

火力发电厂冷油器用 BFe30-1-1 管成膜工艺筛选

郑子行, 索晓娜, 金恺宸

(上海船舶设备研究所, 上海 200031)

摘 要: 针对某沿海电厂冷油器部分新换 BFe30-1-1 管(B30 白铜管)出现了腐蚀的问题, 对 B30 白铜管现有的几种成膜工艺进行了筛选, 对比研究了 BTA、MBT、FeSO₄ 膜层对 B30 白铜管在自然海水、含 Na₂S 污染海水及酸化海水中的保护效果。结果表明: 铜试剂成膜及氧化成膜工艺不适用于 B30 白铜管的防腐处理; BTA、MBT 膜层在 pH 5.3 的酸化海水中耐点蚀性能偏低; FeSO₄ 膜层在自然海水、含 Na₂S 污染海水及酸化海水中的耐点蚀性能与老管接近, 冷油器 B30 白铜管新管适用 FeSO₄ 成膜工艺。

关键词: 冷油器; BFe30-1-1 管; 腐蚀; 成膜工艺

中图分类号: TG174

文献标志码: A

文章编号: 1005-748X(2022)08-0061-04

Screening of Film Forming Process for BFe30-1-1 Tube of Oil Cooler in Thermal Power Plant

ZHENG Zihang, SUO Xiaona, JIN Kaichen

(Shanghai Marine Equipment Research Institute, Shanghai 200031, China)

Abstract: Aiming at the corrosion of new BFe30-1-1(B30 cupronickel) tubes of oil cooler in a coastal power plant, the existing film forming processes of B30 cupronickel tube were screened. The protective effects of BTA, MBT and FeSO₄ coatings on B30 cupronickel tubes in natural seawater, polluted seawater containing Na₂S and acidified seawater were studied. The results show that cupric reagent and oxidation film forming processes were not suitable for anti-corrosion treatment of B30 cupronickel tubes. The pitting corrosion resistance of BTA and MBT films was low in acidified seawater with pH of 5.3. The pitting corrosion resistance of FeSO₄ film in natural seawater, polluted seawater containing Na₂S and acidified seawater was similar to that of the old tubes. So the FeSO₄ film forming process was suitable for new B30 cupronickel tubes of oil cooler.

Key words: oil cooler; BFe30-1-1; corrosion; film forming process

BFe30-1-1(以下简称 B30 白铜管)是沿海火力发电厂凝汽器、冷油器换热管常用的材料之一。该材料在海水、淡水中一般具有较好的抗点蚀能力, 但材料冶金质量不合格、设备停用保养措施不合理、结垢物的形成均可能造成该材料换热管的腐蚀穿孔^[1-2]。检修期间如发现换热管存在泄漏或壁厚减薄率达到 50% 情况, 对于凝汽器, 一般选择堵管的方式进行处理, 而对于换热管数量有限且管长相对较短的冷油器, 除常规的堵管操作外, 将泄漏或严重减薄的换热管抽出并更换新管也是可行的。然而, 对于更换的新 B30 白铜管来说, 需额外关注“婴儿期”腐蚀问题。产生“婴儿期”腐蚀的原因在于 B30 白铜管内壁初始膜层的保护性不足, 在缺氧情况下,

易发生腐蚀^[3]。此外, 近年来近海环境恶化, 海水中 Na₂S 含量增高也是影响材料产生腐蚀的原因之一^[2]。

国内某地处沿海的 300 MW 亚临界机组, 冷油器换热管材料为 B30 白铜, 海水直流冷却。某次检修过程中发现, 部分换热管减薄率达到了 50%, 该电厂对这部分换热管进行了更换, 但未按照 DL/T 957—2017《火力发电厂凝汽器化学清洗及成膜导则》要求对新管进行成膜处理。设备重新投运 20 d 后, 部分新管发生了泄漏, 后经原因分析判定, “婴儿期”腐蚀是导致新管出现泄漏的原因。实际上, 成膜处理是帮助铜合金换热管安全度过“婴儿期”的有效方式之一。目前, 关于 B30 白铜管成膜工艺的文献报道较少^[4-5]。本文将对比分析几种铜合金管常用的成膜工艺的保护效果, 确定适用于 B30 白铜管的成膜处理工艺, 并通过电化学方法评价膜层的耐腐蚀性能。

