

深部煤矿降温系统管道腐蚀机理

刘星星,韩巧云*,张毅,邹声华

(湖南科技大学 土木工程学院,湖南 湘潭 411201)

摘要:随着煤矿采掘深度的不断增加,深部矿井热害问题随之凸显,HEMS 热能转换系统以矿井涌水为冷源,降温、降湿效果明显.然而,在降温系统运行过程中,系统管道的腐蚀问题较为严重,极大的影响了系统的稳定性及生产安全.本文结合 X-ray,SDM 和水质全分析测试结合第一性原理的计算方法来研究矿井涌水对深部煤矿降温系统管道腐蚀机制.研究表明,系统管道内壁腐蚀物的主要成分为 Fe 的氧化物,且矿井涌水中的离子成分($\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^{+}/\text{Cl}^{-}/\text{CO}_3^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$)对于铁与 H_2O 吸附体系的吸附能、结构特征及电子特性均有明显的影响,证明了矿井水中离子是引起腐蚀的根本原因.该研究对于增强降温系统稳定性,提高系统传热性能,改善深部煤矿热环境及生产安全均有着重要意义.

关键词:腐蚀;第一性原理;矿井涌水;降温系统

中图分类号:TD72.7

文献标志码:A

文章编号:1672-9102(2020)03-0054-11

Corrosion Micro-Mechanism in Iron Pipes of Cooling System Under Deep Hot Coal Mine

Liu Xingxing, Han Qiaoyun, Zhang Yi, Zou Shenghua

(School of Civil Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China)

Abstract: As the depth of coal mining increases, heat damage in deep mines becomes more prominent. However, during the operation of the cooling system, there is a serious problem of pipeline corrosion, which greatly affects the stability of the system and production safety. In this paper, we combine X-ray, SDM, full water quality analysis test with first principles calculation method to study the corrosion mechanism of mine gushing water on the pipeline of deep coal mine cooling system. Results show that the corrosion deposits are Fe_2O_3 and Fe_3O_4 with the micro-structure of strip or cube, and the main compositions of the mining water are Na^{+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^{-} , SO_4^{2-} and HCO_3^{-} . The DFT study results indicate that the ions would enhance the interaction between H_2O and iron for the changes of adsorption energy, micro-structure, PDOS and 3D-CDD of the adsorption system. This study is of great significance to enhance the stability of the cooling system, and improve the heat transfer performance of the system and production safety of deep coal mines.

Keywords: corrosion; Density Functional Theory; mining water; cooling system

煤炭是中国的主要能源.现今煤矿生产处于深部开采阶段,工作面温度可达 $30\sim 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[1].高温环境对于井下的生产安全、工人的身体健康及生产效率^[2]均有着不利的影响.然而传统的非人工制冷降温措施已不能解决深井的高温热害问题,人工制冷降温技术应运而生^[1,3].HEMS 系统是以矿井水为冷源的热能转

收稿日期:2020-05-25

基金项目:湖南省自然科学基金项目资助项目(2017JJ3075)

*通信作者,E-mail:lyxc43@163.com

换系统,在江苏、湖南等地的高温矿井得到了成功应用:巷道空气温度降低了 $5\sim 7\text{ }^{\circ}\text{C}$,相对湿度降低了 $5\%\sim 15\%$ ^[1,3].图1为该系统的技术原理图.

矿井水具有高硬度、高矿化度、弱碱性等特性^[4].系统在现场运行了一段时间后,发现系统管道腐蚀较为严重,如图2所示,大大地降低了系统的稳定性及传热效率^[5],威胁着井下的降温安全.因此,研究矿井水中的离子对铁质管道壁面的腐蚀的影响,对于深部煤矿降温系统管道的腐蚀机制研究以及采取相应的防腐措施均具有理论指导意义.许多专家针对地热水管道腐蚀过程进行了研究^[6-11].

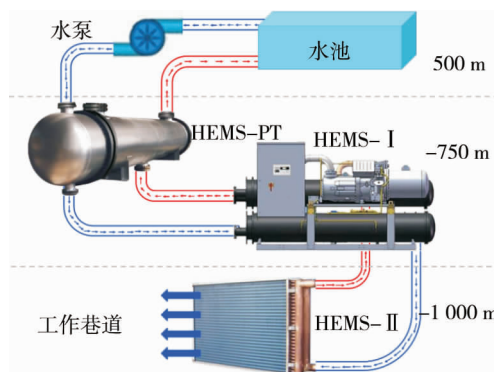


图1 HEMS降温系统技术原理



图2 HEMS降温系统的腐蚀现状

Liu等^[12]对腐蚀的影响因素进行了比较,认为影响球墨铸铁腐蚀的主要因素是温度>pH>总余氯>总硬度;Lu等^[13]研究发现水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子能够促进腐蚀的发生;Möller等^[14]发现 Mg^{2+} 使碳酸钙以文石的形式沉淀,从而降低腐蚀速率;Zhang等^[15]认为 Ca^{2+} 离子浓度对碳钢腐蚀的影响主要是通过改变结垢的形貌和电化学性能,并且低浓度的 Ca^{2+} 离子能明显的腐蚀碳钢;Wu等^[16]认为地热水中的成垢性离子能够降低镀锌钢管的腐蚀速率;Sander等^[17]认为在总碳酸盐浓度较低的水中,加入 Ca^{2+} 离子会降低腐蚀速率;Hui等^[18]指出 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的存在有利于形成抗腐蚀膜;Beckmann等^[19]却认为 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 对腐蚀没有影响;Saba等^[20]认为在停滞条件下,局部腐蚀与 Ca^{2+} 的存在有关;研究发现 Cl^- 会破坏保护性腐蚀产物膜^[21,22];Li等^[23]发现 Cl^- 可以加速钢管SM80SS的阳极溶解,并加快它的腐蚀速率;Zhu等^[24]指出,随着 SO_4^{2-} 浓度的增加,钢管中会释放出更多的铁,同时钢的点蚀敏感性也会随之提高;从Galvele等^[25]建立的模型可以看出, SO_4^{2-} 离子会降低坑内电位,进而抑制铁的腐蚀;Norio等^[26]运用第一性原理方法研究了 SO_4^{2-} 对铁腐蚀的影响;Pick等^[27]比较了Cl和O原子在Fe(001)表面的吸附能力,认为这两种离子在铁表面吸附特性几乎相同;Liu等^[28]运用密度泛函理论计算了不同覆盖层下Fe(001)表面对水的吸附和解离;牛林等^[29]利用电化学的方法研究了碱性介质中卤素离子对腐蚀的影响,结果表明, Cl^- 相对于其他的卤素离子对腐蚀影响最大;叶慧等^[30]应用动电位法研究了 Cl^- 对碳钢腐蚀行为的影响,认为 Cl^- 对碳钢腐蚀具有促进的作用;王万达^[31]认为 Cl^- 对钢铁腐蚀的影响随着温度的增大而加强;朱立群等^[32]建立了模拟流动地热水环境装置,研究了在 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的条件下管道腐蚀情况,结果表明,地热水中的 Cl^- 和 O_2 对腐蚀影响很大;杨生柳等^[33]通过实验研究认为,当钙镁比为1:1时,水质为腐蚀水质;刘延湘等^[34]通过静态实验研究了炉水中阴离子对于腐蚀影响,研究认为 Cl^- 、 SO_4^{2-} 是引起腐蚀的重要原因;赵巍^[35]采用第一性原理研究了Cl与 H_2O 分子共同吸附于Fe(100)晶面的吸附行为,结果表明,当Cl与 H_2O 共吸附于Fe(100)面时,体系吸附能显著增加,且Cl的存在使得 H_2O 与基底相互作用加强;吕胜杰等^[36]采用电化学实验方法,研究了 Cl^- 的浓度对于碳钢腐蚀的影响,结果表明,随着 Cl^- 的浓度的升高,碳钢的腐蚀速率增大;赵景茂等^[37]认为NaCl的质量浓度为 30 g/L 为拐点,小于 30 g/L 时,随浓度升高腐蚀速率增大,大于 30 g/L 则减小,当加入杂质离子后,碳钢腐蚀情况出现了变化,加入 Ca^{2+} 对腐蚀的促进作用最强,其次是 Mg^{2+} ,而 SO_4^{2-} 影响不大.

