

化学镀 Ni - P 合金镀层对铁细菌微生物污垢的影响

刘坐东¹ 姚 响² 白文玉² 徐志明²

(1. 华北电力大学 能源动力与机械工程学院, 北京 102206; 2. 东北电力大学 能源与动力工程学院, 吉林 吉林 132012)

摘 要: 针对化学镀 Ni - P 合金镀层对换热设备表面常见微生物污垢的影响问题, 扩大化学镀层应用范围。通过调整化学镀液工艺制备出多种不同特性的镀层表面, 计算了试样的表面能, 研究乳酸浓度对镀速及表面能带来的影响; 将试样置于 OD(光密度) 值一定的菌悬液中进行为期 5 ~ 7 天的静置实验, 分析镀层表面微生物污垢实验前后宏观和微观形貌, 以普通碳钢试样作为对照, 研究镀层试样表面能和镀层表面失重量的关联。在实验工艺范围内, 制备的镀层表面光滑致密, 镀速和镀层试样的表面能均随着乳酸含量的增加而减小; 在静置实验结束后, 普通碳钢试样表面附着微生物污垢较多, 在一个微生物生命周期内, 碳钢表面受微生物腐蚀质量呈现逐渐下降的趋势; 镀层表面则仍呈金属光泽, 质量变化不大, 且镀层在微生物污垢实验前后微观形貌变化较小, 展现了较好的抗垢效果和耐蚀性; 在所制备的镀层试样中, 低表面能的镀层试样表面腐蚀失重量最小。制备的 Ni - P 合金镀层表面可以有效抑制或减轻微生物污垢, 其低表面能和表面分布 Ni - P 非晶结构有效抵抗了微生物污垢生长和腐蚀。

关键词: 表面改性; 化学镀; Ni - P 合金; 微生物污垢; 耐蚀性

中图分类号: TK124 文献标识码: A
DOI: 10.16146/j.cnki.mdjgc.2016.05.010

引 言

在能源化工领域, 换热设备常用的材质多为碳钢, 受微生物污垢危害较为严重^[1~3]。传统的抑制和减轻微生物污垢方法如阻垢剂、杀生剂、脉动流及电磁场方法往往由于工业要求和环境污染等问题限制了其大面积应用和推广^[4~10]。化学镀广泛应用于机械、纺织、航空和化工等领域。而诸多如镀液工艺、高耐磨性、镀层耐蚀性和镀层处理等研究^[11~19], 进一步大幅度提升了镀层表面的性能, 扩大了镀层

的使用范围。

一些研究尝试将化学镀层用于抑垢减垢工作取得了一些成果, 如 Ni - P - PTFE 复合镀层用于抑制医疗器械生物污垢^[20], Ni - P 镀层用于减轻碳酸钙析晶污垢^[21~22], 化学镀银抑制或减轻微生物污垢等^[23], 但是针对能源化工领域镀层表面抑制或减轻微生物污垢的研究依然偏少。本研究采用化学镀 Ni - P 的方式对换热设备常用碳钢进行表面改性, 探讨镀层表面特性对工业循环冷却水典型致垢微生物——铁细菌微生物污垢影响, 以开发更具抑制和减轻微生物污垢的改性表面, 对抑制和减轻换热设备微生物污垢具有实际意义。

1 实验与方法

首先通过调整不同的化学镀工艺配比, 制备出不同的镀层表面, 然后测定了制备试样的表面接触角, 并根据接触角对试样的表面能进行了计算, 通过扫描电子显微镜分析了镀层表面微观结构, 最后将试样垂直悬挂于含有微生物的菌悬液中进行微生物污垢静置实验, 以探究试样表面特性对微生物污垢的影响。

1.1 镀层制备与表面能测定

实验以 30 × 30 × 0.5 mm 的 Q235A 碳钢片为基材, 工艺流程为: 砂纸打磨—碱液除油—水洗—酸洗除锈—水洗—活化—水洗—化学镀。其中除油溶液组成为: 氢氧化钠 30 g/L, 碳酸钠 50 g/L, 磷酸三钠 70 g/L, OP-10 4 g/L, 除锈液为 20% 硫酸, 活化液为 10% 硫酸。

采用水浴加热方式对化学镀液进行加热, 每半

收稿日期: 2015-05-11; 修订日期: 2015-06-11

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(No. 51476025)

作者简介: 刘坐东(1985-), 男, 山西朔州人, 华北电力大学博士研究生。

通讯作者: 徐志明(1959-), 男, 吉林九台人, 东北电力大学教授。

小时调整镀液 pH 值, 施镀时间为 2 h。镀液的具体工艺如表 1 所示。镀层表面制作主要考虑乳酸含量对表面性能的影响。乳酸作为络合剂, 其含量大小对镀层性能有直接的影响。考虑到化学镀工艺的实用性, 对不同工艺配比下制备试样的镀速进行了计算。采用 X 荧光光谱仪(型号 EDX1800B, 江苏天瑞) 测量试样的镀层厚度, 结合施镀时间得出镀层试样的平均镀速如图 1 所示。

表 1 镀液配方及工艺参数

Tab. 1 Plating solution formula and technological parameters

试剂作用	试剂名称	配方
主盐	硫酸镍 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	25 g/L
还原剂	次亚磷酸钠 $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	30 g/L
缓冲剂	醋酸钠 CH_3COONa	12 g/L
络合剂	乳酸 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$	15 ~ 35 g/L
络合剂	柠檬酸 / 硼酸 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 / \text{H}_3\text{BO}_3$	15 g/L
加速剂	甘氨酸 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$	8 g/L
稳定剂	碘化钾 KI	0.01 g/L
	镀液温度	$90 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$
	pH	4.8 ± 0.2

