

国产海水淡化装置铝黄铜换热管腐蚀调查分析

李超^{1,2}, 张建丽³, 黄桂桥^{1,2}, 张波^{1,2}, 吴恒^{1,2}

(1. 青岛钢研纳克检测防护技术有限公司, 山东 青岛 266071;

2. 钢铁研究总院 青岛海洋腐蚀研究所, 山东 青岛 266071;

3. 神华国华(北京)电力研究院有限公司, 北京 100025)

摘要: 目的 了解国产万吨级 LT-MED 装置铝黄铜换热管的腐蚀情况。方法 通过对设备现场调研和腐蚀产物分析,对换热管的腐蚀类型和腐蚀原因进行分析,并对其腐蚀的危害性进行判断。结果 铝黄铜换热管在凝结水侧发生全面腐蚀和点蚀,在海水侧主要发生轻微脱锌腐蚀。结论 铝黄铜换热管在凝结水中腐蚀率很低,其全面腐蚀可以接受。换热管在凝结水侧的点蚀轻微,可对其进行定期检测。铝黄铜在海水侧的脱锌腐蚀轻微,可以忽略。换热管腐蚀程度轻微,不影响水质和设备正常运行。

关键词: 低温多效; 海水淡化; HA177-2; 换热管; 腐蚀

DOI:10.7643/issn.1672-9242.2014.03.022

中图分类号: TG172.5 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2014)03-0105-05

Corrosion Analyses of Aluminum Brass Tube Heat Exchanger in Homemade Equipment for Seawater Desalination

LI Chao^{1,2}, ZHANG Jian-li³, HUANG Gui-qiao^{1,2}, ZHANG Bo^{1,2}, WU Heng^{1,2}

(1. Qingdao NCS Testing & Corrosion Protection Technology Co., Ltd, Qingdao 266071, China;

2. Qingdao Research Institute for Marine Corrosion, Central Institute for Iron and Steel, Qingdao 266071, China;

3. Shenhua Guohua(Beijing) Electric Power Research Institute Co., Ltd, Beijing 100025, China)

ABSTRACT: Objective To understand the corrosion of aluminum brass tube heat exchanger in homemade 12 500 m³ · d⁻¹ LT-MED equipment for Seawater desalination. **Methods** Field research and analysis methods for corrosion products were used to analyze the types and causes of corrosion. And the dangers of corrosion were judged. **Results** Aluminum brass tube showed mainly general corrosion and pitting in fresh water condensate, while slight dezincification corrosion mainly occurred in seawater. **Conclusion** Aluminum brass tube had a very low corrosion rate in fresh water condensate, and its general corrosion was acceptable. For the pitting at the side of fresh water condensate, regular testing could be performed. The slight dezincification corrosion in seawater could be neglected. The slight corrosion of tube heat exchanger did not affect the

收稿日期: 2014-01-14; 修订日期: 2014-02-01

Received: 2014-01-14; Revised: 2014-02-01

作者简介: 李超(1983—),男,硕士,主要研究方向为腐蚀与防护。

Biography: LI Chao(1983—), Male, Master, Research focus: corrosion and protection.

water quality and the normal operation of equipment.

KEY WORDS: LT-MED; seawater desalination; HA177-2; heat exchange tube; corrosion

低温多效蒸馏(LT-MED)海水淡化技术是 20 世纪 70 年代末由以色列 IDE 公司开发的^[1],是目前主流海水淡化技术之一。因其具有产品水水质好、预处理简单、腐蚀和结垢风险小、单机制水能力大以及经济性好等特点,得到了越来越多的应用^[2-3]。至 2011 年 8 月,我国建成投产的 LT-MED 海水淡化工程产能已达 $18.65 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$, 占我国海水淡化总设计产能的 23.8%^[4]。LT-MED 技术是最具有发展前景的海水淡化技术,今后将占据 50% 左右的市场份额^[5]。

LT-MED 海水淡化的换热过程主要是蒸发-冷凝,通过数量众多的换热管完成热量交换,管外侧海水受热蒸发浓缩,管内侧蒸汽冷却形成凝结淡水。一台日产水 10 000 t 的 LT-MED 装置换热管用量约 300 t^[5]。在 LT-MED 海水淡化装置中,除换热管束的上三层使用钛管外,其余换热管主要为 HA1 77-2 铝黄铜管^[5-8]。因此,HA1 77-2 换热管的腐蚀破坏对淡水生产和装置寿命造成较大危害,一直受到腐蚀工程师和研究者的关注^[7-10]。