目前管道结垢机理及腐蚀机理的研究多采用物理模拟实验法,而管道中水系统较复杂,往往导致实验结果随机性较大,而利用基于密度泛函理论的第一性原理计算的方法进行研究则很好地避免了这一缺陷,然而目前关于铁腐蚀研究第一性原理计算方面仅局限于铁表面水吸附、杂质原子Cl以及杂质离子 SO_4^{2-} 与

H₂O 在铁表面的共吸附,杂质原子与 H₂O 在铁表面共吸附的计算不够准确,因为离子与原子带电性不同,对于铁表面的影响不同,不能准确地反应铁表面腐蚀的微观机制.本文在以往研究的基础上,以张双楼煤矿降温系统的腐蚀问题为研究对象,拟采用第一性原理的计算方法研究离子和水在铁表面的共吸附特性,以此来揭示深井降温系统腐蚀机制.

1 化学模型的建立

1.1 腐蚀产物的微观结构

利用 X 光衍射和扫描电子显微镜(SEM)分析了张双楼煤矿降温系统中的管道沉积物.结果表明,腐蚀产物主要为 Fe₂O₃和 Fe₃O₄,如图 3 所示,铁氧化物的比例约为 17%~20%,其微观形态表现为直线带状或立方体(图 3).

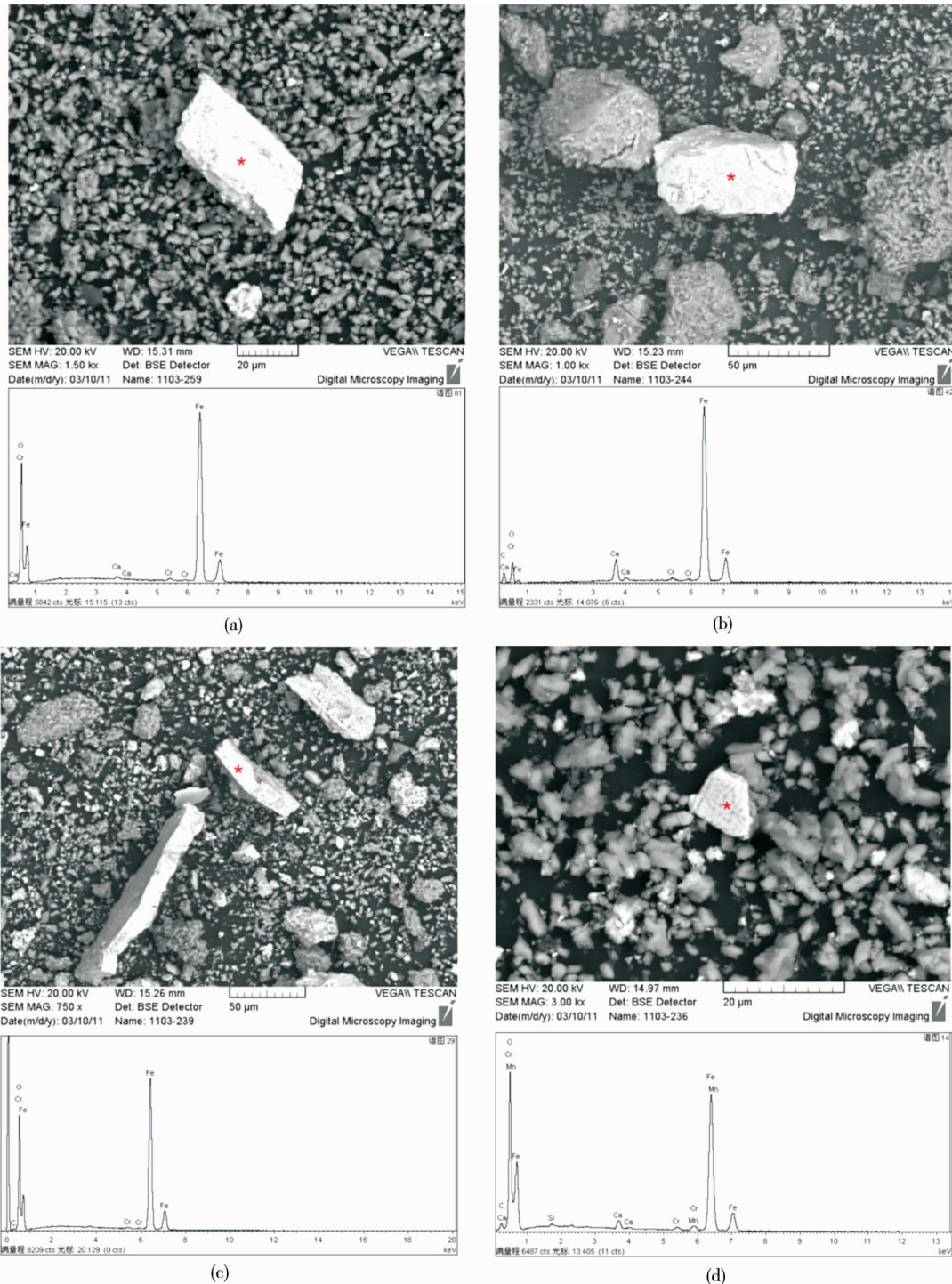


图 3 腐蚀产物的微观结构及成分

1.2 降温系统管道水化学特性

在张双楼煤矿-500 m 水平集水池、东翼-750 m 制冷硐室、西翼-750 m 制冷硐室的降温管道中采集水样进行水质全分析测试,其中离子成分及含量如表 1 所示,水中离子含量最高的为 Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} 和 HCO_3^- .

