

热网加热器不锈钢管腐蚀泄漏的原因分析

马崇^{1,2}, 陈韶瑜²

1. 天津大学材料科学与工程学院, 天津 300072; 2. 天津市电力公司技术中心, 天津 300040

摘要:某电厂热网加热器不锈钢管使用不到一年即发生大面积泄漏事故, 对其进行失效分析, 根据现场的实际情况, 取得实际水质资料, 并对不锈钢管进行宏观检查、化学成分分析、扫描电镜和能谱分析等检验与分析, 确定失效原因为: 此热网加热器不锈钢管处于保养期约7个月内, 水中的细微泥沙在管束中逐渐沉积管内壁, 由表面污垢隔离形成的管内壁闭塞区, 氧的浓度大幅度降低, 在温度及pH值合适的条件下, 硫酸盐还原菌(SRB)在管内壁闭塞区大量滋生繁殖, 它的大量滋生繁殖引起了管子严重腐蚀, 最终导致管子穿孔泄漏。

关键词:热网加热器; 不锈钢管; 腐蚀泄漏; 硫酸盐还原菌

中图分类号: TG172.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2008)03-0203-03

CASE ANALYSIS OF CORROSION LEAKAGE OF STAINLESS STEEL PIPES OF HEATERS FOR A HOT WATER SERVICE SYSTEM

MA Chong^{1,2}, CHEN Shao-yu²

1. School of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072;

2. Technical Center of Tianjin Electric Power Corp., Tianjin 300040

Abstract: Large number of leakages of stainless steel pipes of heaters for a hot water service system occurred in one power plant after the system putting in service less than one year. The failure analysis was processed. Accordingly, we collected the data of the quality of water, and examined the stainless steel pipes by metallography, chemical analysis, as well as scanning electron microscopy with energy spectrum analysis. The results showed that due to the system was brought to a standstill for about seven months, mud and sand in the water deposited as scales sediment on the pipe wall. Areas under which oxygen concentration might decrease greatly and hence, sulfate-reducing bacteria (SRB) would breed fastly in such occluded areas at appropriate temperature and pH conditions, SRB influenced corrosion might become serious and finally caused the pipe leaking.

Keywords: hot water service system; stainless steel; corrosion leakage; sulfate-reducing bacteria

热力设备停备用期间的防腐保护是保证机组安全、高效运行所必须的, 因为它关系到设备的使用寿命。由微生物参与的微生物腐蚀每年都造成严重的经济损失, 越来越引起人们的重视。

微生物腐蚀并非是它本身对金属的侵蚀作用, 而是微生物生命活动结果间接地对金属腐蚀的电化学过程产生影响^[1]。在发电厂冷却水循环系统、热交换系统、石油开采、储存和输运系统、污水处理管道、饮用水管道、飞机燃油储存罐、造纸厂设备、金属切削液中都有不同程度的微生物侵染及其造成的腐蚀^[2]。其中硫酸盐还原菌(SRB)是一种厌氧型

微生物, 在厌氧条件下, 能够利用金属表面的有机物作为碳源, 并利用细菌生物膜内产生的氢, 将硫酸盐还原成硫化氢, 从氧化还原反应中获得生存能量, 这种代谢过程也可以利用腐蚀微电池产生的氢, 从而引起原电池的阴极去极化, 导致腐蚀的加速进行。另外, 代谢产物硫化氢, 腐蚀性极强, 能与金属基体发生化学反应, 导致化学腐蚀。反应生成的铁硫化物沉积于金属表面, 改变了基体金属的表面性质。同时, 在环境(尤其是Cl⁻)的协同作用下, 可能引起更严重的腐蚀^[3]。在SRB菌作用下发生局部腐蚀, 以致出现穿孔^[4]。

某电厂热网加热器为II类容器, 由东方电力集团中州汽轮机厂制造, 于1999年11月投入运行。容器规格为2600 mm × 11168 mm × 24 mm, 设计压力1.0 MPa, 设计温度320℃, 操作最高工作压力0.51 MPa, 操作温度300℃, 介质为过热蒸汽, 主体材质16 MnR, 加热器内管子由以前使用的碳钢管更换为不锈钢管, 规格为Φ20 mm × 1 mm, 材料为

收稿日期: 2007-11-02

作者简介: 马崇(1972-), 男, 博士研究生, 高级工程师, 从事供电系统无损检测和结构完整性评定的研究

Tel: 13803076208 E-mail: mach2005tju@sina.com

316 L, 即 00Cr17Ni14Mo2, 使用不到一年, 即发生大面积泄漏, 对泄漏的管子进行了分析检验, 查明钢管泄漏的原因. 热网加热器不锈钢管由于供热期过后保养不当, 发生了上述腐蚀泄漏. 目前电厂改变了保养方式, 采用通入惰性气体的方式进行保养, 两年以来, 未发生不锈钢管泄漏失效事故.

