

硫化锰夹杂溶解和微生物存在对不锈钢管的点蚀

姬鄂豫^{a*} 陈海玲^a 李长鸣^b(^a 南阳理工学院 南阳 473004; ^b 河南电力试验研究院 郑州 450007)

摘 要 结合发电厂凝汽器不锈钢管内壁腐蚀部位分布规律和腐蚀外貌特征,分别对腐蚀部位沉积物、内壁蚀孔附近管材成分进行扫描电子显微镜观察和能谱分析,探讨了管材中 MnS 溶解与微生物对凝汽器不锈钢管腐蚀的电化学反应机理,发现二者在点蚀形成过程中具有协同作用,并在综合分析影响不锈钢腐蚀的各种因素的基础上,提出了不锈钢凝汽器在运行过程中应采取的防护措施。

关键词 凝汽器,不锈钢管,MnS 溶解,微生物腐蚀

中图分类号:O646.6

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2012)01-0100-06

DOI:10.3724/SP.J.1095.2012.00037

与凝汽器铜管相比,不锈钢管作为冷却管有显著的优点:具有耐汽蚀、耐冲刷和耐腐蚀性,还有很好的机械性能、经济性能,总的传热性能也不差。所以现在电厂越来越多地使用不锈钢管凝汽器。但不锈钢管若使用条件不当,也易出现点蚀等问题,严重时会出现腐蚀泄漏^[1]。

某电厂一期装机容量为进口 2 × 350 MW 机组,采用 ABB 产 DK3Y-20104 型亚临界凝汽式汽轮机,凝汽器为单压、双通、表面式,换热面积 20 145 m²,换热管选用 φ25.4 × 0.7 的进口 TP316L 不锈钢,分内外两侧,内侧进水外侧出水,水室内部采用牺牲阳极的阴极保护方式,配有胶球清洗装置,每周定期投入胶球清洗。电厂取水的水库库容量约 10 亿 m³,水质为地表二类,机组采用开式循环冷却方式,循环水泵房建在附近水库,冷却水不使用杀生剂、缓蚀阻垢剂,通过凝汽器后回到水库。机组自 1997 年 6 月投产运行至今,经过 2 个大修周期。2009 年 10 月 #2 机组大修中,检查发现凝汽器不锈钢管内部普遍存在沉积物和粘泥,经高压水清洗后,除去了沉积物和粘泥,凝汽器灌水查漏后,发现外侧凝汽器有近千根管泄漏。通过抽管检查,对凝汽器不锈钢管腐蚀泄漏原因进行分析研究,确认了腐蚀的主要原因和影响因素,并提出了防止凝汽器不锈钢管腐蚀的方案。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

SMG800 型体视显微镜(北京冠普佳科技有限公司);JSM-5610LV 型扫描电子显微镜(日本 JEOL 公司);Oxford 0587 型 X 射线能谱仪(EDS,英国 Oxford 公司);硝酸为分析纯。

1.2 实验方法

现场观察并取样标记,将管样对剖,首先进行普遍目视检查,对沉积物原始形貌体视镜检查和电子显微镜检查;然后进行机械清洗和化学清洗,对腐蚀部位进行体视镜检查和电子显微镜检查;最后对沉积物和腐蚀部位取样,运用 X 射线能谱分析仪进行成分分析。

2 结果与讨论

2.1 凝汽器水侧外观检查

观察到凝汽器管板胀口完好,部分凝汽器管内有胶球堵塞。出水口侧水室管板、拉筋和凝汽器管表面均有粘泥、贝类等生物附着;出水口侧管板、内壁有较密集贝类附着,管内下部附着较厚的生物粘泥和贝类,如图 1 和图 2 所示。