表 1 张双楼煤矿降温系统管道水的离子成分及含量

区域	离子含量/ $10^6 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$						PH
	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	SO_4^{2-}	Cl^-	HCO_3^-	
-500 m 集水池水	353	132	568	2 110	333	520	7.5
东翼-750 m 制冷硐室防尘水	519	154	686	2 070	319	242	7.2
东翼-750 m 制冷硐室管道水	196	91.3	504	1 300	302	365	7.3
西翼-750 m 制冷硐	515	193	598	2 650	357	415	7.1
东翼-750 m 制冷硐室管道水	212	98.2	445	1 240	261	417	7.4

1.3 化学模型

图 4 为深井降温系统管道电化学腐蚀过程.电化学反应的阳极反应是从管道中释放的铁离子与水反应形成氢氧化亚铁, O_2 见式(1)和式(2).电化学反应的阴极反应是溶解在矿井水中的氧气捕获阳极反应释放的电子转化为 OH^- , 见式(3).

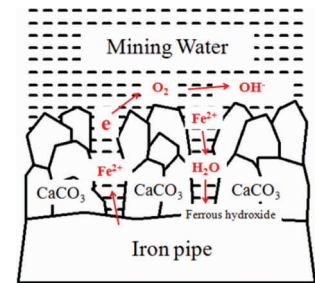


图 4 深部煤矿降温系统管道电化学腐蚀过程

2 第一性原理计算模型及方法

由 1.3 可知,腐蚀的第一步是 H_2O 与铁发生反应.应用第一性原理分析了离子对 H_2O 与 $\text{Fe}(001)$ 之间相互作用的影响,用于计算的离子是 Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , SO_4^{2-} , Cl^- 和 CO_3^{2-} (矿井水中的 HCO_3^- 会转换为 CO_3^{2-}),采用基于密度泛函理论的软件包 VASP^[38],计算过程中采用投影缀加波赝势(PAW)来模拟电子-离子相互作用,而电子-电子之间的交换关联势则采用 PW91 形式的广义梯度近似(GGA)^[39].计算采用的平面波基组的截断能取为 400 eV.布里渊区积分策略采用 Monkhorst-Pack 方案,计算中采用的 K 点积分网格为 $5 \times 5 \times 1$.根据上述参数计算得到的金属 Fe 的晶格常数为 2.867 Å、自由水分子 O-H 键长为 0.97 Å,键角为 105.5°,与实验值 2.87,0.96 Å 和 104.4°^[40,41] 符合得很好.构造 Fe(001) 面的方法是建立由 6 层 Fe 原子构成的周期性重复的薄层(slab),在垂直于表面方向上加上 14 Å 的真空层,以此来模拟 Fe(001) 表面.本文的计算模型均采用 $p(3 \times 3)$ 的超原胞,每一层都含有 9 个 Fe 原子.在计算过程中,为了简化计算并且更准确地模拟 Fe(001) 表面,底部三层 Fe 原子位置固定,而让其他 Fe 原子和被吸附的 H_2O 分子、离子等自由弛豫,直到作用在每个自由原子上的力都小于 0.02 eV/Å. NELECT 用来表达离子电荷.

吸附能计算公式^[42-44]为

$$E_{\text{ad}} = E_{\text{ion}+\text{H}_2\text{O}/\text{Fe}(001)} - E_{\text{H}_2\text{O}} - E_{\text{ion}/\text{Fe}(001)}. \quad (4)$$

式中: $E_{\text{H}_2\text{O}}$, $E_{\text{ion}/\text{Fe}(001)}$ 和 $E_{\text{ion}+\text{H}_2\text{O}/\text{Fe}(001)}$ 分别为 H_2O 、离子在 Fe(001) 面吸附体系、离子和 H_2O 在 Fe(001) 面共吸附体系的能量.

图 6、图 8 和图 10 中的小图表征的为吸附体系的三维电荷差分密度(3D-CDD),用于直观地描述吸附体系电荷再分配.蓝色部分代表电荷分布的减小($\Delta\rho < 0$),黄色部分代表区域电荷分布的增加($\Delta\rho > 0$).计算公式如式(5)所示:

$$\Delta\rho(r) = \rho_{\text{Fe}(001)}^{\text{(ion}+\text{H}_2\text{O)}}(r) - \rho_{\text{Fe}(001)}^{\text{ion}}(r) - \rho_{\text{H}_2\text{O}}(r). \quad (5)$$

式中: $\rho_{\text{Fe}(001)}^{\text{(ion}+\text{H}_2\text{O)}}(r)$ 为吸附(离子+ H_2O)/Fe(001) 体系的总电荷密度分布; $\rho_{\text{Fe}(001)}^{\text{ion}}(r)$ 与 $\rho_{\text{H}_2\text{O}}(r)$ 分别为(离

子+ H₂O)/Fe(001)共吸附体系的电荷分布.

3 结果和讨论

3.1 单个 H₂O 分子在 Fe(001) 面的吸附

对单个 H₂O 分子在 Fe(001) 表面的吸附计算过程中,本文考虑了 H₂O 以水平、竖直向上、竖直向下 3 种姿态在 Fe(001) 表面的吸附,主要吸附位置为 Fe(001) 表面的 3 个高对称位, Bridge(B), Hollow(H) 及 Top(T), 共计吸附位形为 60 种. 计算结果表明,在 Fe(001) 表面的 top-x 位,总存在稳定的吸附态, H₂O 的分子平面接近平行于金属表面. 这些分子吸附态的位形结构和相应参数分别见图 5 (图中按球体直径从大到小的顺序依次代表铁、氧和氢原子) 和表 2. 在图 5 中我们定义了两个角度 φ 和 θ , 其中 φ 表示水分子 H-O-H 的夹角, θ 表示水分子相对于 Fe(001) 表面的倾斜角. 弛豫后吸附体系的功函数为 4.09 eV, 小于清洁铁表面的功函数(4.48 eV), 这说明被吸附的 H₂O 和 Fe(001) 表面有较明显的电荷重新分布.

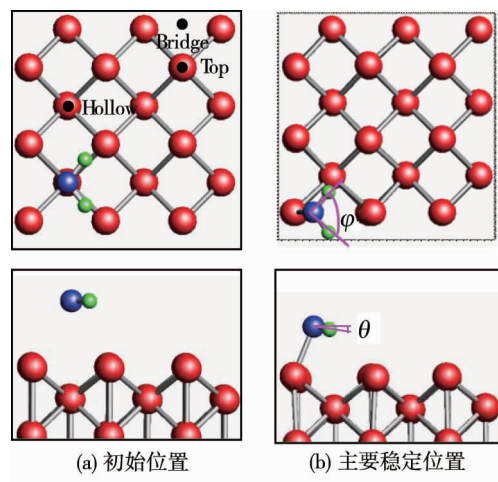


图 5 单个 H₂O 在 Fe(001) 上吸附时最稳定位置的俯视图和侧视图

图 6 为最稳定吸附态的 H₂O 吸附于 Fe(001) 面时吸附态水分子、Fe(001) 表面原子的分波态密度, 其中大图为 H₂O 分子和 Fe(001) 表面原子的 PDOS 图, 小图为 H₂O 在 Fe(001) 表面吸附的差分电荷密度, 费米能设为零. 为了比较, 自由 H₂O 分子、清洁表面 Fe 原子的分波态密度也进行了整理. 单个 H₂O 在 Fe(001) 表面吸附时, 弛豫后, 吸附体系中水分子的 3 σ , 4 σ , 5 σ 和 1 π 分子轨道的能级相对于费米面分别下降了 3.25, 2.72, 4.5 和 4.5 eV, 分子轨道 3 σ 和 4 σ 明显变窄. 对 Fe 而言, H₂O 分子在其表面的吸附主要是通过 3 σ , 5 σ 轨道和表面原子的 d 态相互作用. 3D-CDD 图表征了水和铁之间存在着明显的电荷积累.