1 实验方法

根据泄漏的实际情况, 在现场取得了电厂提供的水质分析结果; 对 2 根泄漏的不锈钢管解剖进行了宏观检查; 用 ARC - MET930 型定量光谱仪对钢管进行了成分分析; 在不锈钢管穿孔泄漏的部位进行了电镜及能谱分析试验.

2 结果与分析

2.1 宏观检查

剖开 2 根管子进行宏观检查, 结果发现在管子内壁都有污垢沉积和局部腐蚀. 其沉积物呈褐色, 附着物下面有很深的腐蚀坑, 见图 1. 经宏观检查, 管子内壁有沉积物, 并有多处腐蚀坑. 不锈钢管的腐蚀以点蚀穿孔形态发生, 是典型的低温下发生的腐蚀.

2.2 化学成分分析

用 ARC - MET930 型定量光谱仪对腐蚀管及未腐蚀管进行成分分析, 结果见表 1. 成分分析结果表明, 管子的化学成分符合标准.

2.3 电镜及能谱分析

用扫描电镜对管子腐蚀部位进行形貌及能谱分析, 其结

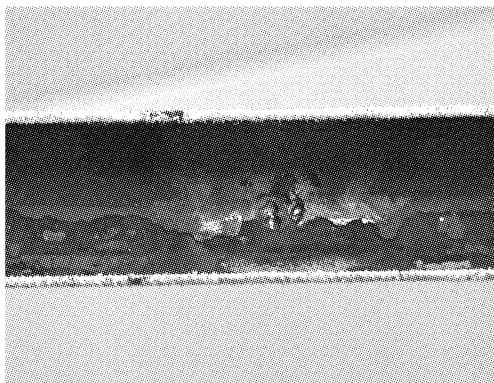


Fig. 1 Sediment and corrosion pits on a pipe inner wall

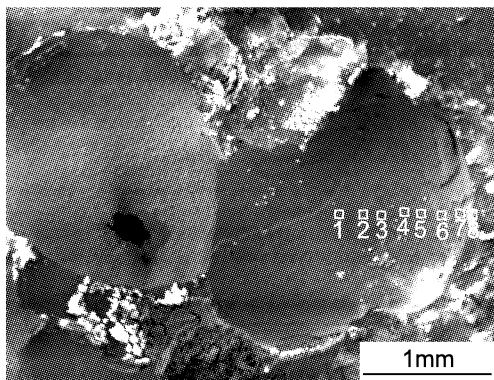


Fig. 2 SEM macrograph of a corrosion pit on pipe inner wall

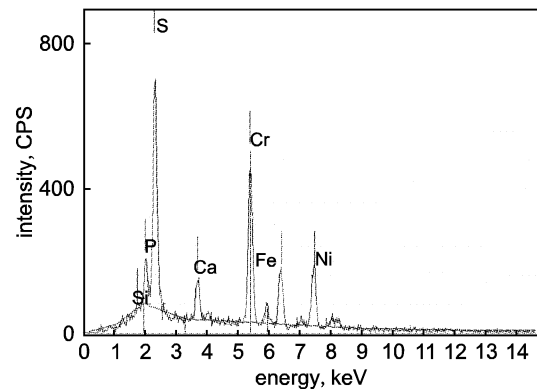


Fig. 3 EDS spectrum of a spot

Table 1 Results of chemical composition analysis (mass or at %)

sample	C	Si	Mn	S	P	Mo	Ni	Cr
1#	0.022	0.24	0.54	0.021	0.031	2.13	12.05	16.57
2#	0.0084	0.23	0.53	0.019	0.030	2.10	12.02	16.65
0Cr17Ni14Mo2 GB13291-91	≤0.030	≤1.00	≤2.00	≤0.030	≤0.033	2.00~3.00	12.00~15.00	16.00~18.00

Table 2 Result of energy spectrum analysis of different spots (mass %, oxygen not involved)

small area	S	Fe	Cr	Ni	Ca	Si	P
1#	33.63	11.70	25.51	15.68	5.33	0.14	8.01
2#	28.96	18.82	25.14	15.19	4.54	—	7.35
3#	16.28	45.02	20.75	12.04	1.67	0.41	3.82
4#	11.76	51.81	24.35	11.45	0.63	—	—
5#	6.05	47.75	45.07	0.43	0.70	—	—
6#	4.74	60.54	13.57	6.32	2.92	4.47	7.44
7#	1.06	62.32	33.90	0.72	2.01	—	—
8#	—	79.96	7.97	0.42	2.06	4.29	5.29

果见图 2、图 3. 由图 2 腐蚀部位的形貌可知, 腐蚀坑为圆形, 有的腐蚀坑已经穿透泄漏.

从腐蚀坑底部至腐蚀坑边缘划分 8 个微区, 各微区编号为微区 1#、2#、3#、4#、5#、6#、7#、8# (图 2), 逐个微区进行能谱分析结果汇总见表 2.