2008 年 12 月,国产万吨级低温多效海水淡化装置在沧州投产运行^[2]。该套海水淡化装置共 6 效蒸发器,各效蒸发器换热管束中除上层 3 排选用钛管外,其余均采用铝黄铜换热管。这是我国首台万吨级低温多效海水淡化装置,其在服役状态下的耐蚀性对国产 LT-MED 装置的推广和发展具有重要意义。

本文通过现场调研的方式对国产万吨级 LT-MED 装置铝黄铜换热管的腐蚀情况进行了研究,结合腐蚀产物的测试结果对腐蚀原因进行了分析,并对腐蚀危害性进行了评价。

1 方法

2011 年 10 月,国产万吨级低温多效海水装置停机整修,笔者对铝黄铜换热管的腐蚀情况进行了现场调研,对换热管内壁和外壁的腐蚀形貌进行了观察,并获取了换热管内壁额腐蚀产物。调研时获取海水淡化装置换热管同批次管材。

调研结束后,对换热管腐蚀产物进行能谱测试(EDS)和 X 射线衍射测试(XRD),并对换热管管材进行化学成分分析。

2 结果

2.1 内壁腐蚀形貌和腐蚀产物

在内壁湿润状态下,铝黄铜换热管内壁有一层黑色的腐蚀产物膜,以全面腐蚀为主,膜上有较多微小的颗粒状凸起,凸起高度和直径均小于 0.2 mm。待大部分内壁表面干燥后,黑色腐蚀产物膜上有稀薄的白色附着物,在少数换热管管口局部有水膜处,有稀薄的绿色腐蚀产物(铜绿),如图 1 所示。刮开黑色腐蚀产物膜,膜下为砖红色腐蚀产物,去除砖红色腐蚀产物后呈现黄色有金属光泽的铝黄铜基体。



图 1 淡水和蒸汽侧铝黄铜换热管腐蚀形貌(三效)

Fig.1 Corrosion morphology of aluminum brass tubes in fresh water and steam(three-way)

对换热管内壁刮下的腐蚀产物进行 EDS 和 XRD 测试。腐蚀产物的 EDS 测试结果如图 2 所示,对图 2 进行分析计算可知,腐蚀产物的主要组成元素为 Cu、O,并含少量 Al 和 C,见表 1。腐蚀产物的 XRD 测试结果如图 3 所示,腐蚀产物中主要为 CuO 和 Cu_2O 。

根据 EDS 和 XRD 测试结果,结合现场腐蚀形貌,认为换热管主要的腐蚀产物包括外层黑色的 CuO 和内层红色的 Cu_2O ,而腐蚀产物膜外稀薄的白色附着物为 Al_2O_3 。

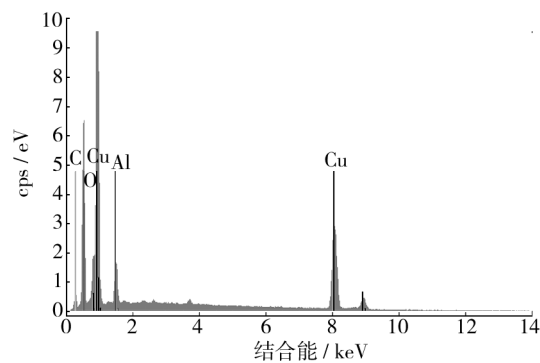


图 2 换热管内壁腐蚀产物 EDS 图

Fig.2 EDS of the corrosion products of inner wall of heat exchange tubes

表 1 换热管内壁腐蚀产物主要元素组成

Table 1 Elemental composition of the corrosion products of the inner wall of heat exchange tubes

%		
元素	质量分数	原子数分数
Cu	59.82	40.28
O	17.78	47.56
Al	4.10	6.51
C	1.59	5.65

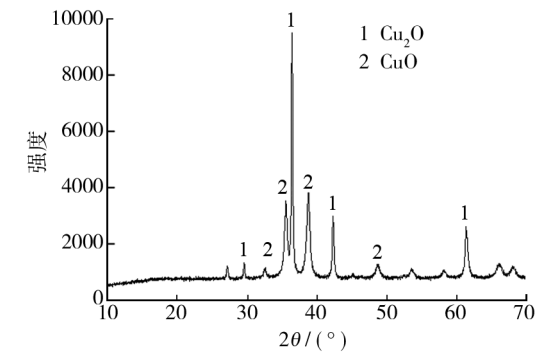


图 3 换热管内壁腐蚀产物 XRD 图

Fig.3 XRD of the corrosion products of the inner wall of heat exchange tubes

2.2 外壁腐蚀形貌

换热管外壁的腐蚀情况可分为 2 种:大部分换热管外壁表面呈黄色或黄绿色,有金属光泽;小部分换热管的外壁表面部分区域表面呈浅红色、紫色或蓝色等,颜色有过渡区,用手指甲划刻这些区域,发现表面光滑,无腐蚀产物脱落,如图 4 所示。此外,部分换热管外壁有结垢现象,去除垢层后,发现结垢