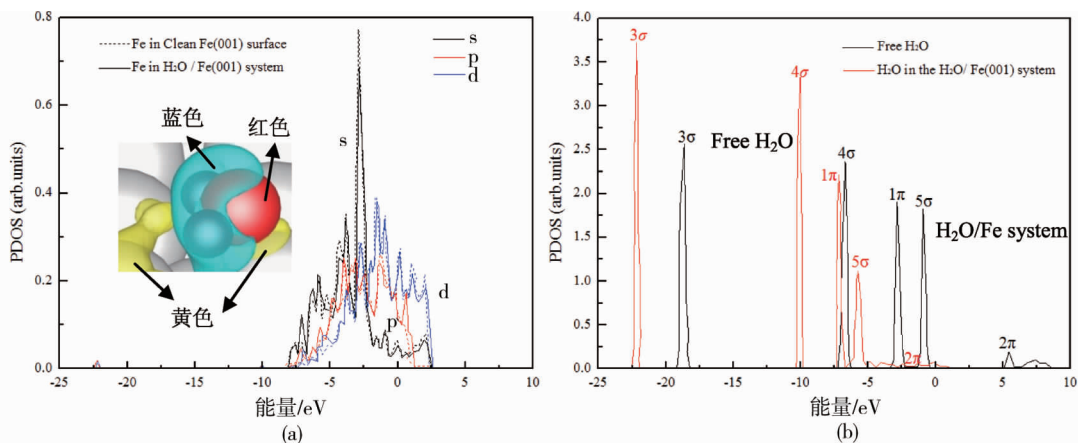


图 6 H₂O 分子和 Fe(001) 表面原子的 PDOS 与差分电荷密度图

3.2 离子对铁腐蚀影响机制的第一性原理研究

3.2.1 Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ 和 H_2O 在 $\text{Fe}(001)$ 上的共吸附

初始时刻,将 H_2O 置于 T 位,以平行的姿态置于 $\text{Fe}(001)$ 面上方,离子(Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+)精确地放在 3 个高对称位上.弛豫后, θ 显著增加, Ca^{2+} (Mg^{2+} 或 Na^+)从初始 T, B 或 H 位迁移到相邻的 H 位, Ca^{2+} (Na^+)和 H_2O 之间明显成键.

共吸附体系的结构参数及吸附能如表 2 所示.共吸附体系吸附能远大于单个水分子在 $\text{Fe}(001)$ 面的吸附能,与此同时, φ 和 θ 明显增大.以上差异均表明, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ 对于 H_2O 与 $\text{Fe}(001)$ 的相互作用有明显的促进作用,最稳定的吸附位置为 Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ 在 H 位, H_2O 在 T 位,如图 7 所示(图中按球体直径从大到小的顺序依次代表分别代表 Ca, Mg, Na, Fe, O, H 原子).

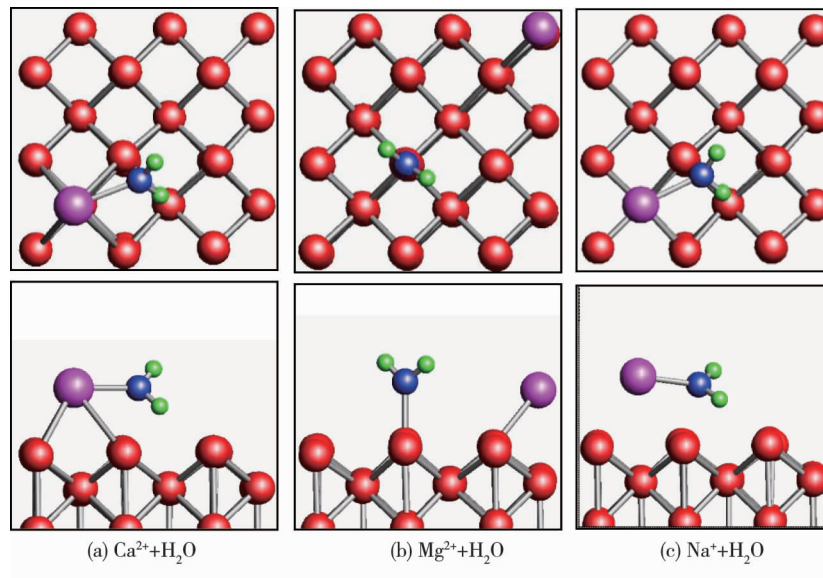


图 7 共吸附体系最稳定位置的俯视图和侧视图

为了更进一步了解离子的加入对水分子在 $\text{Fe}(001)$ 面的化学吸附态的本质特点,我们计算得到了最稳定吸附态的离子和 H_2O 共吸附于 $\text{Fe}(001)$ 面时吸附态水分子、 $\text{Fe}(001)$ 表面原子与被吸附离子的分波态密度(图 8),其中大图为 H_2O 分子和 Fe^+ 离子($\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$)的 PDOS 图,小图为 H_2O 在 $\text{Fe}(001)$ 表面吸附的差分电荷密度,费米能设为零.为了比较,自由 H_2O 分子、清洁表面 Fe 原子、单个水分子在 $\text{Fe}(001)$ 表面吸附时 H_2O 分子和表面 Fe 原子的 PDOS 也显示在图 8 中.

$\text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{O}/\text{Fe}(001)$ 的共吸附体系中:共吸附体系中水分子的 3σ , 4σ , 5σ , 1π 和 2π 轨道能级相对于费米面分别下降了 0.75, 12.05, 4, 1.95, 6.2 eV.同时从表面 Fe 原子与 Ca^{2+} 的 PDOS 之和来看,吸附 H_2O 分子后明显有新的 s 态峰值出现,特别是在对应 2π , 5σ 分子轨道的区域,因此 H_2O 分子在其表面的吸附主要是通过 2π 轨道、 5σ 和表面原子的 s 态相互作用,这说明, Ca^{2+} 对 $\text{Fe}(001)$ 面 H_2O 分子的吸附具有巨大的影响.通过差分电荷密度图(3D-CDD)来看,当 H_2O 和 Ca^{2+} 在 $\text{Fe}(001)$ 面共吸附时, H_2O 分子和 Ca^{2+} 之间、 H_2O 分子和 $\text{Fe}(001)$ 面之间、 $\text{Fe}(001)$ 面和 Ca^{2+} 之间均有明显的电荷积累.这说明, H_2O 分子与 Ca^{2+} 在 $\text{Fe}(001)$ 面共吸附时, $\text{Fe}(001)$ 面原子与 H_2O 分子和 Ca^{2+} 均发生反应,促进了表面腐蚀的产生.综上所述, Ca^{2+} 的加入对于铁质管道的腐蚀具有促进作用.