从腐蚀坑底部, 由坑底逐渐向上直至腐蚀坑边缘的管子内壁平滑部位的微区能谱分析结果 (表 2 中的 1# 微区) 可见, 管子内壁的腐蚀产物中存在大量腐蚀性元素 S, 随着 S 元素的增多, 微区中的 Fe 元素逐渐减少, 说明 S 对 Fe 有腐蚀作用, 基体中的 Fe 被腐蚀, 从管壁不断剥落, 就形成了腐蚀坑, 导致管子的点蚀直至穿孔, 坑底管子基体只剩下 Cr、Ni 合金元素.

经对管子内壁进行电镜及能谱分析, 结果表明, 管子腐蚀坑处 S 元素含量较高, 与管子受到硫酸盐还原菌 (SRB) 引

Table 3 Quality of hot water and complementary water

item	rigidity μmol/L	pH	suspended particles mg/L	Cl ⁻ mg/L
quality of the hot net water	5800	8.55	8.2	220
quality of the complementary water	200	7.0	1.2	15
uality standard of the hot net complementary water DL/T561-95	totle rigidity <700	—	<5	—

起的微生物腐蚀有关. 厌氧条件下, 硫酸盐还原菌是主要腐蚀性很强的厌氧菌种.

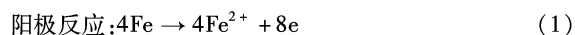
2.4 水质分析

由电厂提供的供热热网水质及热网补水水质分析结果见表3. 根据 DL/T561-95《火力发电厂水汽化学监督导则》的规定, 电厂提供的水质报告显示热网补水悬浮物超标, 热网水质的硬度过高, 易造成管子结垢, 还有一定的氯离子.

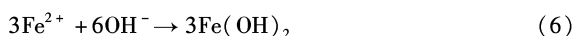
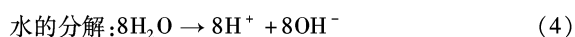
2.5 泄漏原因分析

根据现场的实际情况, 和以上的各项试验结果, 对此不锈钢管泄漏原因进行综合分析.

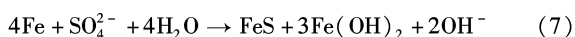
当循环水系统受微生物腐蚀时, 这些部位金属所接触的硫离子浓度可达到较高的水平, 一般认为硫酸盐还原菌促进管子腐蚀的历程为:



硫酸盐还原菌参与阴极去极化作用公式为:



总反应式^[5]:



SRB 引起的腐蚀为电化学腐蚀, 当 FeS 产生时, 便产生孔蚀. 不锈钢材料具有良好的耐蚀性能及良好的综合机械性能, 但在微生物的影响下, 有时其耐蚀性能不及碳钢^[5], 是受微生物诱导腐蚀最严重的材料.

在加热器管束内循环冷却水系统处于保养的约 7 个月内, 水中的细微泥沙在管束中逐渐沉积管内壁, 当其厚度很薄时, 尚不能诱发管内壁的腐蚀损伤. 随着内壁沉积物的增厚, 水介质和管内壁基本隔离, 在管内壁形成闭塞区, 氯离子破坏不锈钢内表面的氧化膜产生锈蚀点.

由表面污垢隔离形成的管内壁闭塞区, 氧的浓度大幅度降低, 在温度及 pH 值合适的条件下, SRB 成群地附着在管壁上或藏在垢层下面, 它的大量滋生繁殖引起了管子严重腐蚀.

3 结论

1. 不锈钢管的泄漏原因是由于热网水质的硬度较高, 易造成管子结垢, 在冬季供热后的几个月内, 水在管内处于静止, 水中的细微泥沙在管内壁逐渐沉积, 氯离子破坏不锈钢内表面的氧化膜产生锈蚀点, 微生物硫酸盐还原菌(SRB)大量滋生繁殖引起了不锈钢管子的严重腐蚀直至穿孔泄漏.

2. 可采用改善保养期间的水质、通入惰性气体等措施防止此类腐蚀的发生.

参考文献:

- [1] 尹宝俊, 赵文珍, 史交齐. 金属微生物腐蚀的研究[J]. 四川化工, 2004, 7(1): 30.
- [2] 袁斌, 刘贵昌, 陈野. 材料微生物腐蚀的研究概况[J]. 材料保护, 2005, 38(4): 38.
- [3] 付玉斌. 硫酸盐还原菌诱发腐蚀的研究热点[J]. 材料开发与应用, 1999, 14(5): 38.
- [4] 刘靖, 侯宝利, 郑家乐, 等. 硫酸盐还原菌腐蚀研究进展[J]. 材料保护, 2001, 34(8): 8.
- [5] 凌云, 陈志刚. 材料的微生物腐蚀研究与进展[J]. 江苏理工大学学报(自然科学版), 2000, 21(1): 53.