收稿日期: 2020-10-10

通信作者: 郑子行(1989—), 工程师, 硕士, 主要从事换热器设计等方面工作, 17317864962, 17317864962@126.com

1 B30 白铜管成膜工艺筛选

铜合金管成膜工艺有 FeSO_4 成膜、缓蚀剂成膜和氧化成膜三大类。其中, FeSO_4 成膜工艺及巯基苯并噻唑(MBT)、苯并三氮唑(BTA)等铜缓蚀剂成膜工艺,在电力行业得到了广泛应用,具体成膜方法在 DL/T 957—2017《火力发电厂凝汽器化学清洗及成膜导则》标准中有详细的阐述。 FeSO_4 成膜工艺是目前火力发电厂最常用的铜合金管成膜工艺,它不仅适用于铜换热管新管投用前的处理,且适用于化学清洗后铜合金管的镀膜处理^[6], FeSO_4 成膜工艺参数如表 1 所示。

表 1 铜合金管 FeSO_4 成膜工艺的参数

Tab. 1 Parameters of FeSO_4 film forming process for copper alloy tubes

控制指标	温度/℃	流速/ ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)	时间/h	备注
				工业水或 Na_2CO_3
Fe^{2+} 质量浓度:				调节 pH; 间断无油
10~100 mg/L	15~35	≥ 0.1	72~96	压缩空气曝气; 成膜
pH: 5.0~6.5				期间进行 1~2 次胶球擦洗。

MBT、BTA 是两种常用的铜缓蚀剂,这两种缓蚀剂常在设备运行阶段投加,对铜换热管进行保护。铜试剂是另外一种铜缓蚀剂^[7],目前尚无工业应用报道。MBT、BTA、铜试剂三种成膜工艺的具体实施条件如表 2 所示。其中,MBT、BTA 膜为无色膜,铜试剂成膜后形成棕黑色膜层。验证试验证明,B30 白铜管经铜试剂处理后获得的膜层致密性较差。

表 2 铜合金管缓蚀剂成膜工艺的参数

Tab. 2 Parameters of corrosion inhibitor film forming processes for copper alloy tubes

缓蚀剂成膜工艺	含量	时间/h	温度/℃	流速/($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)	pH
MBT	≥ 500 mg/L	24~36	40 ± 5	≥ 0.1	9.0~12.0
BTA	100~200 mg/L	6	常温	—	6.0~9.0
铜试剂	0.2% (质量分数)	40	60 ± 5	—	7.0~11.0

铜合金氧化成膜工艺主要以 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 为氧化剂,采用 NaOH 将 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液 pH 调整至 12~14,在一定温度下对铜合金进行氧化^[8-9]。几种铜合金的氧化成膜工艺如表 3 所示。文献[10]报道,白铜管经 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ - CuSO_4 氧化处理后,表面可形成黑色保护膜,但验证试验表明,该工艺存在成膜液稳定

性差的缺点,不适宜工业化应用。

表 3 铜合金管氧化成膜工艺的参数

Tab. 3 Parameters of oxidation film forming processes for copper alloy tubes

氧化成膜工艺	成膜剂质量浓度/ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	时间/h	温度/℃	pH
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 氧化成膜工艺 1	10~12	5~10	32~38	12~14 (用 NaOH 调节)
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 氧化成膜工艺 2	8~12	6~8	30~40	13~14 (用 NaOH 调节)
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ - CuSO_4 氧化成膜工艺	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$: (2 ± 0.2) CuSO_4 : (4 ± 0.5)	12	45 ± 5	—