$\text{Mg}^{2+} + \text{H}_2\text{O}/\text{Fe}(001)$ 的共吸附体系中:共吸附体系中水分子的 4σ 和 5σ 轨道向费米面能相对低的方向移动了 0.05, 0.75 eV, 1π 轨道向费米面能相对高的方向移动了 1.15 eV.同时从表面 Fe 原子与 Mg^{2+} 的 PDOS 之和来看,吸附 H_2O 分子后明显有 s 态和 d 态的变化,特别是在对应 1π , 5σ , 2π 分子轨道的区域,因此 H_2O 分子在其表面的吸附主要是通过 1π 轨道、 5σ 和表面原子的 s 态相互作用, 2π 分子轨道与表面原子的 d 态发生作用.通过差分电荷密度图(3D-CDD)来看,当 H_2O 和 Mg^{2+} 在 $\text{Fe}(001)$ 面共吸附时, H_2O 分

子和 Fe(001) 面之间有明显的电荷积累.这说明, H₂O 分子与 Mg²⁺ 在 Fe(001) 面共吸附时, Fe(001) 面原子与 H₂O 分子反应加强, 促进了表面腐蚀的产生. 综上所述, Mg²⁺ 的加入对于铁质管道的腐蚀具有促进作用.

Na⁺+H₂O/Fe(001) 的共吸附体系中: 共吸附体系中水分子的 4σ, 5σ 和 1π 轨道向费米面能相对低的方向移动了 0.45, 0.25, 0.1 eV. 同时从表面 Fe 原子与 Na⁺ 的 PDOS 之和来看, 吸附 H₂O 分子后 s 态和 d 态发生明显变化, 特别是在对应 1π, 5σ 和 2π 分子轨道的区域, 因此 H₂O 分子在其表面的吸附主要是通过 1π 轨道、5σ 和表面原子的 s 态相互作用以及 2π 分子轨道和表面原子的 d 态相互作用. 通过差分电荷密度图(3D-CDD) 来看, 当 H₂O 和 Na⁺ 在 Fe(001) 面共吸附时, H₂O 分子和 Na⁺ 之间、H₂O 分子和 Fe(001) 面之间、Fe(001) 面和 Na⁺ 之间均有明显的电荷积累. 这说明, H₂O 分子与 Na⁺ 在 Fe(001) 面共吸附时, Fe(001) 面原子与 H₂O 分子和 Na⁺ 均发生反应, 促进了表面腐蚀的产生. 综上所述, Na⁺ 的加入对于铁质管道的腐蚀具有促进作用.

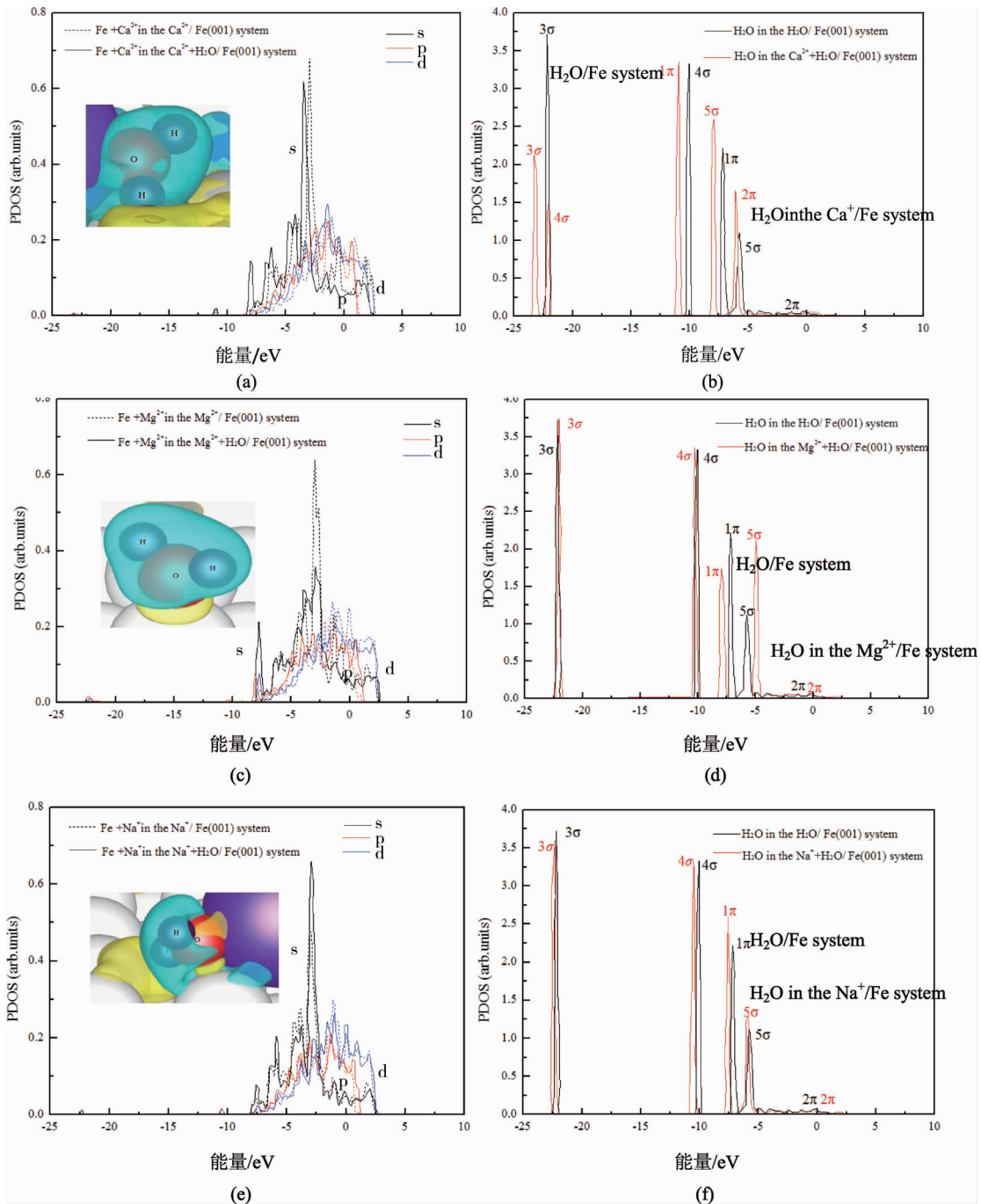


图8 H₂O 分子和 Fe⁺ 离子(Ca²⁺/Mg²⁺/Na⁺)PDOS 与差分电荷密度

3.2.2 Cl⁻、CO₃²⁻、SO₄²⁻和 H₂O 在 Fe(001)上的共吸附

该模型与 Ca²⁺(Mg²⁺、Na⁺)和 H₂O 在 Fe(001)上的共吸附相似.在初始时刻 CO₃²⁻或 SO₄²⁻与 Fe(001)的初始夹角被设定为 0°和 90°.弛豫后,模型的结构和吸附位形均发生了明显变化:(1)当 Cl⁻和 H₂O 共吸附在 Fe(001)上时,弛豫后,θ 显著增加,O-H-O 中 H 原子指向由左改变为向前,如图 9 所示,Cl⁻移向 B 位,表明 Cl⁻最稳定的位置为 B 位,而 H₂O 最稳定吸附位为 T 位.(2)当 CO₃²⁻和 H₂O 共吸附于 Fe(001)面时,弛豫后,CO₃²⁻表面与铁表面的夹角从最初的 0°变成接近 90°,CO₃²⁻的 C 原子被吸附在 H 位点,表明 CO₃²⁻最稳定的位置为 H 位,而 H₂O 最稳定吸附位为 T 位.(3)当 SO₄²⁻和 H₂O 共吸附于 Fe(001)面时,SO₄²⁻的 S 原子被吸附在 H 位点,SO₄²⁻的其中一个 O 原子捕获 H₂O 的 H 原子,同时 H₂O 失去 H 原子并形成 O-H.

