

Study on Corrosion of Water Heater Heat Tube under Loading State

Shaohu Qu¹, Yongbing Shen¹, Yafei Meng², Haibo Xu², Yonghong Lu²

¹Guangdong Midea Kitchen & Bath Electronics Manufacturing Co., Ltd., Foshan Guangdong

²College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao Shandong

Email: wenshengshunde@163.com

Received: May 6th, 2017; accepted: May 24th, 2017; published: May 27th, 2017

Abstract

The electrochemical linear polarization resistance method was used to study the effects of different power density, chloride ion concentration, bicarbonate concentration and conductivity on the corrosion performance of heating tube 310S stainless steel under loading state. From the experimental results, the impact of water quality on corrosion is mainly reflected in the heating and insulation stage. The results show that the order of environmental impact factors affecting the service life of heating tube is as follows: $\text{Cl}^- > \text{HCO}_3^-$ (scale factor) $>$ power density (strong to weak), Conductivity has a slight effect on corrosion of the heating tube.

Keywords

Heating Tube, 310S, Loading State, Polarization Resistance

热水器加热管载荷下腐蚀研究

曲绍鹤¹, 申勇兵¹, 孟亚飞², 徐海波², 芦永红²

¹广东美的厨卫电器制造有限公司, 广东 佛山

²中国海洋大学化学化工学院, 山东 青岛

Email: wenshengshunde@163.com

收稿日期: 2017年5月6日; 录用日期: 2017年5月24日; 发布日期: 2017年5月27日

摘要

用电化学线性极化电阻法研究了在载荷工况下, 不同电力密度、氯离子浓度、碳酸氢根浓度、电导率对加热管310S不锈钢的腐蚀性能影响。从实验结果来看, 水质对腐蚀的影响主要体现在加热和保温阶段。

文章引用: 曲绍鹤, 申勇兵, 孟亚飞, 徐海波, 芦永红. 热水器加热管载荷下腐蚀研究[J]. 物理化学进展, 2017, 6(2): 97-104. <https://doi.org/10.12677/japc.2017.62012>

研究表明影响加热管使用寿命的环境影响因子由强到弱的排序为 $\text{Cl}^- > \text{HCO}_3^-$ (结垢因子) > 电力密度, 电导率对加热管腐蚀影响轻微。

关键词

加热管, 310S, 载荷态, 极化电阻

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着社会的发展进步, 居民的生活质量逐渐提升, 同时也对生活舒适度的要求也越来越高。电热水器能够满足部分居民在沐浴舒适方面的需求, 从而在国内家电市场上占有了一席之地[1]。其中作为电热水器的主力军储水式电热水器应用最为广泛[2]。电热水器经过十余年的发展, 然而随着销量和使用地域的扩增, 逐渐暴露出由于加热管故障导致的返修率增加, 加热管故障主要是由于腐蚀导致的, 而加热管所发生的腐蚀绝大多数都是电化学腐蚀[3] [4] [5]。

储水式电热水器中加热管的材质主要有 Cu、3 系列不锈钢(304、310 S 和 316 L)、8 系列高镍基不锈钢(Incoloy800、Incoloy825 和 Incoloy840)和工业纯钛(TA2), 其中 310S 具有优良的耐腐蚀性和耐高温性, 和其较低的价格, 被广泛应用在热水器行业[6] [7]。但实际使用过程中出现较多问题, 加热管维修率较高。鉴于国内对加热管在载荷工况下的腐蚀机理认识较浅, 因此本论文采用电化学测试技术对电热水器加热管使用过程中的不同环境工况进行关键因子分析, 分析关键影响因子对加热管的影响程度, 从而在实际工况下对加热管的腐蚀机理进一步认识, 具有重要的学术意义和社会经济效益。