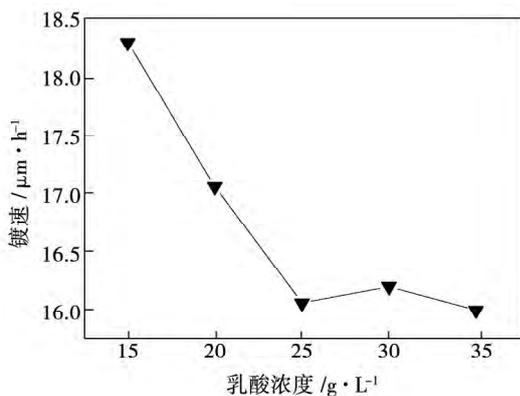


图 1 镀速随乳酸浓度的变化

Fig. 1 Changes of the plating speed with the lactic acid concentration

乳酸浓度较小时, 镀液不稳定, 在施镀过程中出现沉淀, 分解现象明显, 此时的镀速很大, 但不具备实用价值; 随着乳酸浓度的增加, 镀速迅速下降并趋于稳定。这是因为乳酸浓度的增加使得乳酸与镍离子络合形成络离子镍的稳定性和浓度增加^[24], 使得镀液中游离的镍离子有效浓度降低, 从而降低了镀速, 但镀液稳定性得到很大提高, 镀层质量显著改

善。镀层表面的具体工艺参数和生产线如表 1 和图 2 所示。



图 2 化学镀实验台

Fig. 2 Chemical plating test stand

制得镀层试样后, 采用图 3 所示的 DSA100E 型表面能分析仪对镀层表面的接触角测试, 探测液体为水和甘油, 通过探测液体的参数进一步得出了镀层的表面能。测定接触角所用的探测液体以及相应的一些参数如表 2 所示。



图 3 DSA100E 型表面能分析仪

Fig. 3 DSA100E type surface energy analyzer

表 2 探测液体的表面能(20 °C, μJ/m²)

Tab. 2 Detection liquid surface energy (20 °C, μJ/m²)

液体	γ_{LV}	γ_{LV}^d	γ_{LV}^p
水	72.8	21.8	51.0
甘油	63.4	37.0	26.4

表 2 中, γ_{LV} 为单位面积液 - 气的界面自由能; γ_{LV}^d 为液体表面自由能色散分量; γ_{LV}^p 为液体表面自由能极性分量。

1.2 铁细菌分离与培养

本实验所用的铁细菌菌种取自某电厂循环冷却塔塔底粘泥, 经过富集分离纯化后冷藏保存待用, 采

用方法为 GB/T14643.6-93^[26]。铁细菌是好氧异养菌,但在含氧量小于 0.5 mg/L 的环境中也能生长,它可以从氧化二价铁过程中得到能量,因此一般生活在含氧少但溶有较多铁质(二价铁离子)的水中,代谢产生大量褐色的氢氧化铁粘泥,粘附到换热设备上,造成水质及换热设备性能恶化。

实验所用培养基成分如表 3 所示。将培养基各成分溶解后用 HCl 或 NaOH 调解 pH 至 6.8 ± 0.2 ,以 0.1 MPa,121 °C 的条件在高压蒸汽灭菌锅(型号为 YXQ-SG46-280S)中灭菌 20 min。在净化工作台(型号为 SW-CJ-2FD)中,紫外线照射灭菌 15 min 后,用接种枪将铁细菌接种于培养基后在生化培养箱(型号为 SPX-250B-Z)中 30 °C 恒温培养 72 h。培养完成的铁细菌呈棕褐色,且在菌悬液表面有一层厚厚的菌膜,具体形态如图 4 所示。

表 3 铁细菌培养基配方

Tab.3 Culture medium formula for iron bacteria

培养基	$C_{12}H_{22}FeN_3O_{14}$	$NaNO_3$	K_2HPO_4	$CaCl_2$	$MgSO_4$	$(NH_4)_2SO_4$
含量	10.0 g/L	0.5 g/L	0.5 g/L	0.2 g/L	0.5 g/L	0.5 g/L



图 4 铁细菌图

Fig. 4 Chart showing the iron bacteria

1.3 镀层表面铁细菌微生物污垢静置实验

在对镀层表面进行微生物污垢静置实验过程中,利用图 5 所示的分光光度计(型号为 721-100)对菌悬液浓度进行测量,记录菌悬液 OD 值的变化,实验结束后,将镀层表面试样烘干称重,结合表面能及工艺参数分析镀层表面的耐腐蚀情况,探究微生物污垢与表面的作用机制。

分光光度计是基于光电比浊法的原理工作的。

当光线通过微生物菌悬液时,由于菌体的散射及吸收作用使光线的透过量降低。在一定范围内,微生物细胞浓度与透光度呈反比,与光密度成正比;而光密度或透光度可以通过光电池准确测出。因此,通过测定不同培养时间细菌悬浮液的 OD 值,可以间接的了解到微生物在菌悬液中的生长水平^[21],即 OD 值越大细菌数量越多,相反 OD 值越小细菌数量越少。