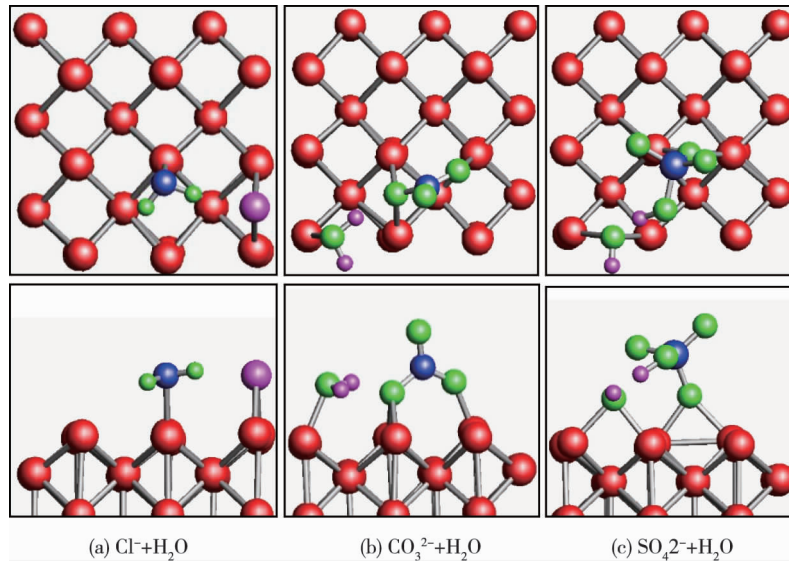


图 9 Cl⁻+H₂O/Fe(001)、CO₃²⁻+H₂O/Fe(001)和 SO₄²⁻+H₂O/Fe(001)共吸附系统最稳定吸附位置的俯视图和侧视图

如表 2 所示,共吸附体系的吸附能远大于单个水的吸附能,这意味着 Cl⁻、CO₃²⁻和 SO₄²⁻将大大地促进 H₂O 和 Fe(001)之间的相互作用.

表 2 离子+H₂O 共吸附体系的结构参数、吸附能

吸附物	E_{ad}/eV	$\varphi/(\text{°})$	$\theta/(\text{°})$	$Z_{1,2}/\text{Å}$	$Z_{2,3}/\text{Å}$	$d_{0-H1}/\text{Å}$	$d_{0-H2}/\text{Å}$
H ₂ O	-0.89	104.87	10.79	1.19	1.36	0.99	0.99
Ca ²⁺ +H ₂ O	-1.93	109.20	46.69	1.15	1.36	0.99	1.03
Mg ²⁺ +H ₂ O	-5.48	108.03	88.41	1.16	1.36	0.98	0.98
Na ⁺ +H ₂ O	-1.37	107.04	36.96	1.18	1.36	0.99	1.03
Cl ⁻ +H ₂ O	-1.14	103.74	15.70	1.20	1.35	1.00	1.01
CO ₃ ²⁻ +H ₂ O	-1.32	104.13	11.42	1.22	1.35	1.03	1.00
SO ₄ ²⁻ +H ₂ O	-3.01	-	-	1.23	1.35	-	0.99

注: E_{ad} 为吸附能; $Z_{1,2}$ 为一层与二层的距离; $Z_{2,3}$ 为二层与三层的距离; d_{0-H1} 为水的 O-H1 长度; d_{0-H2} 为水的 O-H2 长度; φ 为 H-O-H 角; θ 为 H₂O 与 Fe(001)平面的倾斜角

图 10 为共吸附体系的 PDOS 图,其中大图为 H₂O 分子和 Fe+离子(Cl⁻/CO₃²⁻/SO₄²⁻)的 PDOS 图,小图为 H₂O 在 Fe(001)表面吸附的差分电荷密度,费米能设为零.(1)当 Cl⁻和 H₂O 共吸附在 Fe(001)上时,3σ,4σ,5σ 和 1π 轨道向相对高的费米面能方向移动了 0.10,0.05,0.25,0.15 eV,同时 2π 轨道向费米面能相对低的方向移动了 4.95 eV.从表面 Fe 原子与 Cl⁻的 PDOS 之和来看,吸附 H₂O 分子后表面原子的 s 态、p 态和 d 态均发生了明显的变化,特别是在对应 1π,2π 和 5σ 分子轨道的区域,因此 H₂O 分子在其表面的吸附主要是通过 1π,2π 和 5σ 轨道与表面原子的 s 态、p 态和 d 态相互作用.(2)当 CO₃²⁻和 H₂O 共吸附于 Fe(001)面时,4σ,5σ,1π 和 2π 轨道向费米面能相对低的方向移动了 1.10,1.75,1.00,5.00 eV.从表面 Fe 原子与 CO₃²⁻的 PDOS 之和来看,吸附 H₂O 分子后明显有新的 s 态、p 态轨道的变化,特别是在对应 1π,2π 和 5σ 分子轨道的区域,因此 H₂O 分子在其表面的吸附主要是通过 1π,2π 轨道、5σ 和表面原子的 s 态和 p

态相互作用。(3)当 SO_4^{2-} 和 H_2O 共吸附于 $\text{Fe}(001)$ 面时, 4σ 、 5σ 、 1π 和 2π 轨道向相对低的费米面能方向移动了10.95、4.00、2.60、7.50 eV,同时 2π 轨道向费米面能相对高的方向移动了0.75 eV.从表面 Fe 原子与 SO_4^{2-} 的PDOS之和来看,吸附 H_2O 分子后明显有s态与p态发生了明显的变化,特别是在对应 2π 、 5σ 分子轨道的区域,因此 H_2O 分子在其表面的吸附主要是通过 2π 轨道、 5σ 和表面原子的s态、p态相互作用.

如图10的3D-CDD所示,当 H_2O 和 $\text{Cl}^-/\text{CO}_3^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$ 在 $\text{Fe}(001)$ 面共吸附时, H_2O 分子和 $\text{Cl}^-/\text{CO}_3^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$ 之间、 H_2O 分子和 $\text{Fe}(001)$ 面之间、 $\text{Fe}(001)$ 面和 $\text{Cl}^-/\text{CO}_3^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$ 之间均有明显的电荷积累.这说明, H_2O 分子与 $\text{Cl}^-/\text{CO}_3^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$ 在 $\text{Fe}(001)$ 面共吸附时, $\text{Fe}(001)$ 面原子与 H_2O 分子和 $\text{Cl}^-/\text{CO}_3^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$ 均发生反应,促进了表面腐蚀的产生.综上所述, $\text{Cl}^-/\text{CO}_3^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$ 的加入对于铁质管道的腐蚀具有促进作用.