对腐蚀没有影响。

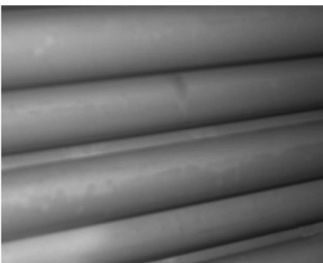


图 4 海水侧铝黄铜换热管的腐蚀形貌(三效)

Fig.4 Corrosion morphology of aluminum brass tubes in seawater(three-way)

3 讨论

本次调研的海水淡化装置使用的换热管直径为 25.4 mm,厚度为 0.7 mm,其主要化学成分见表 2。

表 2 HAl77-2 的主要元素组成

Table 2 Elemental composition of the HAl77-2

%				
元素	Cu	Zn	Al	As
实测	77.55	20.05	1.82	0.04
要求 ^①	76.0 ~ 79.0	余量	1.8 ~ 2.5	0.02 ~ 0.06

注:①来源于 GB/T 5231—2001

由表 2 可知,换热管成分符合铝黄铜 HAl77-2 的成分要求,因此其在海水、蒸汽、饮用水甚至盐水中都具有很好的耐蚀性^[11]。

3.1 蒸汽和凝结水侧

换热管内壁的腐蚀本质上是 HAl 77-2 铝黄铜在热凝结水(蒸馏水)中的腐蚀。在接触蒸汽/凝结水前,铝黄铜表面有一层很薄的、透明的氧化膜,其厚度通常为 2 ~ 10 nm^[12],主要由 CuO,Cu₂O 和 ZnO 等组成^[13]。这层氧化膜具有半钝态性质,使铝黄铜具有良好的耐蚀性。

换热管内壁与蒸汽/凝结水长时间接触后,水中的氧会通过氧化膜扩散到金属基体,与金属发生电化学反应。金属发生阳极溶解成为 Cu⁺,Zn²⁺,Al³⁺,与氧的阴极反应生成物形成 Cu₂O,ZnO 和 Al₂O₃。溶解的 Zn²⁺会有部分流失,即发生脱锌。随腐蚀产物的增厚,铜管内壁先呈现 Cu₂O 的红色,接着外层 Cu₂O 会继续被氧化形成 CuO,使铜管内壁最终变为

黑色。 Cu_2O 能形成一层致密的具有保护作用的膜,会在一定程度上抑制铜管的腐蚀。

被调研海水淡化装置产品水(凝结水)的 pH 值为 6.5 ~ 7.5,电导率小于 $10 \mu\text{S}/\text{cm}$,氧的质量浓度小于 $50 \mu\text{g}/\text{L}$ 。在这种凝结水中,黄铜的腐蚀率通常小于 $0.015 \text{ mm}/\text{a}^{[14]}$,壁厚为 0.7 mm 的铝黄铜换热管的使用寿命超过 40 年,明显大于其 30 年的设计寿命。因此,换热管内壁的这种全面腐蚀是可以接受的。

铜管内壁腐蚀产物膜上形成的微小颗粒状凸起,其本质上是铜管内壁的轻微点蚀。由铜管内壁腐蚀产物的 EDS 分析结果可知,铜管内壁表面可能存在残碳膜。这是由于铝黄铜管在出厂前去除残碳膜处理不能将碳膜完全去除干净,铜管内壁表面仍存在微量的残碳,与换热管金属基体形成电偶,对该区域换热管的腐蚀有加速作用,形成点蚀。由于现场调查时为了保护换热管束未对换热管取样,因此不能对其点蚀发展情况进行深入检测。从腐蚀外观看,凸起尺寸微小,说明点蚀深度很小,未对换热管造成实质性破坏。为掌握换热管内壁点蚀的发展状态,建议对在役换热管定期检测。

图 1 中出现的少量铜锈,其主要成分为碱式碳酸铜。三效蒸发器的工作温度范围为 $54.8 \sim 57.8 \text{ }^\circ\text{C}$,这种温度(超过 $50 \text{ }^\circ\text{C}$)无法生成碱式碳酸铜^[11]。因此可以断定,碱式碳酸铜不是设备正常运转时的腐蚀产物,而是在装置停止运行、温度下降后生成的。