图 5 可见光分光光度计

Fig. 5 A visible light spectrometer

首先将制备的镀层表面用无水乙醇超声清洗,然后用 75% 酒精消毒,再用紫外光灭菌 15 min 待用。首先把培养 3 天的铁细菌加入到去离子水中配置成 OD_{600} 为 0.2 的菌悬液,取出在电热鼓风干燥箱(型号为 GZX-9070MBE)中已经干热灭过菌(保证无菌条件)的烧杯盛放菌液,将镀层表面试样垂直悬挂于菌悬液中,然后将烧杯放置于 30 °C 的恒温培养箱(型号为 SPX-250B-Z)中进行 5 天左右的静置实验。

试样为采用化学镀制备的镀层表面,烧杯中的试样和液体情况如表 4 所示。不同镀层表面乳酸浓度相应标明于试样后面,同时加设碳钢表面和空白对照组进行对比分析。

表 4 实验中烧杯中的试样和液体情况

Tab. 4 Sample in the beaker during the test and state of the liquid

烧杯 1	烧杯 2	烧杯 3	烧杯 4	烧杯 5	烧杯 6	烧杯 7
试样	试样 1	试样 2	试样 3	试样 4	试样 5	碳钢表面
液体	菌悬液	菌悬液	菌悬液	菌悬液	菌悬液	菌悬液
						空白

实验中每隔 12 h 用分光光度计(型号为 721-100)测烧杯中菌悬液的 OD 值。5 天微生物污垢实验结束后,取出试样并用扫描电子显微镜对低碳钢片及镀层表面微观形貌进行了分析。

2 实验结果与分析

2.1 镀层工艺分析

图 6 给出了在施镀前后试样表面放大 200 倍后的电子扫描显像图。可以看出, 未经处理的碳钢表面充满各种缺陷和灰尘; 经过打磨抛光处理后, 大部分表面缺陷、氧化膜及油污被清除, 电子扫描显像图显示打磨试样有清晰的打磨痕迹; 施镀后, 表面镀层覆盖均匀致密, 表面具有 Ni - P 镀层典型的胞状结构。

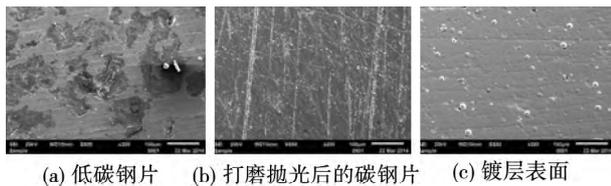


图 6 试样表面微观形貌

Fig. 6 Microscopic morphology of the sample on the surface

2.2 镀层表面微生物污垢实验前后分析

图 7 给出了镀层表面试样和碳钢试样在微生物污垢实验后宏观形貌的对照图片, 从宏观视觉上来看, 经过微生物污垢实验后, 镀层表面试样表面形成一层薄薄的微生物污垢, 但颜色较浅, 且镀层表面仍为金属光泽, 并无明显的锈斑, 而碳钢表面则发生较为严重的腐蚀, 表面有明显的褐色粘泥附着, 表明镀层表面可以显著抑制和减轻微生物污垢生长和沉积。

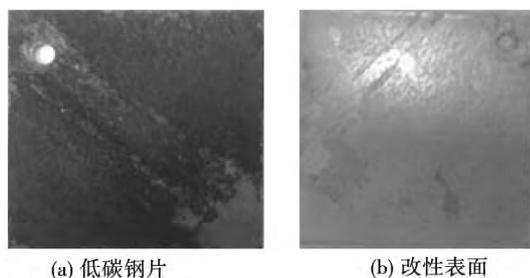


图 7 微生物污垢实验后改性表面试样和碳钢试样宏观形貌对比

Fig. 7 Comparison of the macroscopic morphology of the sample having a surface denatured with that of the carbon steel sample after the microbial foul test

通过图 6 和图 7 可以看到, 镀层表面结构比较均匀, 在菌悬液中不易形成微电池, 另外 Ni - P 合金稳定电位较正, 在许多腐蚀介质中极易形成致密的钝化膜, 耐蚀性较好; 但由于化学镀过程中由于有氢气逸出, 镀层容易产生空隙, 从而使得基体形成孔蚀型的电偶腐蚀, 所以镀层试样也会发生轻微的腐蚀。

作为对照, 低碳钢片表面几乎全部被黑色和红褐色的腐蚀产物覆盖, 微生物引起低碳钢表面腐蚀主要有两个原因: (1) 浓差电池作用: 微生物代谢产生的胞外聚合物粘附在表面形成生物黏膜, 而处在黏膜内部的微生物繁殖代谢消耗掉氧和其他养分后导致延黏膜厚度方向的浓度差异, 形成了浓差腐蚀电池, 加速了金属的腐蚀。不仅如此, 微生物还会通过代谢产物或作用破坏形成的保护膜, 形成局部的活化-钝化电池, 被黏膜覆盖区域的金属一般便作为活化区而被腐蚀; (2) 代谢产物的腐蚀作用: 微生物的代谢产物多种多样, 其中有些代谢产物可直接或间接引起金属的腐蚀。

为进一步探讨铁细菌及代谢产物对试样表面造成的腐蚀情形, 利用扫描电子显微镜(型号为 JSM - 6510/6510LV, JEOL) 对试样表面微观形貌进行了分析。

图 8 (a) 显示的是扫描电子显微镜拍摄的镀层试样微生物污垢实验前后微观形貌。从图中可以看到, 微生物污垢实验前的镀层试样表面较为光滑, 表面非晶相和纳米相排列致密; 经过微生物污垢实验后, 大量的铁细菌及代谢产物附着于试样表面形成生物污垢。