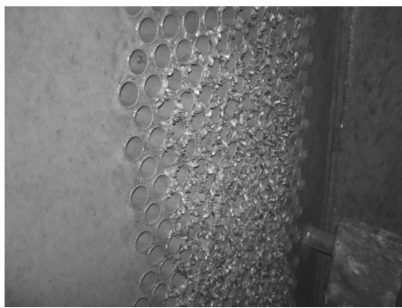


图 1 出水侧管口附着贝类生物的光学显微镜相片
Fig. 1 Optical image of shellfish creatures adhering on the water outlet

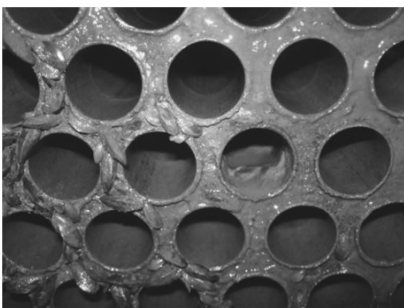


图 2 出水侧管口内壁附着粘泥和贝类的光学显微镜相片
Fig. 2 Optical image of sticky mud and shellfish creatures adhering on the inwall of the water outlet

2.2 检查孔蚀部位分布规律

抽取 10 余根泄漏管样检查,管样对剖后发现,管内表面有易脱落的薄层沉积物(图 3),清除沉积物后发现,发生腐蚀的部位有许多细小的蚀孔,蚀孔分布有如下规律:1)蚀孔均距出水口侧 1~2 m 处;2)蚀孔均分布在有较多的沉积物垢层下,且大多位于管内壁正下方;3)不锈钢管汽侧蚀孔孔径明显大于水侧,且蚀坑形状不规则;水侧蚀孔则为较规则的圆形,蚀坑周围较平整,无其它局部腐蚀或缺陷。此外,管内壁上方也有沉积物附着,可推测为管内流速过慢,黏粘性生物附着所致。

2.3 体视镜观察腐蚀形貌

通过体视镜检查(视野直径 7 mm),不锈钢管腐蚀部位汽侧(外壁)和水侧(内壁)的腐蚀形貌分别见图 4 和图 5。

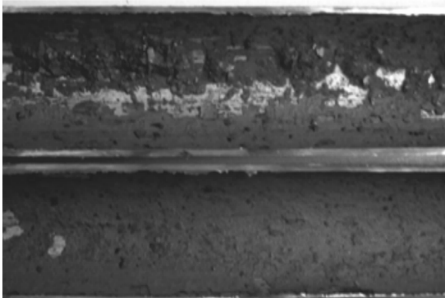


图 3 管内壁腐蚀后形貌的光学显微镜相片
Fig. 3 Optical image of corrosion morphology of the tube's inwall

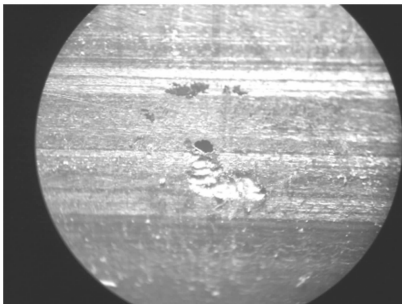


图 4 汽侧腐蚀部位形貌的光学显微镜相片
Fig. 4 Optical image of morphology of the corrosion part on the steam side

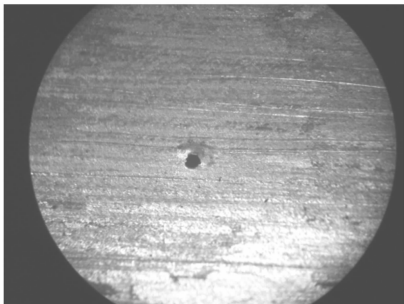


图 5 水侧腐蚀部位形貌的光学显微镜相片
Fig. 5 Optical image of morphology of the corrosion part on the water side

