

# CARR 二回路冷却系统碳钢管道的腐蚀与防护

张文娟, 徐凤霞, 吴献斌, 刘 冕, 丁 丽, 李图林

(中国原子能科学研究院 反应堆工程研究设计所, 北京 102413)

**摘要:** 针对中国先进研究堆(CARR)的特殊性, 以静态挂片实验与动态模拟实验相结合, 采用挂片失重的方法计算腐蚀速率, 着重从  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Ca}^{2+}$  浓缩比, pH 值, 缓蚀阻垢剂浓度等方面开展了碳钢腐蚀影响因素的分析与研究。结果表明, 在 CARR 二回路中,  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Ca}^{2+}$  的浓缩比为 2~3, pH 值为 8.0~8.5, 缓蚀阻垢剂 LJ-301 的浓度为 0.12 g/L 左右的水质为最佳状态, 经 24 h 浸泡或循环水冲击下, 20# 碳钢的防腐效果明显。

**关键词:** 中国先进研究堆; 二回路; 腐蚀规律; 防护措施

中图分类号: TG172.5

文献标志码: A

文章编号: 1000-6931(2015)10-1855-05

doi: 10.7538/yzk.2015.49.10.1855

## Corrosion and Protection of Carbon Steel Pipe in Cooling System of CARR Secondary Loop

ZHANG Wen-juan, XU Feng-xia, WU Xian-bin, LIU Mian, DING Li, LI Tu-lin

(China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275-43, Beijing 102413, China)

**Abstract:** According to the characteristics of CARR, the weight loss measurement was used to calculate the corrosion rate. This method combined the static test and dynamic simulation associated with the analysis of the factors for carbon steel corrosion, and the ion concentration ratios of  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Ca}^{2+}$  and the pH value as well as the content of corrosion inhibitor LJ-301 were mainly studied. The results show that in the secondary loop of CARR, the water quality is at the best state when  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Ca}^{2+}$  concentration ratios are 2-3, pH value range is 8.0-8.5, and the concentration of corrosion inhibitor LJ-301 is about 0.12 g/L. The anti-corrosion effect of 20# carbon steel is obvious after 24 hours soak or water impingement.

**Key words:** CARR; secondary loop; corrosion rule; protective measure

中国先进研究堆(CARR)的二回路冷却水系统必须保证反应堆正常运行工况和预计运行事件工况(不包括二次冷却水系统本身故障和丧失外电源事故)下,各系统所产生的热量通过冷却塔传输到最终热阱——大气。系统中用于

传输冷却水的管道材质为 20# 碳钢,由于 CARR 二回路为间冷敞开式循环水系统,且原水和补充水均来自工业用水,运行过程中不可避免地会引入各种腐蚀性离子,从而诱发管道的严重腐蚀,导致二回路或冷却设备结构完整

性被破坏;腐蚀产物在辐射场作用下被活化成为放射性核素,或沉积在回路的发热部位(如换热器的二次侧表面),使传热效果恶化<sup>[1]</sup>,严重影响反应堆热量的传输,甚至可能威胁反应堆的安全。因此,对 CARR 二回路中碳钢管道进行腐蚀与防护研究对维护反应堆的安全、稳定和经济运行具有重要的现实意义。

在探索碳钢在循环冷却水中的腐蚀规律以及寻求腐蚀防护的新途径方面,国内外研究机构、核电站和石油炼化企业均已开展了大量研究<sup>[2-7]</sup>。但 CARR 的防腐研究具有一定的特殊性,与石油炼化等企业的腐蚀问题相比,CARR 管道和换热器有放射性,厂家运回清理的费用高、经放射性污染的设备出入受限,且对工作人员会有一定的辐射危害;与核电站的海水腐蚀研究相比,CARR 二回路冷却水为工业用水,腐蚀原因分析和防护的侧重点不同;与其他反应堆中的管式换热器相比,CARR 的板式换热器物理清洗困难,拆卸后复原无法保证完整无渗漏。

本文针对 CARR 的具体情况,分别在静态和动态循环水两种状态下进行碳钢的腐蚀实验研究,分析不同水质条件的循环冷却水对碳钢管道腐蚀行为的影响规律,得到适宜的反应堆运行水质范围,旨在 CARR 二回路冷却水系统的管道清洗、水质监测与防护措施的确立提供理论基础与实验依据。