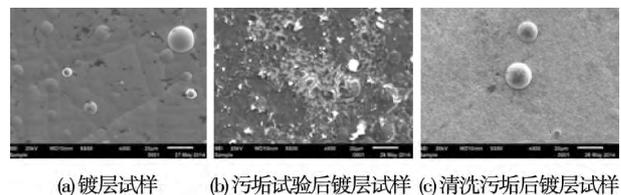


图 8 镀层表面微生物污垢实验前后微观形貌

Fig. 8 Microscopic morphology before and after the microbial foul test on the surface of the coat

通过图 8 (b) 可以看到在原本光洁的试样表面形成了一层疏松多孔的附着物, 由于微生物污垢腐蚀和微生物污垢沉积的协同作用, 表面的附着物并不均匀, 很多地方呈现断裂和剥落的现象。由于铁

细菌及代谢产物对试样表面的腐蚀作用,在经过为期 5~7 天的微生物静置实验后,试样质量均有小幅减少。为探究微生物污垢垢下腐蚀情况,图 8(c) 给出了清洗微生物污垢之后镀层试样微观形貌。可以看到原本光洁紧致的镀层表面产生了许多细密的小空隙,整体呈现海绵状。一方面,铁细菌通过代谢产生大量的高价铁盐可将硫化物氧化为硫酸,对镀层表面形成酸腐蚀;另外,其代谢产物附着在试样表面形成生物污垢,使得金属表面形成大量的局部贫氧区,进而造成氧浓度差电池等电化学腐蚀。

2.3 微生物污垢与铁细菌数量及代谢情况的关系

经过 5 天的静止微生物污垢实验后,得到低碳钢片和镀层表面的质量变化及相应烧杯中菌悬液的 OD 值变化情况如图 9 和图 10 所示。

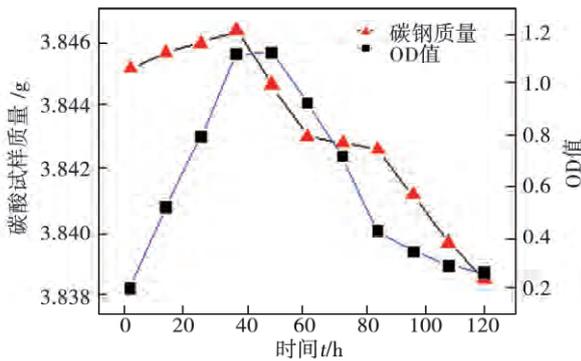


图 9 低碳钢片的质量及 OD 值随时间变化

Fig. 9 Changes of the mass and OD value of low carbon steel sheets with time

两图中铁细菌的生长曲线大致上均经历了一个生长周期,即调整期、指数期、稳定期和衰亡期^[27~28]。实验中各个时期的碳钢试样和镀层表面试样菌悬液变化特点及原因分析见表 5。

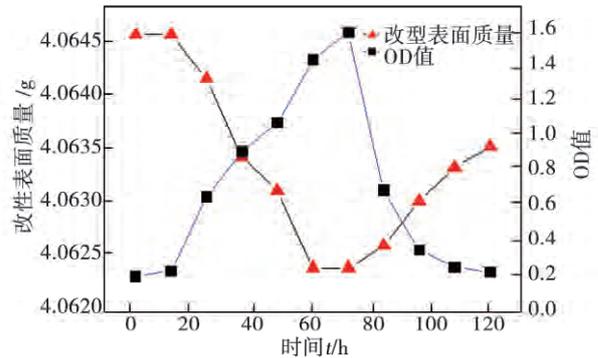


图 10 Ni-P 镀层质量及 OD 值随时间变化

Fig. 10 Changes of the mass and OD value of Ni-P plated layer with time

结合表 5 给出的实验情况,进一步分析了试样表面质量关联铁细菌的变化情况。对于图 9 中碳钢试样质量变化曲线 0~36 h: 铁细菌处于指数期,细菌数量增多,由于碳钢片表面粗糙易于附着微生物,随着时间推移,不断形成的微生物污垢及其代谢产物附着在表面,造成碳钢试样质量逐渐增加; 36~120 h: 随着时间的推移,铁细菌逐渐向衰亡期过渡,细菌数量减少,次级代谢产物增多,死亡的菌体及代谢产物沉积到表面的同时也加速了已形成的污垢层的老化。

表 5 微生物静置实验菌悬液变化情况

Tab. 5 Changes of the bacterial suspension during the microbe still-keeping test

	调整期	指数期	稳定期	衰亡期
碳钢	—	0~36 h	36~48 h	48~120 h
镀层	0~12 h	12~72 h	—	72~120 h
特点	细菌生长缓慢,细胞形态会变大或增长	细菌生长快速,核糖体、酶类和 ATP 被大量合成	细菌数量趋于稳定,新繁殖的细菌数与衰亡的细菌数相等	细菌数量明显减少
原因	微生物生长环境发生改变,缺乏分解或催化有关底物的酶、辅酶或是充足的中间代谢产物,需要一段适应的时间。	经过适应期,微生物将环境“改造”为适合自己生存的场所,在营养物质充足的情形下大肆繁殖	营养物质不足;有害代谢产物的累积;pH、氧化还原势等物理化学条件逐渐不适	外界环境对生长越来越不利,引起细胞内的分解代谢明显超过合成代谢,继而导致大量菌体死亡。

