腐蚀速率和 A3 碳钢的失重腐蚀速率都有所减慢。

#### 2.5 高温热解蒸汽的腐蚀

试验采用现场挂片, 将不锈钢 1Cr18Ni9Ti 试样置于真实的热解环境之中, 一定时间后取出。腐蚀后试样的微观形貌示于图 7。试样形成黑色表面膜, 均匀覆盖于基体金属表面, 用普通的化学清洗方法和机械方法不致脱落。不锈钢 1Cr18Ni9Ti 在 450—500 的热解蒸汽环境

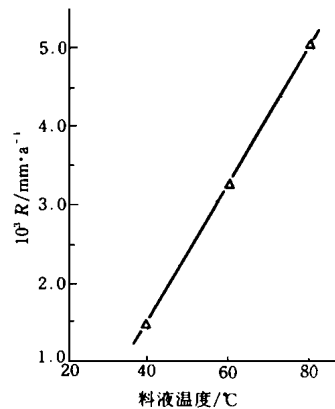


图 5 料液温度对不锈钢 1Cr18Ni9Ti 的腐蚀影响  
Fig 5 Influence of temperature on 1Cr18Ni9Ti corrosion in the corrodent  
O<sub>3</sub>系列料液: 试验时间 361 h; 含水量 17 %

中腐蚀增重程度随实验循环次数的变化情况示于图 8。随着时间的加长, 不锈钢 1Cr18Ni9Ti 的增重腐蚀速率减慢。不锈钢 1Cr13 在这种试验环境中表面也产生黑色致密的膜, 6 次循环试验后的增重腐蚀速率为  $0.0854 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

不锈钢 1Cr18Ni9Ti 在高温热解蒸汽环境中单位面积增重与试验时间的关系示于图 9。由图 9 可见:  $(\Delta m / S)^2$  与  $t$  呈直线关系(线性相关系数为 0.99803), 即

$$(\Delta m / S)^2 = kt$$

式中:  $\Delta m$  —— 增重, g;  $S$  —— 总表面积,  $\text{cm}^2$ ;  $t$  —— 试验时间, s;  $k$  —— 速率常数,  $\text{g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

这表明: 腐蚀行为符合高温气体腐蚀的抛物线定律, 说明通过反应产物层的扩散速

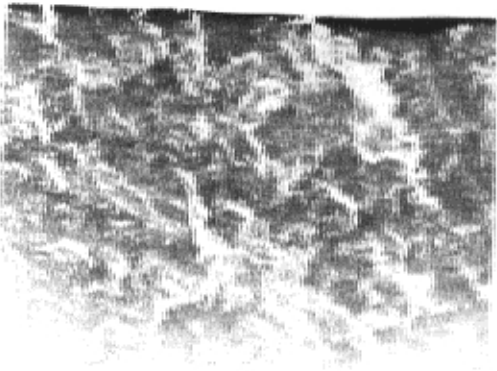


图 7 不锈钢 1Cr18Ni9Ti 试样高温腐蚀后的微观形貌

Fig 7 Corrosion morphology of 1Cr18Ni9Ti at high temperature

度是腐蚀的决定性步骤。腐蚀产物层具有一定的保护作用。

由图中直线求出  $k = 5.09 \times 10^{-13} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ 。1Cr18Ni9Ti 在试验选择的高温热解蒸汽环境中的腐蚀速率方程为

$$(\Delta m / S)^2 = 5.09 \times 10^{-13} t$$

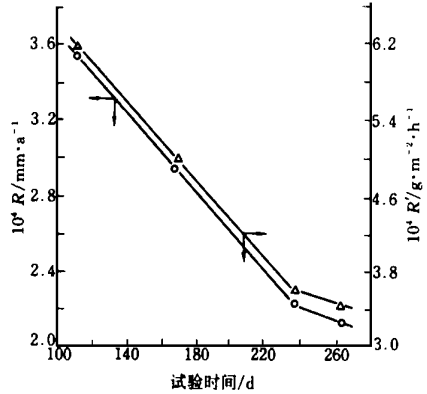


图 6 浸泡时间对材料的腐蚀影响

Fig.6 Influence of time on material corrosion

O<sub>9</sub> 系列料液; 室温; 含水量 17 %

△——不锈钢 1Cr18Ni9Ti; ○——A3 碳钢

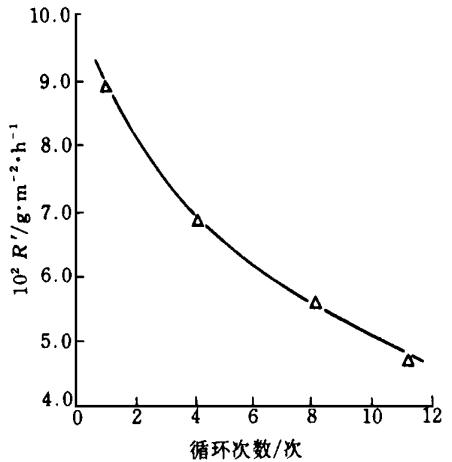


图 8 高温下不锈钢 1Cr18Ni9Ti 腐蚀速率随时间的变化

Fig 8 Influence of time on corrosion of 1Cr18Ni9Ti at high temperature

### 2.6 实际运行设备的腐蚀状况

经过近一年的运行实验, 每个设备的各个部件都经受了长时间的介质和高温的腐蚀考验, 绝大多数设备皆出现不同程度的腐蚀。TBP/煤油热解焚烧系统中的主要设备与系统的腐蚀状况列于表 2。从实际运行结果来看, 热解炉主体采用不锈钢 1Cr18Ni9Ti 是可行的, 但搅拌桨不仅要考虑腐蚀, 还要考虑到机械强度, 所以要采用特殊的材料和结构。焚烧炉应该有耐高温的衬里材料。尾气净化系统选用不锈钢 1Cr18Ni9Ti 是可行的。一部分高温管道应装有内衬和外保温材料, 可避免腐蚀和氧化。一些普通有机非金属材料尽量避免在本系统中使用。