2. 实验方法

实验采用商用 310S 不锈钢加热管, 材料成分详见表 1。为了更加接近加热管实际使用工况, 实验采用某地区自来水做基准使用介质, 水质主要参数详见表 2。本研究分析了在不同电力密度(5.1 W/cm^2 , 11 W/cm^2 , 20.5 W/cm^2)、不同氯离子浓度(100 mg/L , 125 mg/L , 150 mg/L , 200 mg/L)、不同 HCO_3^- (173 mg/L , 470 mg/L)、不同电导率($800 \mu\text{S/cm}$, $1250 \mu\text{S/cm}$)下的 310SS 加热管载荷条件下的腐蚀性能。

采用某地区自来水作为基准使用介质, 实验主要水质参数:

氯离子浓度: 100 、 150 、 200 、 250 mg/L , 加入氯化钠(分析纯), 并用硫酸钠和蒸馏水调整溶液电导率均为 $800 \mu\text{S/cm}$ 。

HCO_3^- 浓度: 在 100 mg/L 氯离子的蒸馏水中加入 NaHCO_3 (分析纯), 再用 Na_2SO_4 (分析纯)调节电导率为 $900 \mu\text{S/cm}$, 其中 HCO_3^- 浓度分别为 173 和 470 mg/L 。

Table 1. The chemical composition of 310S stainless steel

表 1. 310S 不锈钢化学组成

成分	C	S	Si	Mn	P	Cr	Ni	Fe
含量 wt%	0.0491	<0.0005	0.4536	1.106	0.0388	18.04	8.076	余量

Table 2. The main parameters of water quality in some region
表 2. 某地区自来水水质主要参数

成分	参数	成分	参数
溶解氧(20℃)	9.7 mg/L	电导率	0.8mS/cm
pH	7.8	Cl ⁻	101.64
HCO ₃ ⁻	173.26 mg/L	总硬度 CaCO ₃	247.10 mg/L
钙硬度 Ca ²⁺	135.68 mg/L	镁硬度 Mg ²⁺	18.49 mg/L

电导率：在蒸馏水中加入氯化钠，使得氯离子浓度 100 mg/L (模拟某地区自来水)，再加入 Na₂SO₄ 调配不同电导率溶液，分别为 800 和 1250 μS/cm (模拟不同地区的水质差异)。

实验采用电化学三电极体系，参比电极为饱和甘汞电极(SCE)，文中电极电位均相对 SCE，辅助电极为 Pt 片，工作电极待研究管材试样。电化学工作站为 PAR 公司的 273A/1260 电化学工作站。线性极化测试方法：在开路电位稳定后，在相对 OCP ± 20 mV 范围内，扫描速度为 0.166 mV/s 测量线性极化曲线，并进行线性拟合得到线性极化电阻 R_p。工况模式：1) 向热水器中注满自来水，开启加热状态(全胆速热)，加热至 70℃时，测试加热态的开路电位和线性极化电阻 R_p；2) 当水温达到 75℃时，拔掉电源，待开路电位稳定后，测试保温态的开路电位和 R_p。

3. 实验结果与分析

3.1. 载荷态电力密度对线性极化电阻 R_p 影响

选取 150 V，220 V，300 V 三种电压，对应的电力密度分别为 5.1 W/cm²，11 W/cm²，20.5 W/cm²。将输入电源电压经变压器升压或降压后，按照第 2 部分实验方法介绍的线性极化测试方法和工况模式进行测试。

通过改变输入交流电压，可以得到不同的加热工作电流密度，150 V、220 V 和 300 V 分别对应电力密度为 5.1 W/cm²，11 W/cm² 和 20.5 W/cm²。从图 1 中可见，随着电力密度提高，加热态 R_p 值相应增大，这是符合加热管表面温度越高化学溶解速度越快的基本规律；对应不同电力密度下，保温态的 R_p 值随电力密度提高而减小，尤其在高电力密度下，R_p 值下降较大，这是由于加热态中化学溶解速度高，导致保护膜层的厚度和有效组份流失较高，保温态的再钝化能力变弱。