## 1 实验条件

### 1.1 原水和预膜后二次水水质以及腐蚀验证实验

2012年2月,本实验小组对 CARR 二回路的循环冷却水进行了预膜处理(即在循环水运转初期投加较高的缓蚀阻垢剂用量以提高管道表面的成膜效果),共使用 LJ-301 缓蚀阻垢剂 600 kg。预膜过程中进行了碳钢的挂片实验,观察到挂片上出现了预期的彩虹膜,且没有明显腐蚀现象。对水中的有机磷、总铁和浊度进行了定期检测,水中总铁浓度增加不太明显,但有机磷含量满足预膜要求;同时检测了水中的离子浓度和原水的水质情况,检测结果列于表 1。

CARR 二回路用水量大,预膜时需消耗大量水资源;且 CARR 是提供中子实验的研究平台,根据用户实验需求进行开堆,不能满足缓蚀

阻垢剂投加后系统长期热态运行的要求。因此,在实验室模拟 CARR 二回路循环水静态、动态两种状态时,通过改变水质及药剂使用量控制水质条件,尽可能降低管道腐蚀对系统和设备的影响,是较为经济、实际的研究方案。

表 1 CARR 原水和预膜后二次水水质检测结果

Table 1 Quality test results of CARR raw water and secondary water after prefilming

检测项目	原水水质	预膜后二次水水质
电导率, $\mu\text{S}/\text{cm}$	495	1 208
pH 值	7.76	8.59
总碱度, $\text{mg}/\text{L}$	187.7	435.4
$\text{Cl}^-$ 浓度, $\text{mg}/\text{L}$	11.6	37.7
$\text{Ca}^{2+}$ 浓度, $\text{mg}/\text{L}$	60.52	156.8
$\text{Mg}^{2+}$ 浓度, $\text{mg}/\text{L}$	24.55	48
$\text{SO}_4^{2-}$ 浓度, $\text{mg}/\text{L}$	49.8	151.1
钙硬度 <sup>1)</sup> , $\text{mg}/\text{L}$	81.5	267.8
有机磷浓度, $\text{mg}/\text{L}$	0.180 7	9.436 5

注:1) 以  $\text{CaCO}_3$  浓度计

预膜处理后对挂片腐蚀情况进行了验证实验,实验所用挂片材质为 20# 碳钢,规格为 II 型(尺寸为  $72.4 \text{ mm} \times 11.5 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ ,表面积为  $20 \text{ cm}^2$ ),使用前经去离子水和无水乙醇处理<sup>[8]</sup>,干燥 24 h 以上并称重。实验温度为  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  左右,每个水质条件下平行悬挂 3 个挂片,将挂片分别挂入装有原水和预膜后二次水的 2 个烧杯中,体积为 1 L,挂片周期为 24、48、120、168、192 h。实验结束后去除挂片腐蚀产物、干燥、称重,以实验前后挂片失重量计算腐蚀速率,计算公式<sup>[9]</sup>如下:

$$V = \frac{8.76\Delta W}{\rho St} \quad (1)$$

式中: $V$  为以腐蚀深度表示的腐蚀速率,  $\text{mm}/\text{a}$ ;  $\Delta W$  = 挂片初始质量 - 去除腐蚀产物后的挂片质量,  $\text{g}$ ;  $\rho$  为碳钢密度,  $\text{g}/\text{cm}^3$ ;  $S$  为挂片表面积,  $\text{m}^2$ ;  $t$  为腐蚀时间,  $\text{h}$ 。

### 1.2 静态腐蚀实验

以工业用水为原水,在其他条件恒定的情况下,改变  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Ca}^{2+}$  的浓缩比(循环水与补充水中含盐量之比,其中补充水来自工业用水,水质同原水水质),对缓释阻垢剂 LJ-301 浓度及 pH 值进行静态挂片模拟实验(挂片处理及实验操作同 1.1 节),持续反应 24 h 后进行失重测量,计算 20# 碳钢的腐蚀速率。

### 1.3 动态腐蚀实验

使用Ⅲ型 20# 碳钢挂片,规格为 40 mm×13 mm×2 mm,表面积为 12 cm<sup>2</sup>,挂片处理同 1.1 节。

以石英玻璃为原料配以小型水泵制造开放式回路,以工业用水为原水,实验温度为 20 ℃左右,固定 Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Mg<sup>2+</sup> 和 Ca<sup>2+</sup> 的浓缩比以及缓释阻垢剂 LJ-301 的浓度,改变 pH 值进行动态循环模拟实验(流速为 1 000 L/h),持续反应 24 h 后进行失重测量,计算 20# 碳钢的腐蚀速率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 原水及预膜后二次水腐蚀验证结果