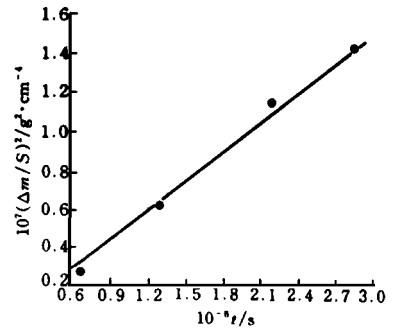


图 9  $(\Delta m/S)^2$  与  $t$  的关系

Fig. 9 A plot of  $(\Delta m/S)^2$  against  $t$

表 2 实际运行设备与系统的腐蚀状况

Table 2 Practical corrosion situation of materials in pilot-scale system

设备与系统	主要材料	试验环境	腐蚀状况
料液输送	碳钢管	料液, 20—30	靠近热解炉段有腐蚀现象, 其它各处无明显腐蚀。
热解炉炉体	1Cr18Ni9Ti	料液, 热解蒸汽壁温: 550—650, 炉温: 440—500	容器外壁发黑, 但无氧化皮产生。内壁呈灰白色, 与热解产物颜色一致, 无明显腐蚀和变形。
搅拌桨	碳钢	料液, 热解蒸汽温度: 400—550	桨叶表面呈灰白色, 与热解产物颜色一致。表面有腐蚀, 桨叶发生变形, 焊接点有时被破坏。
填充球	轴承钢	同上	表面颜色与热解产物一致, 呈灰白色。表面及形状无明显变化。
焚烧炉	00Cr17Ni14Mo2	热解蒸汽过氧燃烧温度: 800—1100	试验时, 容器壁通红。运行后, 容器内、外表面都产生黑色的氧化皮, 并脱落, 且整个炉身发生变形。
高温管道	碳钢	热解蒸汽温度: 200—400	表面明显腐蚀, 有氧化皮产生。
	1Cr18Ni9Ti	燃烧后烟道气温度: 800—1000	表面发黑, 有黑色氧化物产生。
尾气处理	1Cr18Ni9Ti	烟道气洗涤温度: 70—300	无明显腐蚀现象。

### 3 结论

1) 在室温下的料液中, 不锈钢 1Cr18Ni9Ti 和 A3 碳钢都呈均匀腐蚀, 不锈钢 1Cr18Ni9Ti 的增重腐蚀速率随料液含水量的增大而增加, A3 碳钢的失重腐蚀速率随含水量的增大而减小。两者的腐蚀速率随着试验时间的延长皆呈减缓趋势。

2) 料液温度的升高将加重不锈钢 1Cr18Ni9Ti 和 A3 碳钢在料液中的腐蚀。

3) 在高温热解蒸汽环境中, 不锈钢 1Cr18Ni9Ti 的腐蚀遵循高温气体的抛物线定律:  $(\Delta m/S)^2 = 5.09 \times 10^{-13} t$ 。在金属基体表面产生的膜具有一定的保护作用。

本工作得到范显华、林美琼老师的指导和其他同事的帮助。在此致以衷心感谢。

## 参 考 文 献

- 1 GERHRD KEMMLER and ELMAR SCHLICHNICKEM GmbH. Pilot-scale Testing of Pyrolysis for the Volume Reduction of Organic Waste Nuclear Technology, 1982, 59: 321.
- 2 IAEA. Treatment of Off-gas From Radioactive Waste Incinerators Vienna: IAEA, 1989.
- 3 冈毅民 中国不锈钢腐蚀手册 北京: 冶金工业出版社, 1992.
- 4 左景伊 腐蚀数据手册 北京: 化学工业出版社, 1991.
- 5 [美]T. 贝歇尔 乳状液理论与实践 北京大学化学系胶体化学研究室译 北京: 科学出版社, 1978.

## STUDY ON MATERIAL CORROSION IN SPENT TBP/KEROSENE PYROLYSIS AND INCINERATION SYSTEM

Xie Wucheng

(China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275-93, Beijing, 102413)

### ABSTRACT

The system of pyrolysis and incineration to treat organic liquid radioactive waste works in the condition containing organic corrodent, organic gas and high temperature combustion, which would corrode equipment in the system. The influence of water content, temperature, time and emulsion on material corrosion in the corrodent and at high temperature is studied. In many cases, corrosion of stainless steel 1Cr18Ni9Ti is uniform. An approximate corrosion equation for this stainless steel at high temperature can be expressed as following:  $(\Delta m/S)^2 = 5.09 \times 10^{-13} t$ . The stainless steel 1Cr18Ni9Ti is suitable for container of spent TBP/kerosene and pyrolysis unit. The corrosion of A3 carbon steel is local above the temperature of 400 °C in the corrodent.

**Key words** Pyrolysis and incineration Uniform corrosion Local corrosion Corrosion rate