此外,集聚在表面的微生物污垢诱发垢下腐蚀,不仅造成试样受腐蚀质量下降,还导致附着的污垢层变的疏松,部分老化的微生物污垢出现脱落现象,

这都导致碳钢试样在这个时期质量出现明显下降的现象。镀层表面试样相比较碳钢试样有明显不同。从图 10 可知,质量在 0~12 h 基本不变,这主要是

因为镀层表面光滑, 表面缺陷较少, 另外镀层表面缺乏铁元素, 不利于铁细菌的附着; 在 12 ~ 60 h, 由于铁细菌处于指数期, 细菌数量快速增长, 此时在镀层表面会形成少量的微生物污垢, 由于镀层表面有一定的空隙而产生轻微的垢下腐蚀, 在总体上造成镀层表面试样质量的下降; 到 60 ~ 120 h 时, 垢下产生的腐蚀产物填满了镀层表面的空隙, 隔离并减缓了垢下腐蚀的继续进行; 此时细菌处于衰亡期, 死亡量增多, 次级代谢产物含量上升, 而前期镀层表面形成的微生物污垢量又非常少, 垢层的老化程度相对较小, 增多的代谢产物和死菌体不断沉积到表面, 使得表面质量上升。

综合碳钢试样和镀层表面试样质量和微生物 OD 值变化, 实验初期表面会有微生物附着, 产生一定量的微生物污垢, 随着时间进一步推移, 集聚的微生物诱发表面发生垢下腐蚀, 此时虽有微生物污垢沉积, 但垢下腐蚀逐渐成为微生物污垢的主要行为, 在污垢沉积和垢下腐蚀的协同作用下, 试样质量出现一定程度的下降; 随着时间的推移, 微生物污垢继续积累, 镀层表面由于其良好的耐蚀性, 垢下腐蚀得到了抑制, 质量出现上升, 而碳钢表面则受微生物腐蚀影响较大, 质量不断减小。另外, 虽然放置不同试样的菌悬液经历的生命周期大致相同, 试样均有小幅度的失重, 但某些特定的时期表现并不明显, 如有碳钢试样的菌悬液中未测到明显的调整期, 而有镀层试样的菌悬液则没有稳定期, 镀层的表面特性对微生物生长的影响不可忽略。

为了进一步分析镀层表面特性和镀层表面失重量的关联, 首先制备了不同的镀层试样, 然后采用 JC2000C1 型接触角测量仪测试了镀层的表面能, 图 11 给出了不同乳酸浓度下的镀层试样表面能和表面失重量的关联变化。可以看出, 在其它工艺配比不变的情况下, 随着乳酸浓度增大, 镀层的表面能试样失重量与试样表面能均呈下降的趋势, 在实验工艺范围内, 表面能越低, 镀层的表面失重量就较小。这是由于低表面能表面具有很好的不黏性, 能够更好的组织微生物介质及腐蚀性代谢产物在表面的粘附。

结合微生物污垢静置实验前后试样的质量变化, 图 12 给出了一组镀层和碳钢表面单位面积微生物

污垢附着量和表面失重量对照。可以看出, 碳钢表面在菌悬液微生物污垢的附着量较大, 达 39 g/m^2 之多, 腐蚀失重量则达到 65 g/m^2 ; 而镀层表面微生物附着量更是仅有 0.8 g/m^2 , 受腐蚀失重也只有 3.8 g/m^2 左右, 展现了良好的抗垢性和耐腐蚀性。

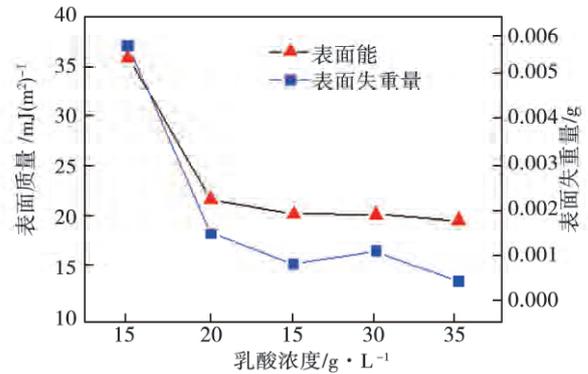


图 11 试样表面能和失重量随乳酸浓度的变化
Fig. 11 Changes of the surface energy of the sample and the weight loss with the lactic acid concentration

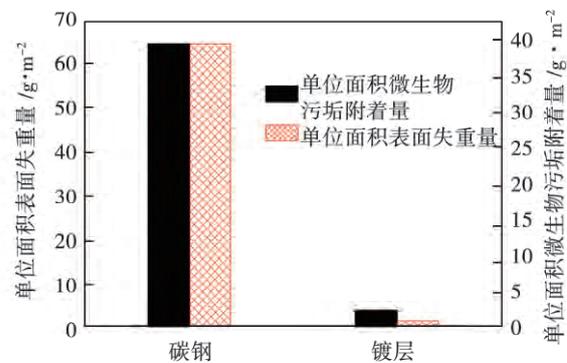


图 12 镀层和碳钢试样表面失重量和微生物污垢附着量对照

Fig. 12 Contrast of the weight loss of the coat plated and the carbon steel sample on the surface as well as the amount of the microbial foul attached

究其原因, 主要是因为镀层表面具有较低的表面能, 属疏水性表面, 可以显著减轻微生物及代谢产物的附着; 而镀层独特的结构及优良的耐蚀性有效地保护了基材表面, 抑制了微生物及其代谢产物的腐蚀行为。因此, 有效改善工艺, 降低镀层表面的表面能, 对于抑制或减轻铁细菌微生物污垢具有一定的现实意义。

3 结 论

(1) 调整镀液工艺制得镀层表面无明显的宏观缺陷, 相比较碳钢表面的表面能均较低, 在铁细菌菌悬液静置实验中显示了良好的抗垢性;