对 CARR 二回路的循环冷却水进行原水及预膜处理后二次水的挂片腐蚀验证实验结果列于表 2。由表 2 可见,预膜前后碳钢的腐蚀情况截然不同。在原水中,碳钢的腐蚀速率随着时间的延长总体呈快速上升的趋势,之后逐渐稳定在 0.1 mm/a 左右,而在预膜后的二次水中,碳钢的腐蚀速率在腐蚀初期较高,但随着时间的延长,腐蚀速率很快下降,之后稳定在 0.07 mm/a 左右,符合《工业循环冷却水处理设计规范(GB 50050—2007)》中循环冷却水中碳钢设备的腐蚀速率应小于 0.075 mm/a 的要求,说明预膜处理产生了一定的效果。但由于当时水温较低,二回路循环系统处于冷态运行,并没有进行上塔冷却,蒸发量不大。对于敞开式循环冷却水系统,水在循环水塔冷却的过程中将会不断蒸发,原水中所含的杂质、盐分均留在循环水中,因而造成盐分浓度增大;此外,长期运行中必然要补充新鲜水,而补充水又会引入更多的腐蚀性离子,不可避免地会增大腐蚀速率。基于此,缓蚀阻垢剂的用量需进行一定程度的调整。

表 2 20# 碳钢在原水和预膜后二次水中的腐蚀结果

Table 2 Corrosion results of 20# carbon steel in raw water and secondary water after prefilming

实验周期/h	腐蚀速率/(mm·a <sup>-1</sup> )	
	原水	预膜后二次水
24	0.067 33	0.099 84
48	0.041 79	0.092 87
120	0.125 38	0.069 66
168	0.106 48	0.064 35
192	0.110 87	0.069 37

### 2.2 静态条件水质参数对 20# 碳钢腐蚀速率的影响

#### 1) 离子浓缩比

图 1 为 Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Mg<sup>2+</sup> 和 Ca<sup>2+</sup> 浓缩比与碳钢腐蚀速率的关系。

由图 1a 可看出,腐蚀速率随着 Cl<sup>-</sup> 浓缩比的增大总体呈增大趋势,这是因为介质中的 Cl<sup>-</sup> 会促进碳钢的局部腐蚀;当 Cl<sup>-</sup> 含量逐渐增大时,会穿透金属表面渗入其中,增大反应面积,促进反应的进行<sup>[4]</sup>。当 Cl<sup>-</sup> 浓缩比为 1 和 3 时,挂片的腐蚀速率较低。结合 CARR 二回路冷却水系统的实际情况,随着二回路水循环、上塔蒸发以及补充水的加入,循环水中的离子浓度会增大,浓缩比为 1 不现实,所以 Cl<sup>-</sup> 的最佳浓缩比取 3。

由图 1b 可看出,加入 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 后,碳钢的腐蚀速率先明显降低后升高,随着 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 浓度的进一步增大,腐蚀速率只有小幅波动,碳钢腐蚀速率最低点在 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 浓缩比为 3 处。

由图 1c、d 可看出,随着 Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup> 含量的增高,碳钢挂片的腐蚀速率总体呈增加趋势。图 1d 中,随着 Ca<sup>2+</sup> 浓度的增大腐蚀速率有小幅降低后明显增高,这可能是因为碳钢表面被碳酸钙沉淀所覆盖而得到一定保护。但由于 Ca<sup>2+</sup> 的浓度不足以形成大面积的沉淀膜,碳钢的大部分仍裸露在外,使得碳钢表面的腐蚀阳极区面积减小,即出现大阴极小阳极的情况,从而使碳钢局部腐蚀加剧<sup>[4,7,10]</sup>。结合 CARR 二回路实际情况,取 Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup> 的最佳浓缩比为 2。

#### 2) 缓释阻垢剂浓度

图 2 为 LJ-301 缓释阻垢剂含量与碳钢腐蚀速率的关系。由图 2 可看出,随着缓释阻垢剂浓度的增大,碳钢的腐蚀速率急速下降,在 LJ-301 浓度为 0.12 g/L 时,曲线出现拐点,腐蚀速率的变化趋于平缓。由于磷酸盐在水中易促进藻类生长<sup>[10]</sup>,考虑到其对环境的影响,取 LJ-301 缓释阻垢剂的最佳用量为 0.12 g/L 左右。

#### 3) pH 值

图 3 为 pH 值与碳钢腐蚀速率的关系。由图 3 可看出,提高循环冷却水的 pH 值可降低碳钢的腐蚀速率,当 pH 值提高至 8.0 时,碳钢的腐蚀速率变化趋于平缓。这是因为在敞开式循环冷却水系统中含有饱和的溶解氧,当 pH 值达到 8.0 以上时,氧能使碳钢表面生成一层