从图 4 汽侧的腐蚀形状和大小看,汽侧腐蚀坑仍可以理解为汽蚀坑。原因是凝汽器运行时汽侧为真空状态,水侧为带一定压力的水库水,管内接近出水口处水温相对汽侧要低 3~5℃,当蚀孔穿透不锈钢管后,就会形成一细小的喷嘴,管内压力水经喷嘴高速喷出后迅速汽化扩散,产生高速水雾冲击管壁,从而在管外壁对应蚀孔周围形成溅蚀坑,长时间后蚀孔外部变大且不规则。

从图 5 水侧的腐蚀形状看,属于典型的“闭塞腐蚀孔穴(OCC)”。点蚀坑基本上均是口小里面大,甚至表面上肉眼还看不出有蚀坑,但若将表面稍稍磨掉一点,就会出现较大的蚀坑,且在一定的深度上越

来越大。因此,腐蚀应该是从水侧开始的。

2.4 化学清洗前后凝汽器不锈钢管内沉积物分析

首先用电子显微镜观察内壁沉积层原始外侧表面,可见有 2 种主要结构形态:纺锤状和纤维网状,其电子显微镜照片见图 6A 和 6B。

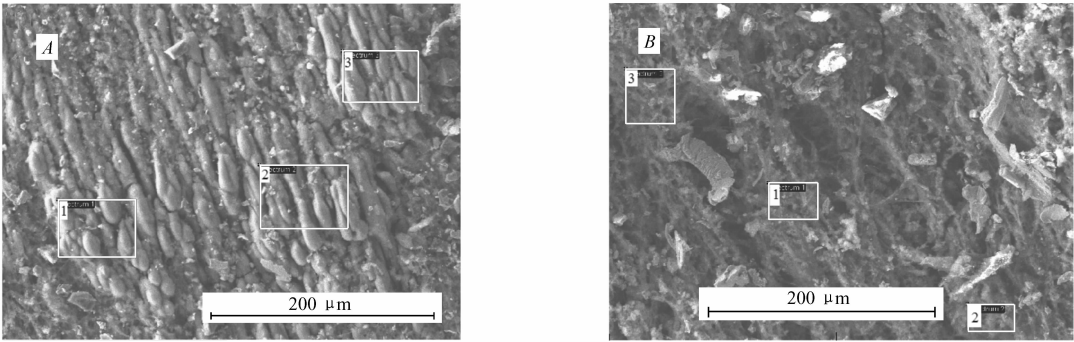


图 6 内壁沉积层原始外侧表面纺锤状和纤维网状 2 种主要结构形态扫描电子显微镜观察

Fig.6 SEM images showing two main shapes of the original deposited layer, spindle-sahped(A) and fiber-mesh-shaped(B)
The squares marked the sampling positions

对图 6A 和 6B 中的 3 个取样点进行能谱分析,结果如表 1 和表 2 所示。

表 1 纺锤状沉积部位能谱分析数据

Table 1 EDS analysis of the elemental contents in the spindle deposited parts

Position	C	O	Mg	Al	Si	Ca	Mn	Fe	Total
1	13.09	35.37		0.61	0.79	4.38	43.21	2.55	100.00
2	14.18	37.78	0.77	0.74	0.93	4.00	38.15	3.45	100.00
3	12.46	39.47		0.55	1.04	3.97	40.67	1.85	100.00

表 2 纤维网状沉积部位能谱分析数据

Table 2 EDS analysis of the elemental contents in the fiber-mesh deposited parts

Position	C	O	Al	K	S	Si	Ti	Ca	Cr	Mn	Fe	Total
1	21.83	34.79	8.53	0.67	0.34	4.12	0.54	2.29		22.79	4.09	100.00
2	22.17	27.01	2.94	1.04		8.00	0.73	3.44		29.17	5.50	100.00
3	15.51	5.95							5.23	27.96	45.35	100.00