(2) 镀层表面在菌悬液中有效抑制或减轻了微生物污垢的附着和腐蚀, 展现了优良的耐蚀性;

(3) 镀层表面的表面能和耐腐蚀性存在关联。在实验研究工艺范围内, 随着乳酸浓度的增加, 试样表面能与微生物污垢实验试样失重量均呈减小的趋势。

参考文献:

- [1] PuHui ,Ding Guoliang ,Ma Xiaokui ,et al. Effects of Biofouling on Air-side Heat Transfer and Pressure Drop for Finned Tube Heat Exchangers [J]. International Journal of Refrigeration ,2009 ,32 (5) :1032 - 1040.
- [2] PalrajS. ,Venkatachari G. ,Effect of biofouling on corrosion behaviour of grade 2 titanium in Mandapam seawaters [J]. Desalination. 2008 ,230(1 - 3) :92 - 99.
- [3] 中国动力工程学会. 火力发电设备技术手册 [M]. 北京: 机械工业出版社 ,1998 ,1 - 12.
Chinese Society of Power Engineering. Thermal power generation e-quipment technical manual [M]. Beijing: Mechanical Industry Press ,1998: 1 - 12.
- [4] 符嫦娥 ,向奇志 ,秦品珠 ,等. 聚羧酸系无磷阻垢剂阻磷酸钙垢的对比研究 [J]. 工业水处理 ,2015 ,35(2) :34 - 37.
FU Chang-e ,XIANG Qi-zhi ,QIN Pin-zhu ,et al. Contrast and study of the calcium phosphate-inhibited fouls in phosphorus-free foul inhibitors in the family of polycarboxylic acid [J]. Industrial Water Treatment ,2015 ,35(2) :34 - 37.
- [5] 周晓东 ,王 卫 ,王凤英. 工业缓蚀阻垢剂的应用研究进展 [J]. 腐蚀与防护 ,2004 ,25(4) :152 - 156.
ZHOU Xiao-dong ,WANG Wei ,WANG Feng-ying. Advances in the study of applications of industrial corrosion-retarding foul inhibitors [J]. Corrosion & Protection ,2004 ,25 (4) :152 - 156.
- [6] Fabricio N. R. ,Abdullah B. M. and Arturo J. G. et al. An MINLP Model for Biofouling Control in Seawater-cooled Facilities [J]. Computers and Chemical Engineering ,2012 ,37(10) :163 - 171.
- [7] 张 磊 ,刘晓琳 ,姚光源 ,等. 一种工业水处理用高效杀生剂的合成及现场评价 [J]. 工业水处理 ,2014 ,34(3) :54 - 56.
ZHANG Lei ,LIU Xiao-lin ,YAO Guang-yuan ,et al. Synthesis and on-the-spot evaluation of a kind of effective biocide for use in industrial water treatment [J]. Industrial Water Treatment ,2014 ,34 (3) :54 - 56.
- [8] Boxler C ,Augustin W and Scholl S. Composition of Milk Fouling Deposition in A Plate Heat Exchanger under Pulsed Flow Conditions [J]. Journal of food engineering ,2014 ,121:1 - 8.
- [9] Emilio E ,Trueba A and Belén R. C. et al. Biofilm Control in Tubular Heat Exchangers Refrigerated by Seawater Using Flow Inversion Physical Treatment [J]. International Biodeterioration & Biodegradation ,2008 ,62(2) :79 - 82.
- [10] 王鸿灵 ,刘天庆 ,李香琴 ,等. 高频三角波电磁场防治水系统中微生物污垢的研究 [J]. 高校化学工程学报 ,2003 ,17(2) :201 - 206.
WANG Hong-ling ,LIU Tian-qing ,LI Xiang-qin ,et al. Study of the microbial fouling prevention in water systems by using a high frequency triangle wave electromagnetic field [J]. Journal of College and University Chemical Engineering ,2003 ,17(2) :201 - 206.
- [11] 朱 力 ,丁 毅 ,文江平. 铝合金表面碱性化学镀镍工艺研究 [J]. 表面技术 ,2008 ,37(2) :59 - 60 + 87.
ZHU Li ,DING Yi ,WEN Jiang-ping. Study of the alkaline chemical nickel plating process on the surface of aluminum alloys [J]. Surface Technology ,2008 ,37(2) :59 - 60 + 87.
- [12] 周慧云 ,李继红 ,刘 斌 ,等. 化学镀镍层缓蚀工艺研究 [J]. 表面技术 ,2014 ,43(5) :81 - 86.
ZHOU Hui-yun ,LI Ji-hong ,LIU Bin ,et al. Study of the corrosion retarding process on the coat nickel plated [J]. Surface Technology ,2014 ,43(5) :81 - 86.
- [13] 姚 妍 ,张学义 ,邹松华 ,等. 主盐及还原剂对 AZ31 镁合金化学镀镍 - 磷合金的影响 [J]. 中国表面工程 ,2015 ,28(1) :62 - 68.
YAO Yan ,ZHANG Xue-yi ,ZOU Song-hua ,et al. Influence of the main salt and reducing agent on AZ31 magnesium alloy plated by nickel-phosphorus alloy [J]. China Surface Engineering ,2015 ,28 (1) :62 - 68.
- [14] 张翠杰 ,刘贵军 ,张培彦. Ni - P - PTFE 化学复合镀工艺优化及镀层性能研究 [J]. 表面技术 ,2015 ,44(1) :102 - 105.
ZHANG Cui-jie ,LIU Guan-jun ,ZHANG Pei-yan. Study of the Ni - P - PTFE chemical compound plating process optimization and its coating performance [J]. Surface Technology ,2015 ,44(1) :102 - 105.
- [15] 王天旭 ,蒙继龙 ,胡永俊. 铝合金化学镀 Ni - W - P 合金耐磨