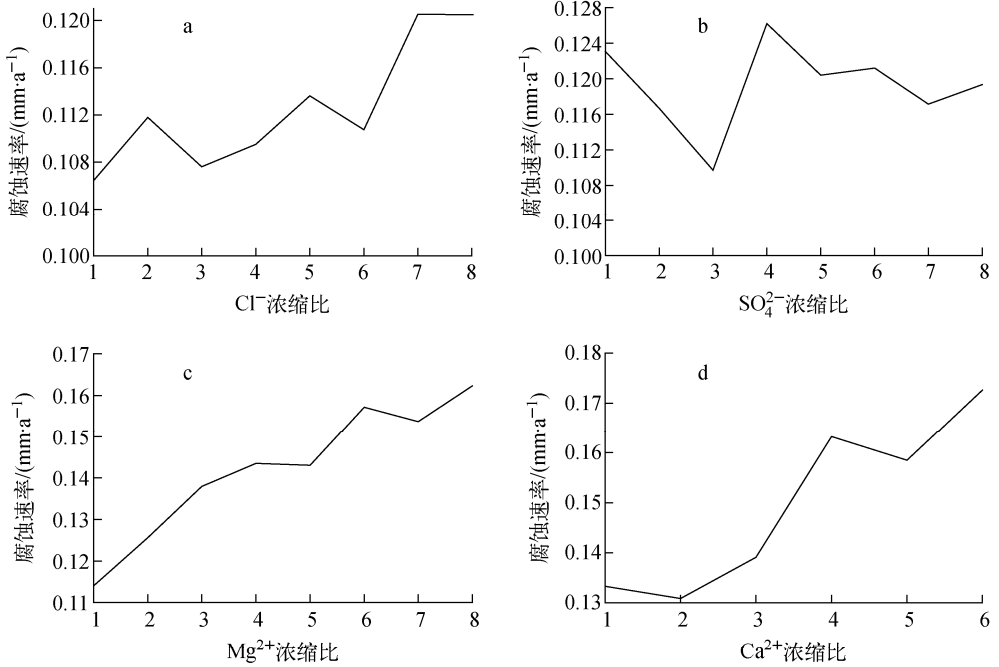


图1 离子浓缩比与碳钢腐蚀速率的关系

Fig. 1 Relationship of ion concentration ratio and corrosion rate of carbon steel

钝化膜( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ),使碳钢得到保护,增加金属的抗腐蚀性能<sup>[11-12]</sup>。故初步选择 pH 值在 8.0 以上。

中的规定,满足实验要求。

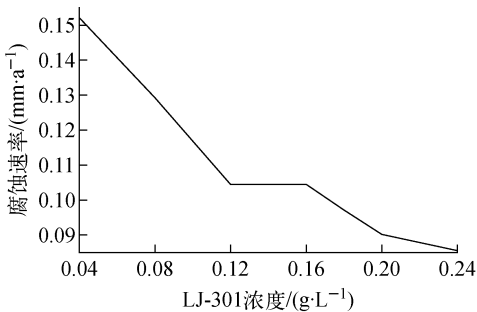
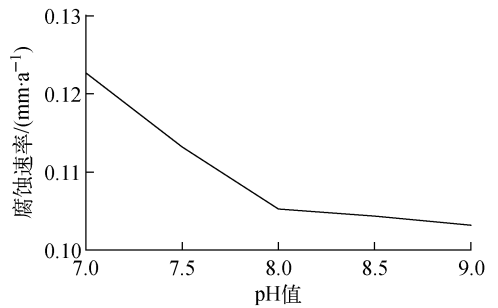
图2 LJ-301 缓释阻垢剂含量  
与碳钢腐蚀速率的关系

Fig. 2 Relationship of corrosion inhibitor LJ-301 content and corrosion rate of carbon steel

### 2.3 动态条件水质参数对 20# 碳钢腐蚀速率的影响

通过动态循环模拟实验,进一步验证静态实验结果。按照静态实验给出的水质参数进行挂片实验,结果表明,20# 碳钢试样在静态实验所确定的水质环境中腐蚀速率明显低于《工业循环冷却水处理设计规范(GB 50050—2007)》

图3 pH 值与碳钢腐蚀速率的关系  
Fig. 3 Relationship of pH value and corrosion rate of carbon steel

同时,在 Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Mg<sup>2+</sup> 和 Ca<sup>2+</sup> 的浓缩比以及缓释阻垢剂 LJ-301 浓度确定的情况下(即调节水),改变 pH 值进行动态循环模拟实验,结果列于表 3。由表 3 可见,精确调节冷却水的 pH 值为 8.0~8.5,水质中碳钢的腐蚀速率最低,防腐效果最佳。