基于电力密度对保温态 R_p 值(取最后 5 次的平均值)的影响，从图 2 二者的相互关系曲线，可以得到在所研究电力密度范围，二者成线性关系，其经验方程为 R_p = 10,098 - 283 P, R_p 为线性极化电阻(Ω·cm²)，P 为电力密度(W·cm⁻²)，相关度为 99%。

3.2. 载荷氯离子浓度对线性极化电阻 R_p 影响

从图 3 可见，随着氯离子浓度增加，加热态和保温态的 R_p 值都降低，表明氯离子浓度升高不仅会引起加热中加热管表面的化学溶解速度增大，而且会导致在保温态的再钝化能力降低。在本研究周期内，100~150 mg/L 浓度范围内，从外观上看三者腐蚀程度没有显著差别；当达到 200 mg/L 时，310 S 加热管已失去再钝化能力，腐蚀非常严重，如图 4。

基于氯离子浓度对保温态 R_p 值(取最后 5 次的平均值)的影响，从图 5 二者的相互关系曲线，在敏感浓度 100~200 ppm 范围内，二者成线性关系，与腐蚀速度相关性的经验线性方程为 R_p = 13331 - 62.2X, R_p 为线性极化电阻(Ω·cm²)，X 为 Cl⁻ 浓度(mg/L)，相关度为 99%。

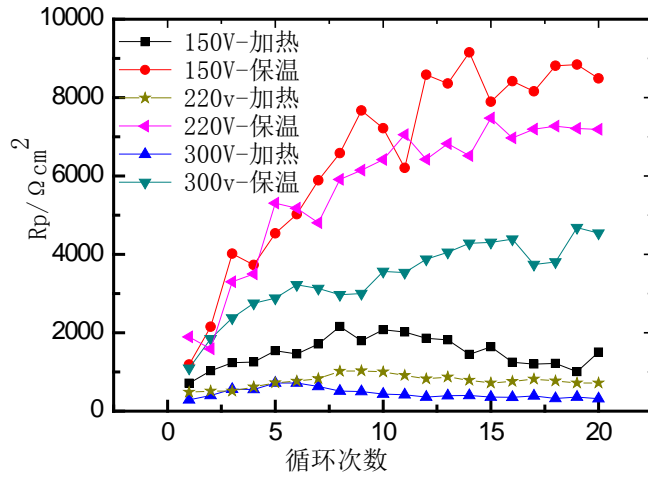


Figure 1. Influence of cycle numbers on 310S polarization resistance under different power density
图 1. 载荷态 310S 在不同电力密度下的极化电阻随循环次数的变化

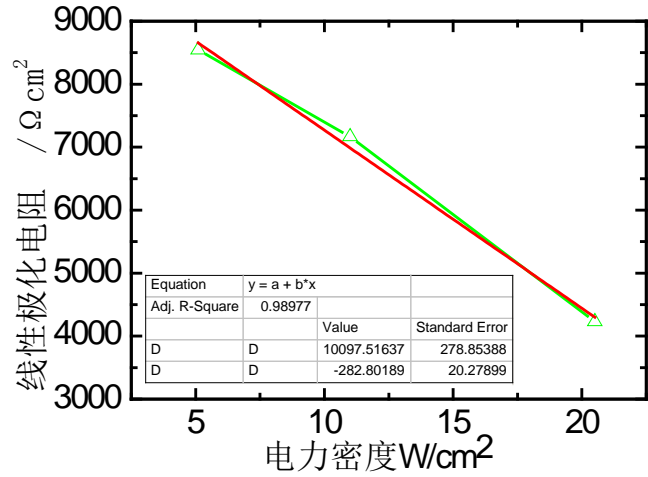


Figure 2. Linear curve between power density applied on 310S surface with polarization resistance
图 2. 载荷态 310S 表面电力密度与极化电阻的线性关系曲线