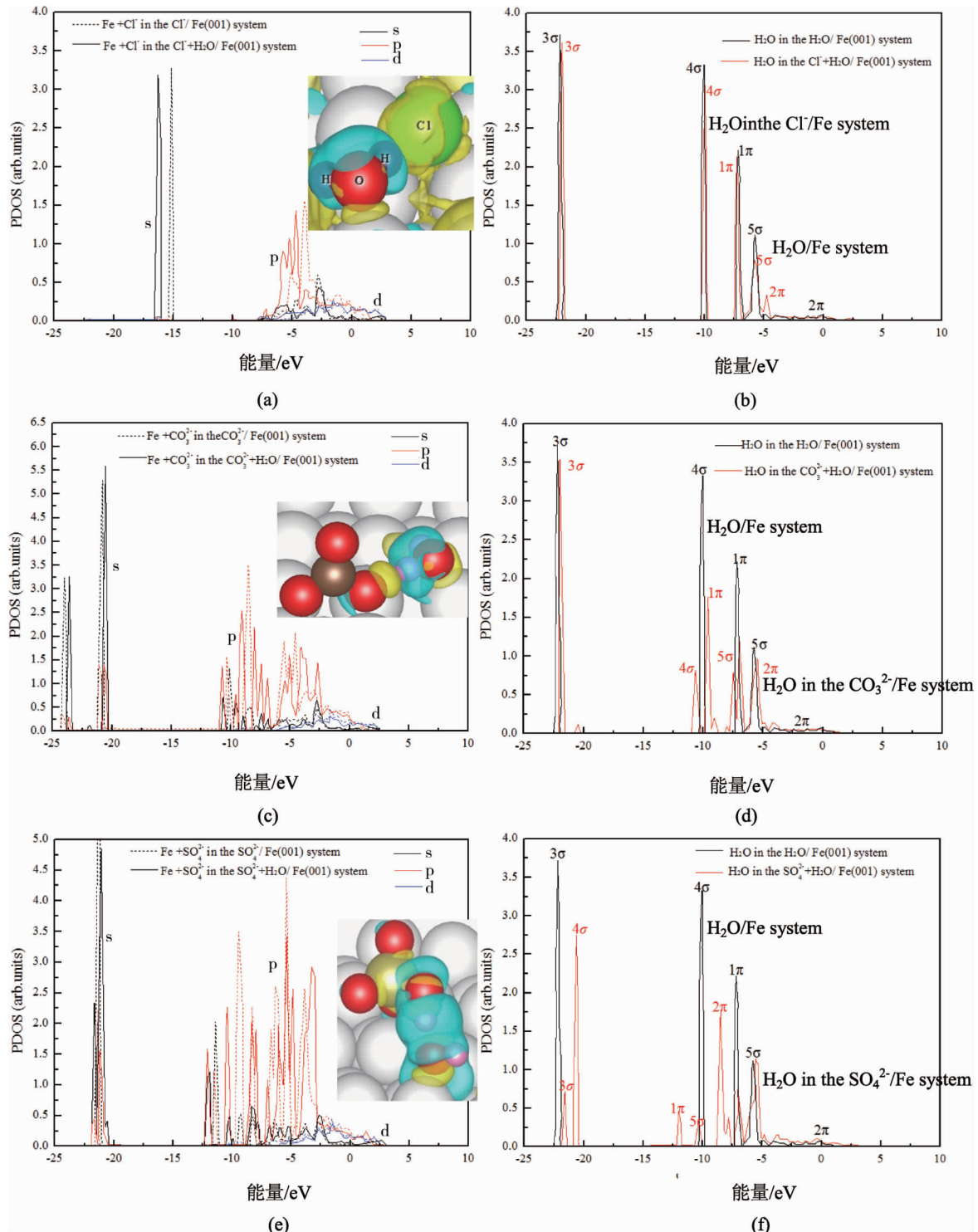


图10 H_2O 分子和 Fe^+ 离子($\text{Cl}^-/\text{CO}_3^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$)PDOS与差分电荷密度

4 结论

1) X-ray, SDM 分析结果表明,深井降温系统管道内壁腐蚀物的主要成分为 Fe 的氧化物.

2) 第一性原理计算结果表明,离子($\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^{+}/\text{Cl}^{-}/\text{CO}_3^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$)与 H_2O 在 Fe(001) 面共吸附体系的吸附能、结构特征及电子特性均发生了明显的变化,证明了杂质离子的加入对于 H_2O 和 Fe(001) 面相互作用具有促进的作用,即离子($\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^{+}/\text{Cl}^{-}/\text{CO}_3^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$)加速了铁质管道表面的腐蚀.

3) 研究结果对于深部煤矿降温系统管道腐蚀机制的研究、防腐措施的研究、系统的优化及井下的生产安全均有着重要的意义.

致谢

感谢何满潮院士、杨晓杰教授、Luis Ribeiro e Sousa 对本文研究工作的指导!感谢深部岩土力学与地下工程国家重点实验室!感谢湖南省自然科学基金项目(2017JJ3075)、湖南科技大学博士启动基金(批准号:E51501)、湖南省战略性新兴产业科技攻关与重大科技成果转化专项项目(2017GK4013)和徐州张双楼煤矿对本文室内研究和现场试验工作的资助和支持,特致谢忱!

参考文献:

- [1] Yang X J, Han Q Y, Pang J W, et al. Progress of heat-hazard treatment in deep mines[J]. Mining Science and Technology (China), 2011, 21(2): 295-299.
- [2] Han Q Y, Zhang Y, Li K Q, et al. Computational evaluation of cooling system under deep hot and humid coal mine in China: A thermal comfort study[J]. Tunnelling and Underground Space Technology, 2019, 90: 394-403.
- [3] Guo P Y, He M C, Zheng L G, et al. A geothermal recycling system for cooling and heating in deep mines[J]. Applied thermal engineering, 2017(116): 833-839.
- [4] 韩巧云, 杨晓杰, 邹声华. 深井降温系统管道结垢微观机理[J]. 化工学报, 2016, 67(9): 3936-3945.
- [5] Rochdi A, Touir R, Bakri M E, et al. Protection of low carbon steel by oxadiazole derivatives and biocide against corrosion in simulated cooling water system[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2015, 3: 233-242.
- [6] Valdez B, Schorr M, Quintero M, et al. Corrosion and scaling at Cerro Prieto geothermal field[J]. Anti-Corrosion Methods and Materials, 2009, 56(1): 28-34.
- [7] Patzay G, Karman F H, Pota G P. Preliminary investigations of scaling and corrosion in high enthalpy geothermal wells in Hungary[J]. Geothermics, 2003, 32(4/6): 627-638.
- [8] Gallupa D L, Sugiamanb F, Capunoc V. Laboratory investigation of silica removal from geothermal brines to control silica scaling and produce usable silicates[J]. Applied Geochemistry, 2003(18): 1597-1612.
- [9] Tarcan G. Mineral saturation and scaling tendencies of waters discharged from wells (> 150 °C) in geothermal areas of Turkey [J]. Journal of Volcanology and Geothermal Research, 2005, 142(3/4): 263-283.
- [10] Richter S, Hilbert L R, Thorarindottir R I. On-line corrosion monitoring in geothermal district heating systems. I. General corrosion rates[J]. Corrosion Science, 2006, 48(7): 1770-1778.
- [11] Richter S, Thorarindottir R I, Jonsdottir F. On-line corrosion monitoring in geothermal district heating systems. II. Localized corrosion[J]. Corrosion Science, 2007, 49(4): 1907-1917.
- [12] Liu X, Tian Y, Guo H, et al. Tap Water Corrosion of Ductile Cast Iron for Water-supply Pipe[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2015, 27(5): 459-462.
- [13] Lu B T, Tian L P, Zhu R K, et al. Effects of dissolved calcium and magnesium ions on lead-induced stress corrosion cracking susceptibility of nuclear steam generator tubing alloy in high temperature crevice solutions[J]. Electrochimica Acta, 2011, 56(4): 1848-1855.
- [14] Möller H. The influence of Mg^{2+} on the formation of calcareous deposits on a freely corroding low carbon steel in seawater[J]. Corrosion Science, 2007, 49(4): 1992-2001.
- [15] Zhang Y, Zhu J J, Sun L H, et al. Effect of Calcium Concentration on Corrosion of Carbon Steel in Reclaimed Water System [J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2017, 29(4): 426-430.
- [16] Wu K, Zhu L, Li W, et al. Effect of Ca^{2+} and Mg^{2+} on corrosion and scaling of galvanized steel pipe in simulated geothermal water[J]. Corrosion Science, 2010, 52(7): 2244-2249.