经过上述铜合金管成膜工艺的筛选,最终选择 BTA、MBT 和 FeSO_4 三种成膜工艺对 B30 白铜管进行成膜处理。

2 试验

2.1 膜层制备

将 B30 白铜管对剖制作成长度为 25 mm 的“舟型”试样,在其外壁边沿焊接铜导线,焊接位置及裸露的铜导线采用密封胶密封。采用酒精对试样进行除油后,按照表 4 中的成膜工艺对 B30 白铜试样进行处理。 FeSO_4 成膜处理前,将试样浸泡于 10 g/L 的 Na_2CO_3 溶液中(自来水配制)进行预处理,并持续向预处理液中曝气。预处理结束后,将试样转移至 10~100 mg/L 的 FeSO_4 成膜液(500 mL)中,采用 Na_2CO_3 溶液调节成膜液 pH,成膜过程中持续曝气(气量 2.5 L/min)。成膜处理 48 h、96 h 后,分别进行胶球擦洗。

表 4 B30 白铜管的成膜工艺

Tab. 4 Film forming technologies for B30 cupronickel tube

成膜工艺	成膜剂用量/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	时间/ h	温度/℃	溶液流动 状态	pH
BTA 成膜	200	6	室温	静态浸泡	8.0(用 NaOH 调节)
MBT 成膜	700	36	40 ± 0.5	磁力搅拌	10.7(用 NaOH 调节)
FeSO_4 成膜	10~100	120	室温	压缩空气曝气	5.0~6.5 (用 Na_2CO_3 调节)

2.2 电化学测试

膜层的耐腐蚀性能通过电化学方法进行评价。将成膜处理后试样用冷风吹干,再采用密封胶对试样进行密封,仅露出 1 cm×1 cm 的测试面,待密封胶干燥后得到电极试样。同时,以未经过成膜处理的 B30 白铜新管以及已度过“婴儿期”腐蚀危险的

B30 白铜老管(从冷油器抽取)作为对比试样。

电化学测试设备为 CS350H 型电化学工作站,测试采用三电极体系:以不同成膜工艺处理的试样以及未处理的新管和老管分别为工作电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,铂电极为辅助电极。自然海水作为测试溶液,pH 为 8.07(25℃),各离子含量为 18 790 mg/L Cl⁻、2 642 mg/L SO₄²⁻、291.1 mg/L K⁺、10 700 mg/L Na⁺、372.7 mg/L Ca²⁺、1 272 mg/L Mg²⁺。文中所有电位若无特指均是相对饱和甘汞电极(SCE)。海水中硫化物污染或局部酸化均可能影响膜层的耐腐蚀性能。因此,本试验参照 CB 20143—2014《舰船用铜镍合金钝化膜层规范》,在含 5 mg/L 的 Na₂S 污染海水以及酸化海水(即采用 0.10 mol/L HCl 的稀盐酸将海水水样 pH 调整至 5.3)中对上述试样进行了电化学测试,比较了环境对膜层耐腐蚀性能的影响。

电化学测试过程中,将工作电极浸入到测试液中,待开路电位稳定后再开始进行动电位极化曲线测量。从开路电位(OCP)开始,以 20 mV/min 的扫描速率向阳极极化方向进行扫描。

3 结果与讨论

3.1 自然海水中的阳极极化曲线

图 1 为不同试样在自然海水中的阳极极化曲线,对极化曲线进行分析,结果如表 5 所示。结果表明:与无膜层的新管试样相比,BTA、MBT 和 FeSO₄ 成膜试样的自腐蚀电位(E_{corr})和点蚀电位(E_b)均有所提高;MBT 成膜试样的点蚀电位低于老管试样的点蚀电位;FeSO₄ 成膜试样的点蚀电位与老管试样的点蚀电位接近;BTA 成膜试样的点蚀电位较老管试样的点蚀电位提高了 44 mV。

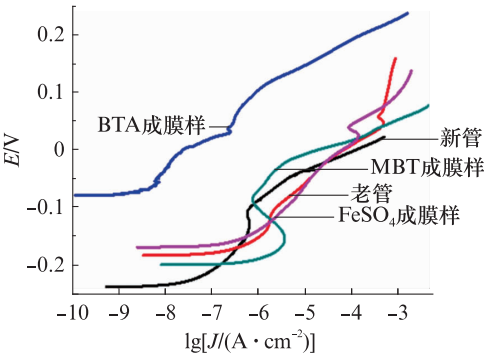


图 1 不同试样在自然海水中的阳极极化曲线
Fig.1 Anodic polarization curves of different samples in natural seawater