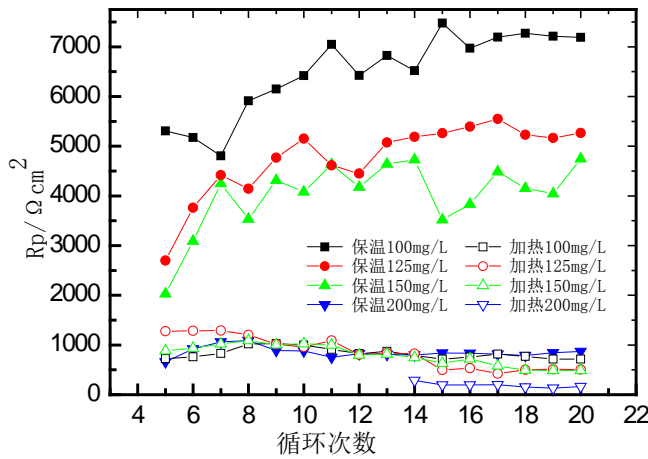


Figure 3. Influence of cycle numbers on 310S polarization resistance in tap water with different chloride ion concentration
图 3. 载荷态 310S 在不同 Cl⁻ 浓度下的极化电阻随循环次数的变化

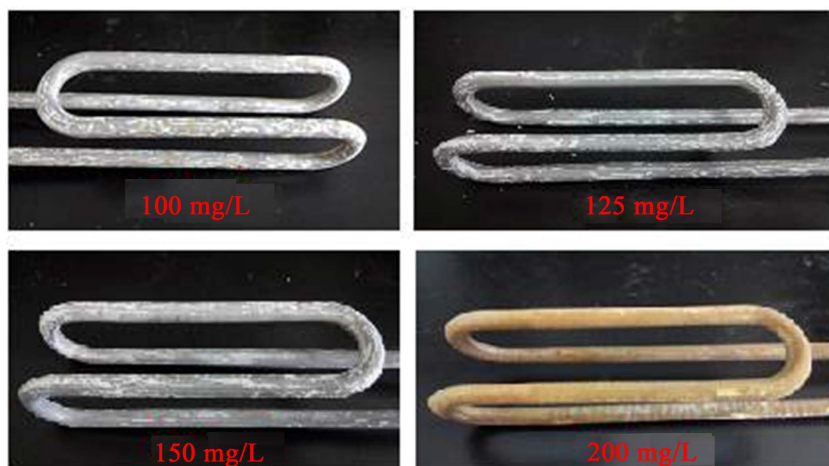


Figure 4. Surface morphology of 310S in tap water with different chloride ion concentration after 20 cycles
图 4. 载荷态 310S 在不同 Cl^- 浓度下 20 次循环后的外观照片

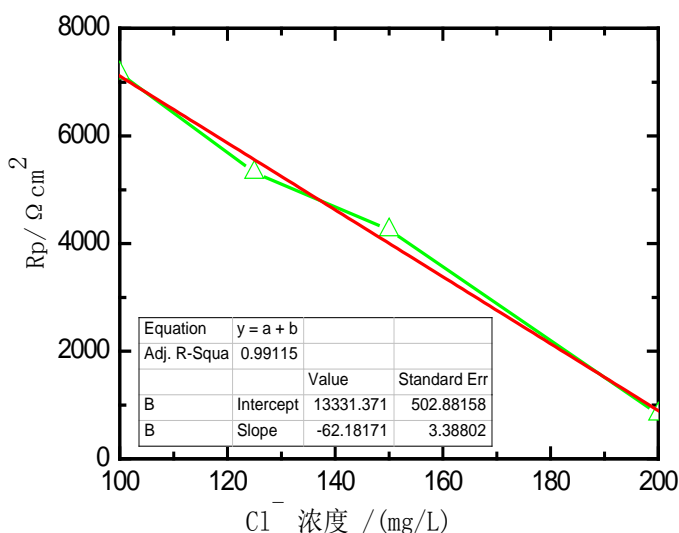


Figure 5. Linear curve between 310S polarization resistance with chloride ion concentration under heat-preservation state
图 5. 载荷态保温时 310S 氯离子浓度与极化电阻的线性关系曲线

