

文章编号: 1671-6612 (2021) 03-334-04

乙二醇载冷剂对制冷设备换热器铜管腐蚀分析

林建锋

(广东申菱环境系统股份有限公司 佛山 528313)

【摘要】 为了改善乙二醇载冷剂对制冷设备换热器铜管腐蚀问题, 确认腐蚀机理并制定改善措施。通过对铜管腐蚀泄漏点进行宏、微观检查、化学成分分析及扫描电子显微镜检查等方法进行分析讨论。确认铜管腐蚀最主要的原因是制冷系统中的碳钢材料与酸化的乙二醇溶液反应, 产生铁离子与换热器的铜管发生电化学反应, 导致腐蚀穿孔泄漏。通过对制冷系统的乙二醇腐蚀机理做了进一步的归纳阐述, 在使用缓蚀剂的基础上根据腐蚀机理提出乙二醇充注及 pH 值定期检测监控的防护措施, 对后续的使用风险管控具有一定借鉴意义。

【关键词】 乙二醇; 铜管腐蚀; 失效分析; 防护

中图分类号 TU831.6/TG179 文献标识码 A

Corrosion Analysis of Ethylene Glycol Refrigerant on Heat Exchanger Copper Tube

Lin Jianfeng

(Guangdong Shenling Environmental Systems Co., Ltd, Foshan, 528313)

【Abstract】 In order to improve the corrosion of copper tubes in heat exchanger of ethylene glycol refrigerant refrigeration equipment, the corrosion mechanism was confirmed and improvement measures were formulated. This paper analyzes and discusses the corrosion leakage points of copper pipe by macro and micro inspection, chemical composition analysis and scanning electron microscope. It is confirmed that the main reason of copper tube corrosion is that the carbon steel material in refrigeration system reacts with acidified glycol solution to produce iron ion, which causes electrochemical reaction with copper tube of heat exchanger, resulting in corrosion perforation and leakage. In this paper, the mechanism of glycol corrosion in refrigeration system is further summarized. Based on the use of corrosion inhibitors, the protection measures of periodic detection and monitoring of glycol pH value are proposed according to the corrosion mechanism, which has certain reference significance for the follow-up use risk control.

【Keywords】 ethylene glycol; copper pipe corrosion; failure analysis; protection

作者(通讯作者)简介: 林建锋(1980-), 男, 本科, 制冷中级工程师, E-mail: slqc2006@163.com
收稿日期: 2020-12-17

0 引言

在空调制冷工程、工业生产和科学试验中, 常常采用制冷装置间接冷却被冷却物, 或者将制冷装置产生的冷量远距离输送, 这时需采用载冷剂作为中间物质, 其在装置的蒸发器内被冷却降温, 然后再用它冷却被冷却物。制冷设备常用的载冷剂是水, 但只能用于高于 0°C 的条件。当要求低于 0°C 时, 一般采用盐水或采用乙二醇溶液。目前乙二醇溶液

载冷剂使用较为广泛。但据胥世超等人的研究^[1], 乙二醇对碳钢、铸铁、焊料等金属具有较强腐蚀性。为了分析确认乙二醇溶液对壳管式换热器的腐蚀行为, 对某型号冷水机组制冷设备换热器铜管穿孔问题进行腐蚀试验确认。

1 概述

该型号冷水机组蒸发器为壳管式换热器, 因有

低温制冷需求, 故, 使用乙二醇溶液作为载冷剂。机组投入运行前, 采取溶液充注泵将乙二醇(质量浓度为 99.9%)和自来水按相关质量比配对成的质量浓度为 30%的乙二醇溶液充注到机组管路系统内。机组运行时, 换热器内的铜管外壁通过乙二醇水溶液载冷, 内壁通过系统中的 R407C 制冷剂。该壳管式换热器压力容器材料及工艺均按照 NB/T 47012-2010 标准制造, 如图 1 所示。