表 5 不同试样在自然海水中阳极极化曲线的参数

Tab.5 Parameters of anodic polarization curves of different samples in natural seawater

电位	新管	老管	BTA 成膜	MBT 成膜	FeSO ₄ 成膜
E_{corr}/V	-0.248	-0.183	-0.081	-0.201	-0.169
E_b/V	-0.105	0.057	0.101	-0.022	0.047

3.2 含 Na₂S 污染海水中的阳极极化曲线

图 2 为不同试样在含 5 mg/L Na₂S 污染海水中的阳极极化曲线,其电化学参数见表 6。结果表明,在含 5 mg/L Na₂S 的污染海水中,与新管试样相比,BTA、MBT 和 FeSO₄ 成膜试样的自腐蚀电位和点蚀电位均有所提高。BTA 成膜试样的点蚀电位低于老管试样的点蚀电位;MBT 和 FeSO₄ 成膜试样的点蚀电位与老管试样的点蚀电位接近。

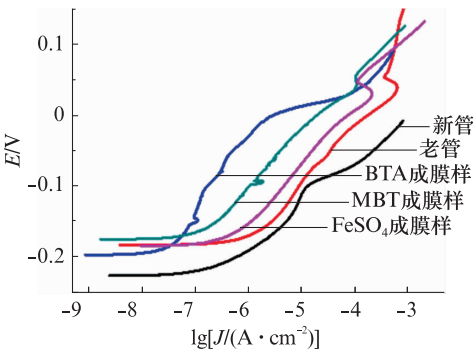


图 2 不同试样在含 5 mg/L Na₂S 污染海水中的阳极极化曲线

Fig.2 Anodic polarization curves of different samples in polluted seawater containing 5 mg/L Na₂S

表 6 不同试样在含 5 mg/L Na₂S 污染海水中的阳极极化曲线的参数

Tab.6 Parameters of anodic polarization curves of different samples in polluted seawater containing 5 mg/L Na₂S

电位	新管	老管	BTA 成膜	MBT 成膜	FeSO ₄ 成膜
E_{corr}/V	-0.228	-0.184	-0.197	-0.175	-0.184
E_b/V	-0.108	0.054	-0.006	0.055	0.050

3.3 酸化海水中的阳极极化曲线

图 3 为不同试样在 pH 5.3 的酸化海水中的阳极极化曲线,其电化学参数见表 7。结果表明,在 pH 5.3 的酸化海水中,BTA、MBT 成膜试样的阳极极化曲线特征与新管试样接近,均呈活性溶解特

征。FeSO₄ 成膜试样和老管试样的阳极极化曲线均具有钝化特征,两个试样的点蚀电位接近。

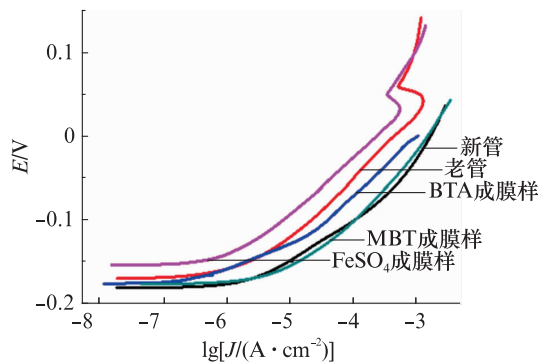


图 3 不同试样在 pH 5.3 的酸化海水中的阳极极化曲线
Fig.3 Anodic polarization curves of different samples in acidified seawater with pH of 5.3

表 7 不同试样在 pH 5.3 的酸化海水中的阳极极化曲线的参数

Tab.7 Parameters of anodic polarization curves of different samples in acidified seawater with pH of 5.3