3.2 海水侧

换热管外壁的腐蚀是铝黄铜 HAl 77-2 在热海水中的腐蚀。研究表明^[15-17],在天然海水中,HAl77-2 铝黄铜是耐蚀性最好的黄铜,但其抗生物污损能力较差,在生物污损区域容易发生点蚀、缝隙腐蚀等局部腐蚀。此外,HAl77-2 铝黄铜耐冲刷腐蚀性能较差,在海水中推荐使用的最高流速为 $2.4 \text{ m}/\text{s}^{[18]}$ 。

在 LT-MED 装置运行时,天然海水必须经过预处理后才能进入装置。预处理滤除了海水中的悬浮颗粒,杀死了海生污损生物幼体和细菌,不仅降低了海水的冲刷腐蚀能力,还避免了铝黄铜换热管因污损生物发生局部腐蚀。另外,调查时发现,换热管束中接触较高流速海水的上三层换热管均选用钛管,其他位置铝黄铜换热管接触的海水流速均小于 $1 \text{ m}/\text{s}$,这种设计避免了铝黄铜换热管的冲刷腐蚀。

调研时发现,海水侧大部分铝黄铜换热管呈黄色或黄绿色的原金属色,根据文献[12—13]的中关于氧化膜厚度与颜色的关系可知,此时铝黄铜腐蚀很轻微,氧化膜增厚不大,保持透明,其厚度小于 50 nm。局部呈浅红色-紫色-蓝紫色的少数换热管处发生了轻微腐蚀,氧化膜增厚。氧化膜下金属表面的部分 Zn 被溶解并向外迁移,导致脱锌现象发生。看到的浅红色-紫色-蓝紫色是脱锌的氧化膜内层 Cu_2O 的颜色。浅红色-紫色-蓝紫色的变化是由于光的干涉造成的,其厚度小于 200 nm。根据调研现场换热管的颜色可知,铝黄铜管仅发生很轻微均匀腐蚀和脱锌腐蚀。

与凝结水相比,海水中盐度高,但铝黄铜管的腐蚀更轻。这是因为,在海水中天然存在的有机物(其种类没确定),能在黄铜表面吸附,形成保护膜,起着缓蚀剂作用,抑制铝黄铜的腐蚀^[19],使其比淡水侧腐蚀更轻。因此,海水侧铝黄铜换热管的腐蚀也是可以接受的。

4 结 论

国产万吨级低温多效蒸馏海水淡化装置服役 3 年后,其铝黄铜换热管内外两侧均发生了腐蚀。换热管内壁主要发生全面腐蚀,但其腐蚀率很低,不影响装置服役寿命。内壁还出现轻微点蚀,未对换热管造成实质破坏,可通过定期检测掌握其发展趋势。换热管外壁发生轻微的均匀腐蚀和轻微的脱锌腐蚀,其腐蚀程度比内壁更轻。分析结果表明,铝黄铜换热管腐蚀轻微,不影响装置的正常运行。

参考文献:

- [1] AL-SHAMMIRI M. Multi-effect Distillation Plants: State of the Art[J]. Desalination, 1999, 126: 45—59.
- [2] 孙小军,刘克成,庞毅,等. 国产万吨级低温多效海水淡化技术应用[J]. 水处理技术, 2010, 36(1): 124—127.
SUN Xiao-jun, LIU Ke-cheng, PANG Yi, et al. Application Research of Homemade 12 500 m^3/d Low-temperature Multi-effect Distillation Process[J]. Technology of Water Treatment, 2010, 36(1): 124—127.
- [3] 尹建华,吕庆春,阮国岭. 低温多效蒸馏海水淡化技术[J]. 海洋技术, 2002, 21(4): 22—26.
YIN Jian-hua, LYU Qing-chun, RUAN Guo-ling. Technology of Low Temperature Multiple Effect Distillation for