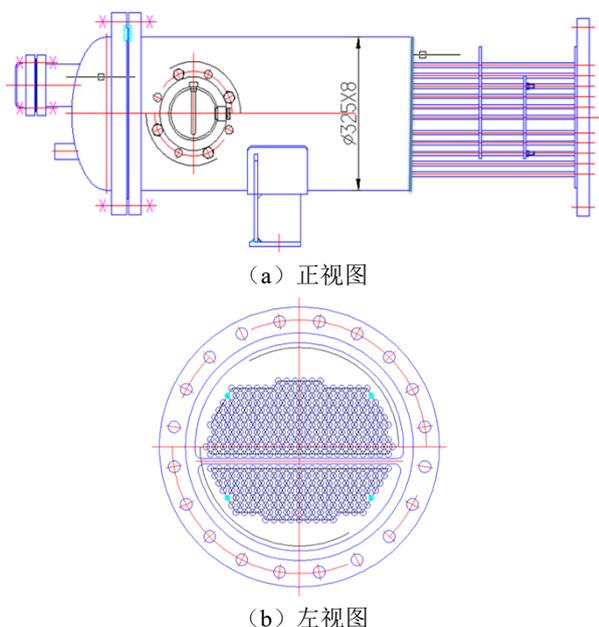


图 1 壳式换热器附图

Fig.1 Shell heat exchanger drawing

该冷水机组充注上述质量浓度为 30%的乙二醇溶液后投入运行, 乙二醇载冷剂温度在 $-25^{\circ}\text{C}\sim 35^{\circ}\text{C}$ 区间长时间运行。在该机组运行 10 个月后, 出现制冷系统低压报警, 经对机组壳管式换热器进行解剖检查, 确认是壳管式换热器内铜管出现穿孔泄漏, 如图 2 所示。本文对此壳管式换热器铜管腐蚀穿孔泄漏进行根因分析, 提出管控改善措施, 避免泄漏在类似应用的产品上发生。



图 2 铜管泄漏位置附图

Fig.2 Copper tube leakage location

2 铜管腐蚀原因调查

2.1 化学成分分析

换热器铜管使用牌号为 TP2 的无氧铜管, 规格为 $\phi 9.52 \times 0.7\text{mm}$ 内螺纹管。取样检测试样的化学成分表 1, 并与 GB/T 5231-2012《加工铜及铜合金牌号和化学成分》规定的 TP2 材料元素含量进行比较。表 1 检测结果说明, 泄漏附近位置的铜管化学成分中的 Cu、Pb 和在标准规定的范围内, 符合 GB/T 5231-2012 规定的 TP2 材料含量要求。

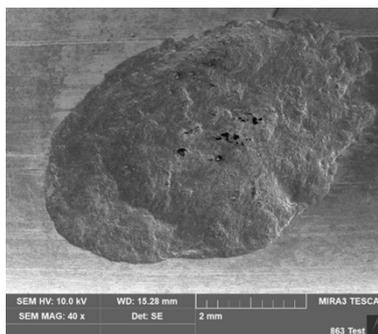
表 1 铜管化学成分(质量分数)%

Table 1 Chemical composition of copper tube (mass fraction)%

元素	Cu+Ag	P
样品实测值	99.95	0.026
GB/T 5121-2008 要求	≥ 99.90	0.015~0.040

2.2 扫描电镜检查

采用扫描电镜对铜管外壁腐蚀坑进行腐蚀形貌分析。图 2 所示为试样腐蚀坑在扫描电镜的腐蚀形貌。可以看出铜管外壁腐蚀坑呈椭圆状, 表面覆盖大量的棕黑色的沉积物。图 3 为腐蚀坑剖面形貌, 观察到腐蚀坑铜管外壁拓展到内壁, 可确认腐蚀行为是由铜管外壁延伸到内部的过程。根据机组应用场景, 铜管内壁走制冷剂, 外壁走载冷剂乙二醇溶液, 因此该次腐蚀可能与乙二醇溶液有关。



(a) 尺度 2mm

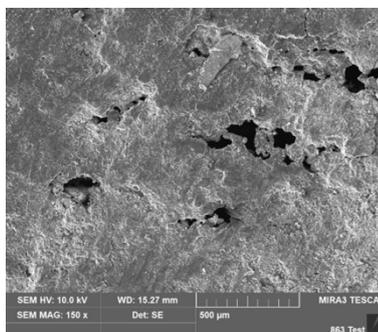
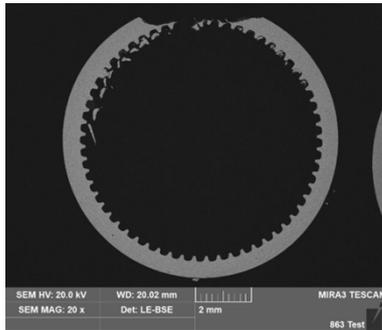
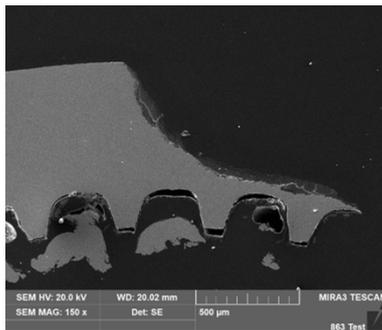
(b) 尺度 500 μm