纺锤状沉积是一种锰的优势沉积形式,锰的含量尤其为高,结合其含氧量,锰氧化物的含量将超过 60%,可以确定主要是锰细菌腐蚀中沉积的锰的氧化物(文献[2]认为氧化物主要以 γ -MnOOH 形式存在),是锰细菌腐蚀存在的重要化学证据,也是锰细菌活动的生化反应对水中痕量锰选择性富集的结果,内壁沉积物层本质上是微生物活动产物层。

内壁沉积层用一定浓度的硝酸溶液充分清洗后,进行电子显微镜观察和能谱分析,电子显微镜和能谱取样点照片见图 7。能谱分析数据见表 3。

由能谱数据分析可见,清洗后锰的化合物彻底清除,C 和 O 成为最主要元素;清洗排除了无机碳(碳酸盐)存在的可能性,确认微生物活动产生的有机碳水化合物是内壁沉积层的骨架。

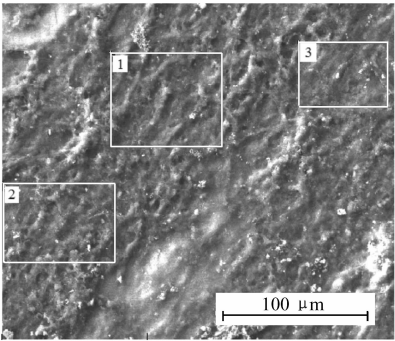


图 7 内壁沉积层下(化学清洗后)扫描电子显微镜观察和能谱取样点

Fig.7 SEM image of tube's inwall under deposited parts(after chemical cleaning) and the squares marked the sampling-positions for EDS measurement

表 3 内壁沉积层下(化学清洗后)能谱分析数据

Table 3 EDS analysis of the elemental contents of the tube’s inwall under deposited parts(after chemical cleaning)

Position	C	O	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Fe	Ba	others	Total
1	27.88	42.02	0.46	4.75	7.61	0.66	1.08	0.61	4.09	1.92	11.73	100.00
2	30.54	43.22	0.49	4.37	7.74	1.17	1.32	0.65	5.50	3.61	5.60	100.00
3	27.01	42.25	0.51	4.19	6.92	1.56	1.19	0.57	45.35	5.41	9.16	100.00

2.5 内壁蚀孔附近的电子显微镜和能谱分析

内壁蚀孔附近和正常部位的电子显微镜观察和能谱取样点分别见图 8 和图 9,相应的取样点处元素能谱分析数据分别见表 4 和表 5。

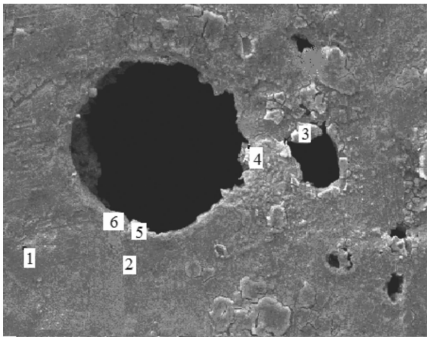


图 8 内壁蚀孔附近扫描电子显微镜观察和能谱取样点

Fig.8 SEM image of the tube’s inwall near a corrosion hole and numbers indicate the sampling-points for the EDS analysis

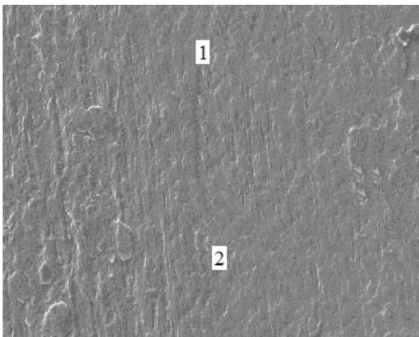


图 9 内壁正常部位扫描电子显微镜观察和能谱取样点

Fig.9 SEM image of the normal parts of the tube’s inwall and numbers indicate the sampling-points for the EDS analysis

表 4 内壁蚀孔附近能谱分析数据

Table 4 EDS analysis of the elemental contents of the tube’s inwall near a corrosion hole