- 性研究[J]. 表面技术 2005, 34(3): 27 - 29.
WANG Tian-xu, MENG Ji-long, HU Yong-jun. Study of the wear-resistant property of aluminium alloys chemically plated with Ni - W - P alloy [J]. Surface Technology 2005, 34(3): 27 - 29.
- [16] 沟引宁, 黄伟九, 朱 翊. 镁合金表面化学镀 Ni-P 和 Ni - P - SiC 的对比[J]. 表面技术 2014, 43(1): 16 - 20 + 43.
GOU Yin-ning, HUANG Wei-jiu, ZHU Yi. Contrast of the surface of magnesium alloy chemically plated with Ni - P and Ni - P - SiC [J]. Surface Technology 2014, 43(1): 16 - 20 + 43.
- [17] 王 霞, 彭健锋, 陈玉祥, 等. 化学镀 Ni - P 合金耐蚀性能优化的研究方向[J]. 表面技术 2006, 35(4): 9 - 12.
WANG Xia, PENG Jian-feng, CHEN Yu-xiang, et al. Research tendency of the corrosion-resistant performance when Ni - P alloy is chemically plated [J]. Surface Technology, 2006, 35(4): 9 - 12.
- [18] 杨剑冰, 杨 阳, 李伟洲, 等. 施镀条件和热处理对铝合金 Ni - P - SiO₂ 复合镀层微观结构及显微硬度的影响[J]. 表面技术 2014, 43(2): 6 - 12.
YANG Jian-bing, YANG Yang, LI Wei-zhou, et al. Effect of the plating application conditions and heat treatment on the micro-structure and microscopic hardness of the compound coat plated on aluminium alloy with Ni - P - SiO₂ [J]. Surface Technology, 2014, 43(2): 6 - 12.
- [19] 罗红丽, 崔向红, 刘家强, 等. 化学镀 Ni - P 合金镀层热处理及磨损性能的研究[J]. 电镀与涂饰, 2014, 33(20): 870 - 873.
LUO Hong-li, CUI Xiang-hong, LIU Jia-qiang, et al. Study of the heat treatment and wear-resistant performance of the coat chemically plated with Ni - P alloy [J]. Electroplating & Finishing, 2014, 33(20): 870 - 873.
- [20] Zhao Q. Effect of surface free energy of graded Ni - P - PTFE coatings on bacterial adhesion [J]. Surface & Coatings Technology 2004, 185: 199 - 204.
- [21] 程延海, 邹 勇, 程 琳, 等. 表面改性对换热面抗垢性能的影响[J]. 工程热物理学报 2009, 30(9): 1528 - 1530.
CHENG Yan-hai, ZOU Yong, CHENG Lin, et al. Effect of the surface denaturing on the foul-resistant performance of heat exchange surface areas [J]. Journal of Engineering Thermo-physics 2009, 30(9): 1528 - 1530.
- [22] 程延海, 朱真才, 韩正铜, 等. 镀层换热表面凝结传热实验研究[J]. 中国电机工程学报 2010, 30(8): 27 - 31.
CHENG Yan-hai, ZHU Zhen-cai, HAN Zheng-tong, et al. Experimental study of the condensation heat transfer through the heat exchange surface being plated [J]. Proceedings of China Electric Machinery Engineering 2010, 30(8): 27 - 31.
- [23] 杨倩鹏, 常思远, 史 琳. 换热表面镀银对微生物污垢的生长与形态的影响[J]. 清华大学学报(自然科学版), 2013, 53(4): 509 - 513.
YANG Qian-peng, CHANG Si-yuan, SHI Lin. Influence of the silver coating on the heat exchange surface on the growth and morphology of microbial fouls [J]. Journal of Tsinghua University (Natural Science Edition) 2013, 53(4): 509 - 513.
- [24] 张道礼, 龚树萍, 周东祥. 不同络合剂对化学镀镍过程的影响[J]. 材料开发与应用 2000, 15(1): 5 - 8.
ZHANG Dao-li, GONG Shu-ping, Zhou Dongxiang. Effect of various complexing agents on the nickel plating process [J]. Development and Application of Materials 2000, 15(1): 5 - 8.
- [25] 张世举, 程延海, 邢方方, 等. 接触角与表面自由能的研究现状与展望[J]. 煤矿机械 2011, 32(10): 8 - 1.
HANG Shi-ju, CHENG Yan-hai, XING Fang-fang, et al. Status quo of the study of the contact angle and surface free energy and its prospects [J]. Coal Mine Machinery 2011, 32(10): 8 - 1.
- [26] 中华人民共和国国家标准. GB/T 14643. 6 - 93. 工业循环冷却水中铁细菌的测定 [S]. 国家技术监督局, 1993 - 08 - 06.
National Standards of the People's Republic of China. GB/T 14643. 6 - 93. Determination of the iron bacteria in industrial circulating cooling water [S]. State Bureau of Technical Supervision, 1993 - 08 - 06.
- [27] 沈 萍, 陈向东. 微生物学实验第四版 [M]. 高等教育出版社 2007, 12 - 16.
SHEN Ping, CHEN Xiang-dong. Experiments in microbiology (Fourth Edition) [M]. Higher Education Press 2007, 12 - 16.
- [28] 周德庆. 微生物学教程第二版 [M]. 高等教育出版社 2002, 13 - 18.
ZHOU De-qing. Course in microbiology (Second Edition) [M]. Higher Education Press 2002, 13 - 18.