### 2.4 CARR 二回路循环水水质参数确定

通过静态与动态相结合的模拟实验研究,根据离子浓缩比与碳钢腐蚀速率的关系,结合 CARR 二回路冷却水系统的实际情况,确定

CARR二回路循环水中  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Ca}^{2+}$  的最佳浓缩比为 2~3, pH 值为 8.0~8.5, 缓释阻垢剂 LJ-301 的浓度为 0.12 g/L 左右。采用该参数调整二回路循环水, 经 24 h 浸泡或在循环水冲击下, 20# 碳钢的防腐效果明显。

表3 动态循环下 20# 碳钢在原生水和调节水质 pH 值后循环水的腐蚀结果

Table 3 Dynamic corrosion results of 20# carbon steel in raw water and circulating water after adjusting scope of water quality

水质	pH 值	腐蚀速率/(mm·a <sup>-1</sup> )
原水(空白)	8.3	0.671 96
调节水	8.0	0.030 38
	8.5	0.033 22
	9.0	0.038 96

### 3 结论

1) 针对 CARR 水质现状, 对二回路冷却水系统采取预膜措施, 通过预膜后的腐蚀验证实验证明, 缓释阻垢剂 LJ-301 具有较好的防腐作用, 但具体用量还需调整。

2) 通过静态与动态相结合的模拟挂片实验, 调整水中阴阳离子的浓缩比, 并对缓释阻垢剂用量和 pH 值进行了进一步的控制, 最终制定了最佳水质参数, 为 CARR 二回路冷却水水质的长期稳定控制提供了重要的理论基础和实验依据。

3) CARR 二回路循环冷却水系统长期冷态和短期热态运行后水质变化复杂, 需要对其水质情况进行监测, 通过碳钢挂片腐蚀情况跟踪与大量的实验分析来保证冷却水的长期稳定。

### 参考文献:

[1] 云桂春. 压水反应堆水化学[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学出版社, 2009: 57-58.

[2] ASAMI K, KIKUCHI M. In-depth distribution of rusts on a plain carbon steel and weathering steels exposed to coastal-industrial atmosphere for 17 years[J]. Corros Sci, 2003, 45: 2 671-

2 676.

- [3] OH S J, COOK D C, TOWNSEND H E. Atmospheric corrosion of different steels in marine rural and industrial environments [J]. Corros Sci, 1999, 41: 1 687-1 691.
- [4] 安洋, 徐强, 吴子涛, 等. 模拟循环冷却水中几种离子对碳钢腐蚀的影响[J]. 电镀与精饰, 2011, 33(4): 35-39.
- AN Yang, XU Qiang, WU Zitao, et al. The influence of several important ions in circulating cooling water on corrosion of carbon steel [J]. Plating and Finishing, 2011, 33(4): 35-39 (in Chinese).
- [5] 杨秀忠. 低温水系统腐蚀问题处理过程及对策[J]. 金山油化纤, 2000(2): 44-46.
- [6] 马欣. 金属在含氯离子水介质中的腐蚀行为[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2005, 22(5): 5-7.
- MA Xin. Corrosion behavior of metals in water containing chlorine ions [J]. Corrosion & Protection in Petrochemical Industry, 2005, 22(5): 5-7 (in Chinese).
- [7] 田先勇. 20# 低碳钢腐蚀因素分析[J]. 科学技术与工程, 2012, 12(16): 3 959-3 961.
- TIAN Xianyong. Corrosion factors analysis on 20 # low carbon steel [J]. Science Technology and Engineering, 2012, 12(16): 3 959-3 961 (in Chinese).
- [8] 吴晓光, 段国华, 李慧玲. JB/T 7901—1999 金属材料实验室均匀腐蚀全浸试验方法[S]. 北京: 国家机械工业局, 1999.
- [9] 胡家元, 曹顺安, 谢建丽. 锈层对海水淡化一级反渗透产水中碳钢腐蚀行为的影响[J]. 物理化学学报, 2012, 28(5): 1 153-1 162.
- HU Jiayuan, CAO Shun'an, XIE Jianli. Effect of rust layer on the corrosion behavior of carbon steel in reverse osmosis product water [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2012, 28(5): 1 153-1 162 (in Chinese).
- [10] 纪芳田, 包义华. 循环冷却水处理基础知识[M]. 北京: 化学工业出版社, 1986: 76-78.
- [11] 杨淑琴. 循环冷却水 pH 值的控制[J]. 浙江冶金, 2005(2): 57-58.
- [12] 金熙, 项成林, 齐冬子. 工业水处理技术问答[M]. 4 版. 北京: 化学工业出版社, 2010: 297-298.