图3 试样腐蚀坑表面形貌

Fig.3 Surface morphology of corrosion pit of the sample



(a) 尺度 2mm



(b) 尺度 500μm

图4 试样腐蚀坑切面形貌

Fig.4 Section morphology of corrosion pit

2.3 腐蚀产物能谱分析

采用扫描电镜对腐蚀坑切面不同的位置进行化学成分分析。不同部位分析结果如表 2 所示，腐蚀沉积物主要的成分为 Cu、C、O、N、Fe 元素。

表 2 样品截面测试位置能谱分析结果 (wt%)

Table 2 Energy spectrum analysis result of sample cross section test position (wt%)

测试位置	C	N	O	Si	Al	S	Cl	Ca	Fe	Cu	总量
EDS 1	23.2	10.3	16.8	0.3	0.4	0.6	0.3	0.3	7.8	40.0	100.0
EDS 2	21.2	13.3	13.8	/	/	0.5	0.2	0.3	1.6	49.1	100.0
EDS 3	22.9	6.6	14.7	0.5	0.7	0.8	0.8	/	2.0	51.1	100.0
EDS 4	0.3	/	/	/	/	/	/	/	/	99.3	100.0

2.4 乙二醇载冷剂离子浓度分析

在试验设备中取样乙二醇溶液，观察溶液中有大量的棕黑色沉淀物。为进一步对腐蚀产物进行确认，对系统乙二醇载冷剂溶液按 HJ84-2016 和 GB/T 30902-2014 标准进行离子浓度分析。测试结

表 3 系统乙二醇溶液中各离子分析结果 (mg/L)

Table 3 Analysis results of each ion in ethylene glycol solution of the system(mg/L)

测试项目	氟离子	氯离子	硝酸根	硫酸根	硅离子	铁离子	锌离子
测试结果(mg/L)	30	7	16	29	1.9	215.7	58.3

其中铜元素的含量最高，应来源于铜管的腐蚀产物。另外沉积物中还有含量较高的铁元素、氧元素、碳元素，可能来源于压力容器内碳钢材料被氧化腐蚀。

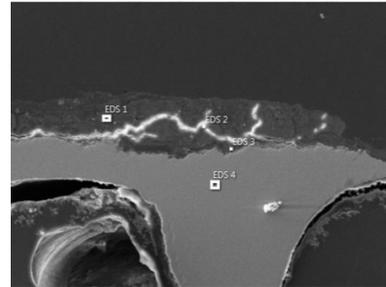


图5 试样腐蚀坑切面能谱分析位置图

Fig.5 Energy spectrum analysis location of corrosion pit section of sample

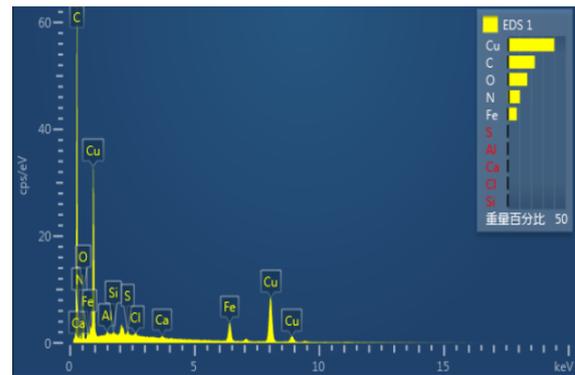


图6 试样腐蚀坑切面位置能谱分析图

Fig.6 Energy spectrum analysis diagram of sample corrosion pit section position

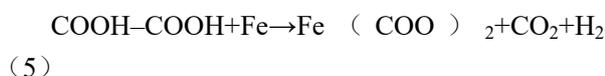
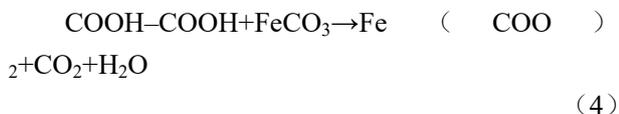
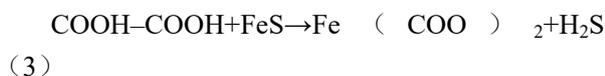
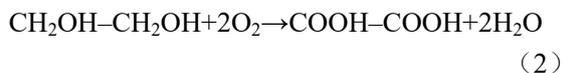
果如表 3 所示，系统中乙二醇溶液主要的离子为铁、锌、氟、硫酸根、硝酸根等。测试乙二醇溶液 pH 值为 5.33，呈弱酸性。根据腐蚀产物分析的结果，可确认铜管腐蚀穿孔的主要是铁离子腐蚀导致^[1]。