3.3. 载荷态碳酸氢根离子浓度对线性极化电阻 R_p 影响

从图 6 可见, 当 HCO_3^- 浓度由常规变化到高时, 加热管在使用初期二者具有相近的 R_p 值。经 5 次循环后, 加热态中高 HCO_3^- 浓度下的 R_p 值相比常规浓度的大幅度降低, 这可能是由于高 HCO_3^- 浓度下在使用中逐渐形成厚的垢层, 导致加热管散热能力减弱, 表面温度升高, 致使 310S 化学溶解速度增快。也正是由于 310S 表面有效元素 Cr 和 Ni 的高温溶解加速, 导致高 HCO_3^- 浓度下的不锈钢再钝化能力减弱, 表现为保温态的 R_p 值降低。循环结束后, 两种浓度下的加热管表面垢层照片也证明了上述分析, 如图 7, 高 HCO_3^- 浓度下表面形成连续的水垢层, 厚度可达 1~2 mm, 而较低浓度下只有一层不连续的、薄的水垢。

3.4. 载荷态下电导率对线性极化电阻 R_p 影响

从图 8 可见, 增加自来水的电导率, 无论是加热态还是保温态, 对于 R_p 值影响都很小, 表明电导率对于加热管腐蚀影响轻微。

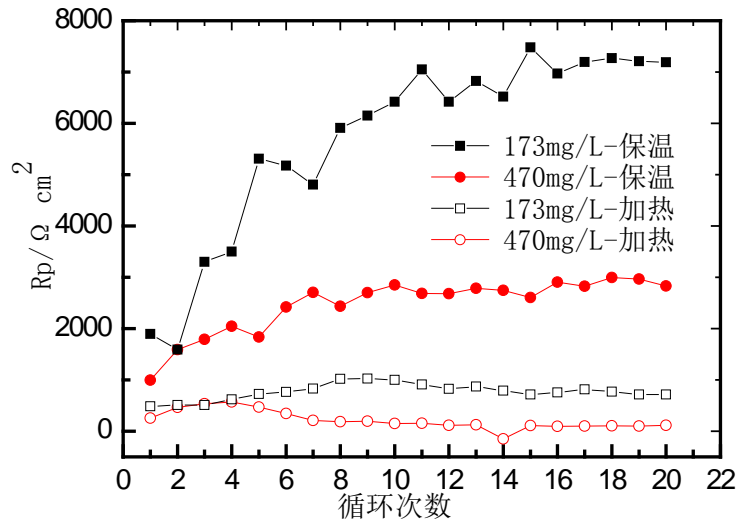


Figure 6. Influence of cycle numbers on polarization resistance of 310S in tap water with different HCO_3^- concentration

图 6. 载荷态 310S 在不同 HCO_3^- 浓度下的极化电阻随循环次数的变化



Figure 7. Surface morphology of 310S used in tap water with different HCO_3^- concentrations after 20 cycles (Left: 173 mg/L; Right: 470 mg/L)