Position	C	O	Na	Mg	Si	S	Cl	Ca	Cr	Mn	Fe	Ni	Total
1	8.31	16.97			0.77	0.78	0.46	0.61	13.15	1.25	50.42	7.28	100.00
2	10.15	16.75			0.80	0.96		0.48	12.50	1.18	50.71	6.46	100.00
3	9.19	25.51			1.51	1.33	1.30	2.71	10.61	1.78	46.07		100.00
4	16.15	15.86	1.06		0.70	0.95		0.51	12.34	1.90	44.31	6.23	100.00
5	24.97	27.15	1.15	1.22	0.55	0.31	0.31	2.58	7.19	1.80	26.95	4.00	100.00
6	23.65	18.66	1.45	0.90	0.92	0.38	0.38	0.96	9.92	1.67	34.73	4.98	100.00

表 5 内壁正常部位能谱分析数据

Table 5 EDS analysis of the elemental contents of the normal parts of the tube’s inwall

Position	C	O	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo	Total
1	3.02	15.06	0.83	12.80	3.99	53.08	8.75	2.47	100.00
2	5.89	13.47		12.56	3.48	53.33	8.56	2.70	100.00

由表 4、表 5 分析可知,相比周边正常平整表面,局部腐蚀部位存在腐蚀性元素 S 和 Cl,特别是 S 含量异常高,且 C 含量显著增大,抗腐蚀的合金成分 Cr、Mn、Ni 和 Mo 明显缺失。

2.6 腐蚀原因探析

2.6.1 MnS 溶解 电厂凝汽器不锈钢管一般为不锈钢带卷制的有缝焊管。在不锈钢带的压轧过程中,硫的加入能改善切削加工性能,但硫含量过高会影响不锈钢的抗腐蚀性能,所以加入量一般小于 0.03%。不锈钢中的硫一般是以 MnS 的形式存在,并以针状分布,普遍认为不锈钢的点蚀与 MnS 夹杂有关^[3-4]。文献[5]利用高分辨率透射电子显微技术,发现硫化锰夹杂中弥散分布着具有八面体结构的

氧化物(MnCr_2O_4)纳米颗粒,形成了 $\text{MnCr}_2\text{O}_4/\text{MnS}$ 纳米微电池,在电解质溶液存在的环境中会导致 MnCr_2O_4 周围的硫化锰优先发生溶解。

由内壁蚀孔附近能谱分析数据(表4),发现蚀孔附近S含量异常高,也说明了蚀孔处于MnS夹杂区域。内壁蚀孔附近Mn含量减少,而沉积物中Mn含量增加(表1),也证明MnS在纳米微电池中作为阳极发生了溶解,并可推测蚀坑处原来有更高的硫含量。

2.6.2 微生物的影响 由电厂水质分析可知,水中腐植酸含量较高(可达2 mmol/L),而腐植酸具有胶体性质,有很好的吸附粘结作用,容易优先吸附在不锈钢管壁。附着在凝汽器管壁的贝类分泌出粘性物质,一方面有利于其它微生物的吸附,慢慢在管壁表面形成微生物膜,随着时间的延长,浮游细菌和非生物离子也被吸附在微生物膜中;另一方面分泌物是酸性的^[6],在膜内形成酸性环境,微生物膜的扩散屏障作用使金属与本体溶液界面状态发生了很大变化,例如pH值、氧浓度、基质浓度、代谢产物浓度、溶解盐浓度和有机物质浓度等均与溶液本体不同,形成了金属表面的浓差电池,产生腐蚀^[7]。