3 失效分析与讨论

经过上述的宏、微观形貌分析、腐蚀沉积物成分分析、乙二醇溶液离子成分分析确认, 腐蚀是由铜管外壁到内壁的过程, 铜管外壁的乙二醇溶液呈酸性, 且溶液中具有较高浓度的铁离子, 可确认是铁离子腐蚀铜管导致穿孔泄漏。根据实际应用工况, 溶液中的铁离子应来源于压力容器壳体的碳钢材料。当空气中的氧气溶于水, 氧在有水的环境下会与碳钢发生反应, 生成红棕色的铁锈。水溶液中铁锈的主要成分为 $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 少量的 FeCO_3 , 与系统中乙二醇酸化产生的酸性物质反应逐步在乙二醇溶液中释放出游离的 Fe^{3+} 。快速流动的 Fe^{3+} 不容易与 Cu 发生反应, 但当 Fe^{3+} 滞留于夹渣处时, 在铜金属表面的局部区域之间出现电化学不均匀现象, 形成电极电势差, 当 Fe^{3+} 滞留浓度达到一定极限时, 就出现局部腐蚀即点蚀^[2]。 Fe^{3+} 有较强的氧化性, 易与铜材发生腐蚀反应, 反应公式如下:



乙二醇由于分子含量低, 性质较活泼, 其中两个羟基不稳定, 容易酸化等因素能在较短的时间内腐蚀碳钢等金属材料。如果配置的水溶液中含有溶解氧, 还能加速金属的腐蚀过程。溶液中的溶解氧在浓度小于 1mg/L 的情况下就有可能引起碳钢的腐蚀^[3]。氧的存在可使乙二醇氧化成有机酸, 破坏铜表面的存在的 FeS 和 FeCO_3 膜, 使换热器碳钢壳体发生腐蚀反应^[4]:



4 结论与建议

综合上述分析可知, 铜管腐蚀最主要原因是乙二醇酸化腐蚀载冷剂系统内压力容器的碳钢材料,

释放出铁离子后与铜管发生电化学反应, 最终导致铜管穿孔泄漏。

相关建议如下:

(1) 氧是乙二醇酸化和碳钢中铁元素关键的氧化剂。因此在制冷装置系统注入载冷剂乙二醇时, 需同时打开系统排气开关进行排气或充注前进行抽真空处理, 降低空气中的氧气或其他酸性气体等因素导致乙二醇溶液酸化。值得注意的是, 碳钢中的铁在碱性的环境中会发生吸氧腐蚀, 因此即使加了弱碱性的缓蚀剂也要做好系统排气工作。如建议本文所提的冷水机组, 在投入使用前应先完成设备和管道保压, 保压结束后使主机系统管道内部介质流动通道上的所有阀门打开排气, 在排气结束后保留最高排气口, 充注溶液时再次排气, 开机运行水泵后再次打开高处排气口边充注边排气, 关闭排气口后运行 30 分钟再次检查排气口有没有气体排查, 直到排气口只有溶液排出为止, 确保系统里的空气均被排出。

(2) 使用合理的缓蚀剂是常见的腐蚀控制措施。目前常见的缓蚀剂一般都为阳极抑制型, 其原理是作用在阳极金属表面, 生成氧化物或氢氧化物形成保护膜覆盖在阳极上, 从而降低腐蚀电流密度^[5], 抑制制冷系统中碳钢材料的腐蚀。在往乙二醇溶液加入少量的缓蚀剂后, 溶液 pH 值可在 7.5~10.0 左右。呈弱碱性的乙二醇溶液能中和乙二醇被氧化生成的酸性物质, 避免生成的酸性物质与铁锈发生反应释放出三价铁离子腐蚀铜管。目前市场上有普通乙二醇和抑制性乙二醇, 抑制性乙二醇指已添加有防腐蚀辅料成分的乙二醇纯溶液 (质量浓度一般为 95%)。为了避免不规范添加或漏添加造成腐蚀问题, 建议优先选择已含缓蚀剂的抑制性乙二醇溶液, 然后采取蒸馏水进行质量浓度调配后充注使用。

(3) 在载冷系统中乙二醇对铜管的腐蚀主要是通过酸化的乙二醇与系统的铁锈反应释放出游离的 3 价铁离子, 在中性或酸性的环境下与铜管发生腐蚀。因此载冷系统在使用后需定期检测监控 (建议每半年检测一次) 乙二醇溶液量及 pH 值, 确保 pH 保持在弱碱性状态, 从而抑制或降低乙二醇腐蚀碳钢内壁释放铁离子, 并与溶液中的游离的铁离子反应生成沉淀物, 保障换热器的应用环境延长使用寿命。浓度可以采取乙二醇浓度计/冰点仪进行测试。如果检查发现溶液量不足, 补充乙二醇

溶液，若选用的是普通乙二醇，则需添加缓蚀剂，添加量为新补充的乙二醇溶液质量的 1%。对于因管路大修排空后再重新充注的系统，在充注乙二醇

溶液前，用 2% 的磷酸三纳水溶液进行管路内部清洗。
(下转第 341 页)