(刘 瑶 编辑)

$C_{13}H_{28}$ reaction mechanism and the five-step reaction mechanism with the test values, it can be found that the reaction mechanism simplified for substituting that of the Jet-A type aero-kerosene can reflect the main combustion characteristics of the Jet-A type fuel. The adiabatic flame temperature, ignition delaying time and laminar flow flame speed calculated by using the worldwide commonly used Jet-A reaction mechanism were compared with the values calculated by using the simplified reaction mechanism proposed by the authors. It has been found that the simplified reaction mechanism under discussion enjoys a relatively high precision and the average relative errors of such parameters as the ignition delaying time, adiabatic flame temperature and laminar flow flame speed calculated by using the simplified reaction mechanism and those calculated by using the detailed reaction mechanism are 1.2%, 3.3% and 3.7% respectively. The reaction mechanism simplified for substituting that of the Jet-A type aero-kerosene can provide a chemical reaction kinetic model for simulating combustors in aero-engines. **Key words:** combustor, Jet-A, mechanism simplification, path flux analysis, sensitivity analysis

化学镀 Ni-P 合金镀层对铁细菌微生物污垢的影响 = **Influence of the Coat Chemically Plated With Ni-P Alloy on Iron Bacteria-formed Microbe Fouls** [刊, 汉] LIU Zuo-dong (College of Energy Source, Power and Mechanical Engineering, North China University of Electric Power, Beijing, China, Post Code: 102206), YAO Xiang, BAI Wen-yu, XU Zhi-ming (College of Energy Source and Power Engineering, Northeast University of Electric Power, Jilin, China, Post Code: 132012) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power, -2016, 31(5), -68 ~ 75

The influence of the coat chemically plated with Ni-P alloy on the microbe fouls commonly seen on the surface of heat exchange equipment items was investigated in order to expand the scope of applications of chemically-plated coats. First, various kinds of the coat surfaces with various characteristics were prepared by adjusting the chemical plating solution process with the influence of the lactic acid concentration on the plating speed and the surface energy being studied. Afterwards, a 5-7 day still-keeping test of the microbe fouls was conducted and their macroscopic and microscopic morphology of the coat surfaces before and after the test were analyzed. In addition, the correlation between the surface energy and the surface weight loss of the samples was studied. In the scope of the process under the test, both the plating speed and the surface energy of the samples will decrease with an increase of the lactic acid content. Upon the completion of the still-keeping test, the bacteria fouls attached to the surface of the common carbon steel sample was relatively excessive and in a life cycle of the microbe the mass subject to the microbe erosion on the surface of carbon steel assumed a gradual descending tendency, however, the surface of the coat plated still shined a kind of metal luster and no big change in the mass occurred. The microscopic morphology of the coat

plated before and after the microbe foul test had a relatively small change, thus the coat surface thus prepared by using Ni-P alloy can effectively prohibit or reduce the weight of the microbe fouls and exhibit a relatively good foul-resistant effectiveness and erosion-resistant property. **Key words:** surface denaturing, chemically plated, Ni-P alloy, microbe foul, erosion-resistant property

制备新型高温受热面防磨涂层的实验研究 = Experimental Study of the Preparation of a New Type High-temperature Heating Surface Abrasion-preventive Coating [刊, 汉] QIANG Xue-cai, GUO Lin, WANG Hong-liang (CSIC Harbin No. 703 Research Institute, Harbin, China, Post Code: 150078) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. -2016, 31(5). -76 ~ 81

An abrasion-resistant composite coat on the heating surface of a boiler made by using commonly-used steel material T91 was prepared by adopting the supersonic electric arc spraying technology. A bonding strength test, XRD analysis and high temperature erosion test of the coat under discussion were conducted. The test results show that the new type composite coat boasts an excellent high temperature erosion-resistant performance, thus applicable for protection of high temperature heating surfaces in boilers. **Key words:** supersonic electric arc spraying, bonding strength, XRD analysis; high temperature erosion

煤层厚度对煤岩体内热-流耦合传热的影响 = Study of the Influence of the Thickness of a Coal Bed on the Heat-flow Coupled Heat Transfer Inside Coal Rock Masses [刊, 汉] YANG Wei, CAO Ming, ZHAO Bing-xiang, ZHANG Mei-lin (College of Architectural Engineering, Liaoning Engineering Technology University, Fuxin, China, Post Code: 123000) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. -2016, 31(5). -82 ~ 87

According to the diversity of the thickness of coal bed at the site, established was a heat-flow coupling model for coal, rock and coal-rock masses (the ratio of coal and rock height was 1:2, 1:1 and 2:1). With the porosity and particle diameter measured, resistance influence and temperature loading modes being taken into consideration as well as the local heat balance assumption and Brinkman-Darcy-Forchheimer model being introduced, a conservation equation group was established to seek a numerical solution, contrast and analyze the calculation results and the test ones. It has been found that the action of convection in the central part of the coal-rock mass is weakest and that nearing the wall surface is strongest. An abrupt change of the flow speed of the fluid passing through the contact surface of the coal and rock mass occurs. With an increase of the coal bed thickness in the coal-rock mass, the maximum value of the flow function $|\psi|_{\max}$ will decrease and the ability of the convection-based heat exchange will be-