电位	新管	老管	BTA 成膜	MBT 成膜	FeSO ₄ 成膜
E_{corr}/V	-0.183	-0.172	-0.177	-0.177	-0.154
E_b/V	—	0.058	—	—	0.054

通过分析不同试样在自然海水、含 5 mg/L Na₂S 污染海水和 pH 5.3 的酸化海水中的极化曲线可以看出:在恶劣工况条件下,尤其是在 pH 5.3 的酸化海水中,BTA、MBT 成膜试样的耐点蚀性能低于老管试样;在自然海水、含 5 mg/L Na₂S 污染海水和 pH 5.3 的酸化海水中,FeSO₄ 成膜试样的耐点蚀性能与老管试样接近。因此,针对冷油器 B30 白铜管,可采用 FeSO₄ 成膜处理,以避免新管使用后的“婴儿期”腐蚀问题。

4 结论

“婴儿期”腐蚀是新铜合金换热管需要额外注意

的问题,需进行必要的成膜处理。铜试剂成膜及氧化成膜工艺,不适用于 B30 白铜管的防腐蚀处理。BTA、MBT 成膜处理均适用于 B30 白铜管,但在恶劣工况下,尤其是在 pH 5.3 的酸化海水中,BTA、MBT 成膜处理后 B30 白铜管的耐点蚀性能低于已度过“婴儿期”的老管。B30 白铜管表面经 FeSO₄ 成膜处理后,在自然海水、含 5 mg/L Na₂S 污染海水和 pH 5.3 的酸化海水中,其耐点蚀性能与老管接近,冷油器更换 B30 白铜管新管后,可使用 FeSO₄ 成膜技术对其进行处理。

参考文献:

[1] 王志武,李正刚,李朝志,等. 阳逻电厂冷凝器 B30 白铜管泄漏原因分析[J]. 武汉水利电力大学学报,1997,30(5):52-55.

[2] 于海琴,李进,刘灵琴,等. 火电厂循环水系统凝汽器 B30 管材耐蚀性能研究[J]. 全面腐蚀控制,2003,17(5):17-22.

[3] 李大超. 国外 Cu-Ni 冷凝器管的早期破坏及其原因[J]. 材料开发及应用,1983(4):1-11.

[4] 张娇翔,周罗增,徐群杰,等. 白铜 B30 表面超属水膜在模拟海水中的耐蚀性[J]. 腐蚀与防护,2012,33(增):37-40.

[5] 邓楚平,黄伯云,尹志民,等. 硫酸亚铁成膜失效的镍白铜冷凝管腐蚀机理分析[J]. 湘潭大学自然科学学报,2006,28(4):85-90.

[6] 田红艳. 凝汽器化学清洗及防腐镀膜的实施及应用[J]. 大众科技,2011,13(12):135-137.

[7] 曹永让. 火力发电厂凝汽器铜管铜试剂镀膜技术的研究与实践[J]. 山西电力,2018(6):58-60.

[8] 凝汽器铜管过硫酸钾镀膜方法:CN103205743A[P]. 2013-07-17.

[9] 刘梅. 一种铜管表面防腐蚀处理工艺:CN107904586A[P]. 2020-07-24.

[10] 古宁,谭代成,漆全勇. 发电厂凝汽器白铜管防腐镀膜工艺:CN200810197948.5[P]. 2008-11-28.

(上接第 27 页)

[21] RINALDI Z, IMPERATORE S, VALENTE C. Experimental evaluation of the flexural behavior of corroded P/C beams[J]. Construction and Building Materials,2010,24(11):2267-2278.

[22] Standard practice for preparing, cleaning, and evaluating corrosion test specimens: ASTM standard G1-03 [S]. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2003.

[23] 徐有邻,字秉训,朱龙,等. 钢绞线基本性能与锚固长度的试验研究[J]. 建筑结构,1996,26(3):34-38,53.

[24] Standard test method for evaluating bond of seven-wire steel prestressing strand:ASTM A1081/A1081M-15 [S]. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2012.

[25] LUNDGREN K. Modelling the effect of corrosion on bond in reinforced concrete[J]. Magazine of Concrete Research,2002,54(3):165-173.