- Seawater Desalination [J]. Marine Technology, 2002, 21 (4): 22—26.
- [4] 段焕强, 谈探. 中国海水淡化产业现状与趋势[J]. 水工业市场, 2012(3): 49—53.
- DUAN Huan-qiang, TAN Tan. Status and Trends of Chinese Desalination Industry [J]. Water-industry Market, 2012(3): 22—26.
- [5] 冯厚军, 赵河立. 铜材在海水淡化行业应用及需求分析[C]//中国铜加工技术与应用论坛文集. 北京, 2007: 51—58.
- FENG Hou-jun, ZHAO He-li. Industry Applications and Needs Analysis of Copper in the Desalination [C]//China Copper Technology and Application Forum Collection. Beijing, 2007: 51—58.
- [6] 陈寅彪, 张建丽. 低温多效海水淡化与水电联产技术的应用探索[J]. 神华科技, 2009, 27(1): 47—50.
- CHEN Yan-biao, ZHANG Jian-li. The Exploration for Combining Low-temperature Multi-effect Distillation with Power Generators [J]. Shenhua Science and Technology, 2009, 27(1): 47—50.
- [7] 曹军瑞, 赵鹏. 低温多效海水淡化工程材料的选用[J]. 电力勘测设计, 2008 (6): 50—55.
- CAO Jun-rui, ZHAO Peng. Selection of Engineering Material of Distillation of Seawater with Low Temperature and Multi-effect Function [J]. Electric Power Survey & Design, 2008 (6): 50—55.
- [8] NARAIN S, ASAD S H. Corrosion Problems in Low-temperature Desalination Units [J]. Materials Performance, 1992, 31(4): 64—67.
- [9] MALIK Anees U, MAYAN KUTTY P C. Corrosion and Material Selection in Desalination Plants, SWCC 0 & M Seminar, Al Jubail. April 1992.
- [10] 聂鑫, 孙小军. 低温多效蒸馏海水淡化国产阻垢剂的工业试验研究[J]. 华北电力技术, 2012(1): 12—16.
- NIE Xin, SUN Xiao-jun. Test of Localized Antifouling Applied in MED Desalination Plant [J]. Power Station Auxiliary Equipment, 2012 (1): 12—16.
- [11] ROBERGE P R. 腐蚀工程手册[M]. 吴荫顺, 译. 北京: 中国石化出版社, 2004.
- ROBERGE P R. Handbook of Corrsion Engineering [M]. WU Yin-shun, Translation. Beijing: China Petrochemical Press.
- [12] AVANCE U R. 金属的腐蚀与氧化[M]. 华保定, 译. 北京: 机械工业出版社, 1976.
- AVANCE U R. Metal Corrosion and Oxidation [M]. HUA Bao-ding, Translation. Beijing: Machinery Industry Press, 1976.
- [13] 何叔麟, 万传琨. 黄铜带材表面变色原因分析[J]. 腐蚀科学与防护技术, 1991, 3(4): 41—43.
- HE Shu-lin, WAN Chuan-kun. Analysis of Brass Strip Surface Discoloration [J]. Corrosion Science & Protection Technology, 1991, 3(4): 41—43.
- [14] REVIE R W. 尤利格腐蚀手册[M]. 杨武, 译. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- REVIE R W. Uhlig's Corrsion Handbook [M]. Yang Wu, Translation. Beijing: Chimerical Industry Press, 2005.
- [15] 黄桂桥. 铜和铜合金在海水中的耐蚀性[J]. 山东腐蚀与防护, 1989(2): 24—29.
- HUANG Gui-qiao. Corrosion Resistance of Copper and Copper Alloy in Seawater [J]. Shandong Corrosion and Protection, 1989(2): 24—29.
- [16] 黄桂桥. 铜及铜合金在青岛海域的腐蚀和污损[J]. 材料保护, 1997, 30(2): 7—9.
- HUANG Gui-qiao. Corrosion and Fouling of Copper and Copper Alloy in Qingdao Seawaters [J]. Materials Protection, 1997, 30(2): 7—9.
- [17] 夏兰廷, 黄桂桥, 张三平, 等. 金属材料海洋腐蚀与防护[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2003.
- XIA Lan-ting, HUANG Gui-qiao, ZHANG San-ping, et al. Marine Corrosion and Protection of Metal Materials [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2003.
- [19] SCHUMACHER M. Seawater Corrosion Handbook, Park Rideg [M]. New Jersey: Noyes Data Corporation, 1979.

(上接第90页)

- [13] CHEN H, TENG K, LI B, et al. A Research of Solid Rocket Motor Grain Storage Life Forecast Based on Modified Arrhenius Method [J]. Journal of Projectiles, Rockets, Missiles and Guidance, 2011, 4: 065.
- [14] 王春晖, 李忠东, 张生鹏. 航空导弹贮存期寿命分析[J]. 装备环境工程, 2011, 8(4): 68—72.
- WANG Chun-hui, LI Zhong-dong, ZHANG Sheng-peng. Storage Life Analysis of Aircraft Missile [J]. Equipment Environmental Engineering, 2011, 8(4): 68—72.
- [15] 周望, 胡滨, 王津梅, 等. 阿伦尼乌斯公式在弹药贮存寿命评估中的应用[J]. 装备环境工程, 2011, 8(4): 1—4.
- ZHOU Wang, HU Bin, WANG Jin-mei, et al. Application of Arrhenius Equation in Storage Life Evaluation of Ammunition [J]. Equipment Environmental Engineering, 2011, 8(4): 1—4.