图 7. 载荷态 310S 在不同 HCO_3^- 浓度下(左图: 173 mg/L; 右图: 470 mg/L) 20 次循环后的外观照片

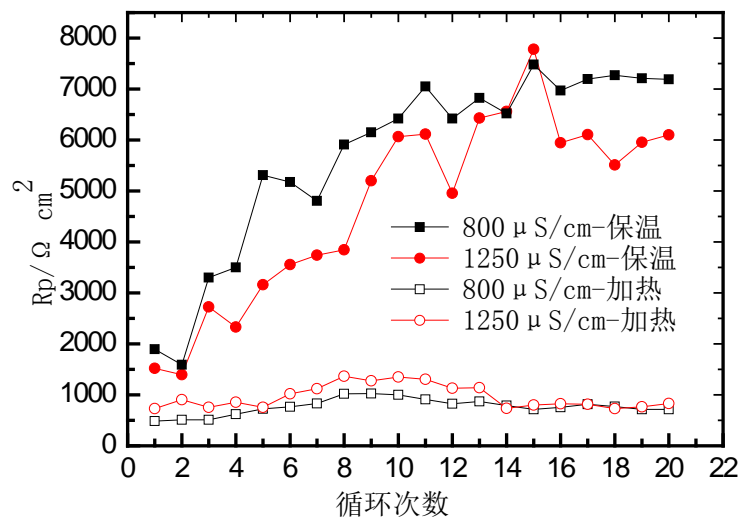


Figure 8. Influence of cycle numbers on polarization resistance of 310S in tap water with different conductivity

图 8. 载荷态 310S 在不同电导率下的极化电阻随循环次数的变化

3.5. 载荷态综合影响因素分析

基于上述的电力密度、氯离子浓度、碳酸氢根离子浓度和电导率的影响分析,可知前三者对于 310S 加热管腐蚀影响较大,图 9 对比分析了它们的作用强度。

加热管的腐蚀首先发生于加热阶段,由于高温导致不锈钢表面保护层被破坏,发生化学溶解;其次当加热结束后进入保温阶段,由于不锈钢具有的自钝化能力,保护层重新被建立,腐蚀被抑制;最后,这种加热高温化学溶解和保温再钝化过程的交替往复过程决定了不锈钢使用寿命。

从图 9 可见,电力密度、氯离子浓度、碳酸氢根离子浓度都会导致加热中化学溶解速度增快,其中电力密度直接的和碳酸氢根离子(形成厚垢层)间接的作用下,致使加热管表面温度提高造成化学溶解速度增快;而氯离子是通过增强了表面膜层的溶解度,从而造成了化学溶解速度增快。考虑到电力密度设计值在实践中通常偏于保守,因此水介质的易结垢因素和氯离子浓度偏高(大于 100 mg/L)是实践中特别要注意的影响因素。加热状态在整个加热管的使用中,毕竟时间相对较短,更为关键的是不锈钢具有一定的自钝化能力,因此,进入保温态下的再钝化能力是评价其使用寿命的关键。

保温态的再钝化能力受两个方面的影响:一方面是,加热态结束后表面氧化膜的结构和成分,结构致密和钝性金属元素 Cr 和 Ni 含量高是有利的;另一方面是,保温态时水介质的温度和化学组份,温度主要影响溶解氧浓度,化学组份中主要是氯离子浓度的影响,前者提供不锈钢再钝化的氧化性环境,后者则起到抑制不锈钢表面具有保护能力的氧化膜再生,即再钝化能力。从图 9 可见,加热态中影响化学溶解速度越快(R_p 值越低)的因素,其对应的保温态中的 R_p 值越低,即再钝化水平降低;然而,在图中高浓度碳酸氢根离子浓度下的化学溶解速度最快,但由于溶液中氯离子浓度低,其仍可以在保温态过程中具有一定的钝化能力,但当溶液中氯离子浓度较高时,不锈钢加热管在保温态过程中则完全丧失了再钝化能力。