- [17] Sander A, Berghult B, Broo A E, et al. Iron corrosion in drinking water distribution systems—The effect of pH, calcium and hydrogen carbonate[J]. Corrosion Science, 1996, 38(3): 443–455.
- [18] Zhang H, Du Y, Li W, et al. Investigation on AC-Induced Corrosion Behavior and Product Film of X70 Steel in Aqueous Environment with Various Ions[J]. Acta Metall Sin, 2017, 53(8): 975–982.
- [19] Beckmann P, Mayne J E O. The anticorrosion of Fe: the influence of cation[J]. Appl Chem, 1960(10): 417.
- [20] Esmacely S N, Young D, Brown B, et al. Effect of incorporation of calcium into iron carbonate protective layers in CO₂ corrosion of mild steel[J]. Corrosion, 2016, 73(3): 238–246.
- [21] Liu S, Sun H, Sun L, et al. Effects of pH and Cl⁻ concentration on corrosion behavior of the galvanized steel in simulated rust layer solution[J]. Corrosion Science, 2012, 65: 520–527.
- [22] Liu Q Y, Mao L J, Zhou S W. Effects of chloride content on CO₂ corrosion of carbon steel in simulated oil and gas well environments[J]. Corrosion Science, 2014, 84: 165–171.
- [23] Li J L, Zhu S D, Yin Z F, et al. CO₂/H₂S corrosion behavior of tubular steel SM 80SS in Cl⁻-containing solution in the absence or presence of Ca²⁺ and Mg²⁺[J]. Russian Journal of Electrochemistry, 2014, 50(9): 838–845.
- [24] Zhu Z, Jiao X, Tang X, et al. Effects of SO₄²⁻ concentration on corrosion behaviour of carbon steels[J]. Anti-Corrosion Methods and Materials, 2015, 62(5): 322–326.
- [25] Galvele J R. Transport processes and the mechanism of pitting of metals[J]. Journal of The Electrochemical Society, 1976, 123(4): 464–474.
- [26] Norio N, Satoshi S. First-Principles Calculation of Water Molecules with Adsorbed Ions on the Fe(001) Surface[J]. Materials Science Forum, 2010, 654–656: 1662–1665.
- [27] Pick S. Comparison of chlorine and oxygen adsorption on the ferromagnetic Fe(001) surface; Density-functional theory study[J]. Surface Science, 2008, 602(24): 3733–3736.
- [28] Liu S, Tian X, Wang T, et al. High coverage water aggregation and dissociation on Fe(100): A computational analysis[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2014, 118(45): 26139–26154.
- [29] 牛林, 陈晓. 碱性介质中卤素离子引起铁腐蚀的差异及腐蚀抑制[J]. 山东大学学报(自然科学版), 1996, 31(2): 190–195.
- [30] 叶慧, 杨文忠, 唐永明, 等. Cl⁻对不同结垢指数溶液中的碳钢腐蚀行为的影响[J]. 南京工业大学学报, 2004, 26(1): 92–94.
- [31] 王万达. 地热供暖设计技术要点[J]. 地热能, 2002(1): 3–7.
- [32] 朱立群, 陈伟, 李卫平, 等. 地热水管道不锈钢管材腐蚀与结垢试验[J]. 江苏大学学报(自然科学版), 2010, 31(3): 292–295.
- [33] 杨生柳, 刘显丽, 高桂云. 钙镁比对循环水结垢性与腐蚀性的影响[C]//2003 全国水处理技术研讨会论文集. 2003, 9: 106–111.
- [34] 刘延湘, 楼台芳. 炉水中侵蚀性阴离子对碳钢腐蚀的试验研究[J]. 工业水处理, 2001, 21(7): 30–32.
- [35] 赵巍, 汪家道, 刘峰斌, 等. Cl 与 H₂O 在 Fe(100) 表面共吸附的稳定结构与电子特性[J]. 中国科学, 2009, 54(6): 740–746.
- [36] 吕胜杰, 程学群, 段振国, 等. 循环水中氯离子含量对碳钢腐蚀行为影响规律的研究[J]. 石油炼制与化工, 2011, 42(3): 84–87.
- [37] 赵景茂, 顾明广, 左禹. 碳钢在二氧化碳溶液中腐蚀影响因素的研究[J]. 北京化工大学学报, 2005, 32(5): 71–74.
- [38] Wu K H, Li Q Z, Li W P. Effect of Ca²⁺ and Mg²⁺ on corrosion and scaling of galvanized steel pipe in simulated geothermal water[J]. Corrosion Science, 2010, 52: 2244–2249.
- [39] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J, et al. First-principles simulation: Ideas, illustrations and the CASTEP code[J]. JPhys: Cond Matt, 2002, 14(11): 2717–2743.
- [40] Perdew J P, Chevary J A, Vosko S H, et al. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation[J]. Phys Rev B, 1992, 46(11): 6671–6687.
- [41] Kittel C. Introduction to Solid State Physics, 8th Edition[J]. American Journal of Physics, 2005, 21(8): 547–548.
- [42] Freitas R R Q, Rivelino R, Fernando D B M, et al. Dissociative Adsorption and Aggregation of Water on the Fe(100) Surface: A DFT Study[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(38): 20306–20314.
- [43] Dan C. Sorescu Adsorption and activation of CO coadsorbed with K on Fe(100) surface: A plane-wave DFT study[J]. Surface Science, 2011, 605: 401–414.
- [44] Sung C J, Myung H K. Adsorption of a water molecule on Fe(100): Density-functional calculations[J]. Physical Review R, 2010, 81: 115460.