对不锈钢腐蚀起主要作用的微生物是藻类、铁氧化菌、锰铁氧化菌和硫酸盐还原菌等^[8]。锰细菌将可溶态的 Mn^{2+} 氧化成不溶性的锰,一定浓度的 Fe^{2+} 不仅可以促进锰细菌的生长,而且 Fe^{2+} 化学氧化形成氢氧化铁絮状胶体颗粒,对 Mn^{2+} 有吸附和沉降作用^[9-10],凝汽器不锈钢管内腐蚀部位沉积物含有大量的锰(表1)可以证明锰铁细菌的存在。管内壁上沉积物附着和出口处管内存在大量泥垢及贝类,说明管内流速较慢。流速低更有利于水中固形物的沉积和细菌的附着繁殖。当水中氯化物含量高,pH值低、有锰沉积或溶解氧含量低,则沉积物下点蚀几率会更加大,最终导致孔蚀形成。

2.6.3 MnS溶解与微生物对腐蚀的协同作用 文献[5]认为,不锈钢中MnS夹杂产生了 $\text{MnCr}_2\text{O}_4/\text{MnS}$ 纳米微电池,阴极发生氧的还原反应,阳极首先发生MnS溶解,但文中并未给出其反应机理。文献[11]认为,钢中 $\alpha(\text{Fe},\text{Mn})\text{S}$ 在潮湿的环境中先离解,而后氧化生成 $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3(\text{Mn}_3\text{O}_4)$ 微小胶体颗粒的沉淀,最后在微小的 $\gamma\text{-Mn}_2\text{O}_3(\text{Mn}_3\text{O}_4)$ 颗粒周围开始锈蚀。Dieter等^[13]的研究表明,仅有 O_2 存在而没有锰氧化菌或者某些特殊矿物存在时,Mn(II)在数年内很难被氧化。且有相关的研究表明, Mn^{2+} 在水环境中的氧化主要是微生物过程^[12]。综合以上分析,可以推断:不锈钢MnS夹杂物中 MnCr_2O_4 催化了Mn(II)氧化成Mn(III,IV), MnCr_2O_4 八面体周围的MnS优先溶解,腐蚀管材,随后粗糙的表面微生物大量附着,锰细菌对硫化锰的溶解开始发挥主要作用,形成微生物腐蚀。微生物的存在产生阴极去极化作用,更加速了点蚀的过程。

3 结 论

由以上的分析可以看出,凝汽器不锈钢管发生点蚀主要有以下3个主要原因:1)不锈钢压轧中存在夹杂,MnS溶解导致腐蚀具有必然性;2)水库中富营养成分的存在,凝汽器管中流速明显偏低,生物粘泥附着在不锈钢管内壁,产生微生物腐蚀;3)MnS溶解引起的腐蚀与微生物腐蚀产生协同作用,加速了点蚀的形成,甚至穿孔。

针对腐蚀发生的原因,在凝汽器运行中,应注意采取以下几方面防护措施:1)应注意水质变化,最好采用环保无污染型化学杀菌或电子类杀菌灭藻方式,尽量避免淤泥和微生物沉积;2)停机检修中,清除不锈钢管内壁微生物膜,通过凝汽器灌水查漏,对已经发生不锈钢管点蚀泄漏的,应堵塞漏管,防止腐蚀进一步扩大。

参 考 文 献

- [1] LIANG Lei, XIU Sigang, ZHU Yunpeng, *et al.* Study on the Corrosion of 304 Stainless Steel Tube for Condenser[J]. *Turbine Technol*, 2007, **49**(1): 78-81 (in Chinese).
梁磊,修思刚,朱云鹏,等. 304 不锈钢管凝汽器腐蚀原因研究[J]. *汽轮机技术*, 2007, **49**(1): 78-81.
- [2] Ralph D E, Stevenson J M. The Role of Bacteria Inwall Clogging[J]. *Water Res*, 1995, **29**: 365-369.
- [3] Baker M A, Castle J E. The Initiation of Pitting Corrosion at MnS Inclusions[J]. *Corros Sci*, 1993, **34**(4): 667-682.
- [4] Williams D E, Newman R C, Song Q, *et al.* Passivity Breakdown and Pitting Corrosion of Binary Alloys[J]. *Nature*, 1991, **350**: 216-219.