基于上述分析,可以得到影响加热管使用寿命的环境影响因子由强到弱的排序为氯离子 > 碳酸氢根离子(结垢因子) > 电力密度。

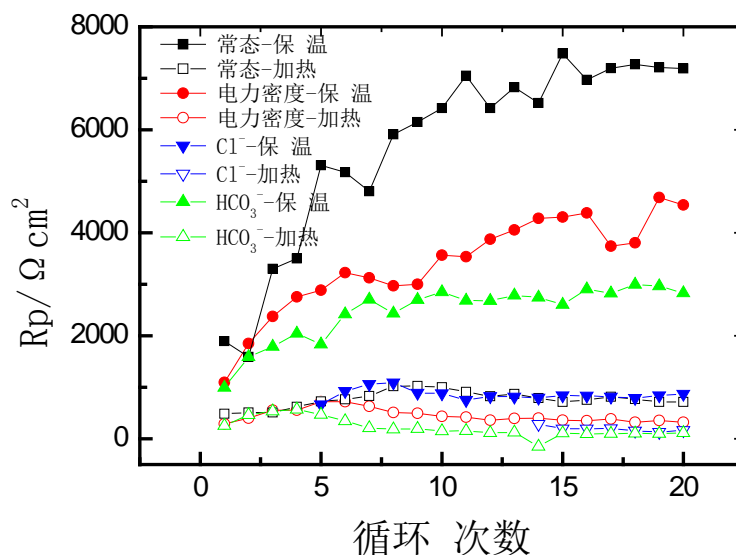


Figure 9. Influence of cycle numbers on polarization resistance of 310S in different factor (power density: 20.5 W/cm², chloride ion concentration: 200 mg/L, HCO₃⁻ concentration: 470 mg/L)

图 9. 载荷态 310S 不同影响因素下的线性极化电阻对比(电力密度 20.5 W/cm², Cl⁻浓度 200 mg/L, HCO₃⁻浓度 470 mg/L)

4. 结论

1) 电力密度越高, 加热态不锈钢表面氧化膜化学溶解速度越快, 电力密度对保温态 R_p 值的影响成负线性关系, 其经验方程为 $R_p = 10098 - 283 P$, R_p 为线性极化电阻($\Omega \cdot \text{cm}^2$), P 为电力密度 ($\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$), 相关度为 99%。

2) 氯离子浓度升高不仅会引起加热中加热管表面的化学溶解速度增大, 而且会导致在保温态的再钝化能力降低, 氯离子浓度对保温态 R_p 值影响成负线性关系, 其经验方程为 $R_p = 13331 - 62.2 X$, R_p 为线性极化电阻($\Omega \cdot \text{cm}^2$), X 为 Cl^- 浓度(mg/L), 相关度为 99%。

3) 以碳酸氢根为代表的易结垢因素, 通过形成厚的垢层影响传热, 致使不锈钢表面温度过高, 从而间接引起加热管寿命降低。

4) 自来水电导率对于加热管腐蚀无显著影响。

5) 影响加热管使用寿命的环境影响因子由强到弱的排序为: 氯离子 > 碳酸氢根离子为代表的结垢因子 > 电力密度。

参考文献 (References)

- [1] Moreau, A. (2011) Control Strategy for Domestic Water Heaters during Peak Periods and Its Impact on the Demand for Electricity. *Energy Procedia*, **12**, 1074-1082.
- [2] 郭占苗. 电热水器的原理与检修[J]. 计算技术与自动化, 2011, 30(1): 67-70.
- [3] 高荣杰, 杜敏. 海洋腐蚀与防护技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011.
- [4] 谢学军, 付强, 廖冬梅, 邹品果. 金属腐蚀及防护效益分析[M]. 北京: 中国电力出版社, 2015.
- [5] 曹楚南. 腐蚀电化学原理[M]. 第 2 版. 北京: 化学工业出版社, 2004: 287-292.
- [6] 杨照明, 韩静涛, 刘靖, 等. 奥氏体耐热不锈钢 310S 的抗高温氧化性能研究[J]. 热加工工艺, 2006, 35(14): 33-34.
- [7] 卢海南. 电热水器若干理论问题的讨论(之三)——失重、锈水、孔蚀、结垢的四种机理分析[J]. 现代家电, 2004(22): 49-54.

期刊投稿者将享受如下服务:

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: japc@hanspub.org