[5] Zheng S J, Wang Y J, Zhang B, *et al.* Identification of MnCr_2O_4 Nano-octahedron in Catalysing Pitting Corrosion of Austenitic Stainless Steels[J]. *Acta Mater*,2010,**58**:5070-5085.

[6] YANG Ning,REN Sulian,SONG Weibo. Mucous Cells in the Alimentary Tract of Meretrix Meretrix[J]. *J Fish China*, 2005,**29**(4):461-466(in Chinese).
杨宁,任素莲,宋微波. 文蛤消化道粘液细胞研究[J]. 水产学报,2005,**29**(4):461-466.

[7] XIE Qun. Influence of Microbial Corrosion and Chlorine Biocide in Cooling Water of Stainless Steel Condenser Tube[J]. *East China Electr Power*,2002,(9):30-32(in Chinese).
解群. 冷却水中微生物腐蚀及含氯杀生剂对凝汽器不锈钢管的影响[J]. 华东电力,2002,(9):30-32.

[8] LI Xing. Problems and Countermeasures in Using the Condenser of Stainless Steel Tube[J]. *Tianjin Electr Power Technol*, 2008,(4):18-19(in Chinese).
李兴. 不锈钢凝汽器管使用中的问题与对策[J]. 天津电力技术,2008,(4):18-19.

[9] WANG Fang,XU Xuping,ZHENG Xiaodan,*et al.* Influencing Factors of Manganese Oxidation of Manganese Bacterium [J]. *J Fujian Teachers Univ*(Nat Sci),2010,**26**(2):111-114(in Chinese).
王芳,许旭萍,郑晓丹,等. 锰细菌氧化锰的影响因素研究[J]. 福建师范大学学报(自然科学版),2010,**26**(2): 111-114.

[10] QIN Songyan,MA Fang,HUANG Peng. Ferrous-Manganese Oxidizing Bacteria from the Nature Water[J]. *Environ Sci*, 2008,**29**(6):1649-1654(in Chinese).
秦松岩,马放,黄鹏. 自然水体中铁-锰氧化细菌的研究[J]. 环境科学,2008,**29**(6):1649-1654.

[11] Wranglen G. Pitting and Sulphide Inclusions in Steel[J]. *Corros Sci*,1974,**14**(5):331-349.

[12] Dieter D, Werner S. Is Dissolved Mn^{2+} Being Oxidized by O_2 in Absence of Mn-Bacteria or Surface Catalysts? [J]. *Geochim Cosmochim Acta*,1984,**48**(7):1571-1573.

[13] HAO Ruixia,PENG Shenglin. Bacterial Oxidation and Accumulation of Manganese[J]. *Mar Geol Quat Geol*,1998,**18**(2): 69-74(in Chinese).
郝瑞霞,彭省临. 细菌对锰的氧化和聚集作用[J]. 海洋地质与第四纪地质,1998,**18**(2):69-74.

Pitting Corrosion of Stainless Steel Pipes via MnS Dissolution and Microbial Corrosion

Ji Eyu^{a*}, CHEN Hailing^a, LI Changming^b

(^aNanyang Institute of Technology,Nanyang 473004,China;

^bHenan Electric Power Test Research Institute, Zhengzhou 450007,China)

Abstract The microstructure and composition of the stainless steel water tubes used for the condensers in power plants and the deposits near the corrosion holes were analyzed by SEM and EDS, respectively. The electrochemical reaction mechanism of MnS dissolution and microbial corrosion were explored, and a synergistic effect of both corrosions was found in the process of pitting corrosion. Based on the comprehensive analysis of various factors affecting the stainless-steel's corrosion, some preventive measures are put forward to help the stainless steel condensers function smoothly.

Keywords condenser, stainless steel pipe, dissolution of MnS, microbial corrosion