

综述与专论

反渗透高浓盐水腐蚀及防护技术

马赛¹,秦胜²,田莉雅²,毛维东¹,史强³,周金平⁴

- (1. 煤科集团杭州环保研究院有限公司,浙江 杭州 311201;
2. 兖州煤业股份有限公司机电环保部,山东 济宁 273500;
3. 兖州煤业股份有限公司东滩煤矿,山东 济宁 273500;
4. 兖州煤业股份有限公司济三煤矿,山东 济宁 272069)

摘要:为了更好地解决反渗透高浓盐水的腐蚀问题,针对高浓盐水的水质特征,阐述了在高盐环境下的金属腐蚀机理,分析了溶解氧、溶解性总固体、pH、温度、介质流速五种环境因子对腐蚀行为的影响,探讨了电化学保护技术、表面处理技术和缓蚀剂保护技术三种腐蚀防护技术的研究现状和各自的优缺点,最后对高浓盐水腐蚀与防护的研究方向进行了展望。

关键词:高浓盐水;反渗透;腐蚀机理;腐蚀防护技术。

中图分类号:X703 文献标识码:A 文章编号:1006-8759(2018)06-0012- 05

A REVIEW OF THE CORROSION IN HIGH-SALT CONCENTRATED WATER FROM RO SYSTEM AND CORROSION PREVENTION TECHNOLOGY

MA Sai¹, QIN Sheng², TIAN Li-ya², MAO Wei-dong¹, SHI Qiang³, ZHOU Jin-ping⁴
(1. Hangzhou Environmental Protection Research Institute of China Coal Technology & Engineering Group, Hangzhou 311201, China; 2. Electromechanical & Environment Protection Department, Yanzhou Coal Mining Co., Ltd., Jinang 273500, China; 3. Dongtan Coal, Yanzhou Coal Mining Co., Ltd., Jinang 273500, China; 4. Jinang No.3 Coal Mine, Yanzhou Coal Mining Co., Ltd., Jinang 272069, China;)

Abstract: In order to resolve the corrosion problem of high-salt concentrated water from reverse osmosis system, based on the characteristics of high-salt concentrated water, the corrosion mechanism was introduced. The influences of five factors (dissolved oxygen, total dissolved solids, pH, temperature, flow velocity) on corrosion behavior were analyzed. Three common corrosion prevention technologies (electrochemical protection technology, surface treatment technology and corrosion inhibitor) were discussed, as well as their advantages and disadvantages. In the end, some suggestions were put forward towards further research on this issue.

Key words: High-salt concentrated water; Reverse osmosis; Corrosion mechanism; Corrosion prevention technology.

我国的淡水资源十分紧张,已经严重影响了

国民经济的发展和人民生活水平的提高^[1,2]。反渗透技术(Reverse Osmosis, RO)最早用于纯水、超纯水等高品质水的制取,随着环保要求的提高及

反渗透设备投资的下降,反渗透技术在污水处理方面得到了极大的推广应用。反渗透技术是指在压力作用下,借助选择性半透膜,将溶液中的溶质和溶剂分离。反渗透工艺的产水率一般在75%左右,同时产生25%的高浓盐水^[1,2]。浓水中无机盐、COD等污染物被浓缩了接近4倍,pH也有不同程度的变化,所以反渗透产生的浓水具有很强的腐蚀性。反渗透技术在处理污水、产生高品质再生水、缓解水资源紧张的同时,也产生了大量的高浓盐水,随着环保要求的提高,这部分高浓盐水的处理与利用成为了当前研究的热点问题。在运输和储存过程中,反渗透浓水的腐蚀作用会带来严重的安全隐患和经济损失,是一个不容忽视的问题。目前文献中没有针对反渗透高浓盐水腐蚀而造成损失的专门统计;但相关统计显示,全世界每年因腐蚀损失掉大约10%~20%的金属,造成的经济损失高达1.8万亿美元^[3]。我国的腐蚀问题有着日益严重的趋势,2008年我国因腐蚀造成的经济损失在0.17~0.29万亿美元,2014年已达到0.31万亿美元,占我国当年GDP的3.34%^[3,4]。

腐蚀防护技术是指从腐蚀机理、反应物或者环境条件等入手,抑制或缓解反渗透高浓盐水腐蚀行为的重要技术。本文研究了反渗透高浓盐水对金属的腐蚀机理、影响因子,并结合国内外的研究成果分析腐蚀防护技术的现状,对未来技术发展方向进行了展望。

1 腐蚀机理及影响因子

1.1 腐蚀机理

腐蚀按照其机理可分为化学腐蚀、电化学腐蚀、机械腐蚀和结晶腐蚀。反渗透高浓盐水中的腐蚀主要以化学腐蚀和电化学腐蚀为主。化学腐蚀是指金属和腐蚀介质直接接触发生化学反应^[5]。Cl⁻、F⁻等离子是引起化学腐蚀的主要原因,这类离子会吸附在金属表面,使金属的钝化膜遭到破坏而引起局部腐蚀^[6]。电化学腐蚀是指当金属接触电解质溶液,且存在构成通路的不同电极电位时,在金属表面会形成原电池而产生电流,使金属产生腐蚀,通常在不同金属之间的焊接点容易发生电化学腐蚀^[5,6]。

1.2 腐蚀影响因素

反渗透浓水的腐蚀受到很多因素的影响,概括起来主要有溶解氧、溶解性总固体、pH、温度、

水流速度等^[7,8,11]。

1.2.1 溶解氧

从电化学反应原理分析,溶解氧是该反应的反应物,溶解氧浓度越高,腐蚀速率越快,腐蚀程度也越高^[7]。然而,赵凤兰提出溶液中含有极低浓度的氧(低于1 mg/L)都会造成极为严重的腐蚀^[8]。

1.2.2 溶解性总固体

反渗透浓水中的溶解性总固体种类由原水决定,影响腐蚀性的常见离子有Cl⁻、SO₄²⁻等。Cl⁻离子具有很强的穿透力,能穿透保护膜层,不均匀地吸附在金属表面,造成点蚀。刘东等^[9]研究发现,当NaCl浓度为0.0001~0.01 mol/L时,Cl⁻腐蚀性较弱,电极表面的钝化膜未发生破裂,但当NaCl浓度大于0.05 mol/L后,点蚀曲线上出现明显的击穿电位,电极表面钝化膜被破坏。相比于Cl⁻、SO₄²⁻不易发生点蚀,对钝化膜的破坏需要更长的诱导期^[9]。所以在Na₂SO₄介质腐蚀后的金属试样表面十分平整,无明显点蚀坑。

刘东^[9]通过电化学试验和腐蚀形貌观察等方法比较了四种常见盐对Q345B碳钢的腐蚀行为影响,对四种盐对碳钢的破坏能力由强到弱一次为(NH₄)₂SO₄>NH₄Cl>NaCl>Na₂SO₄。易绍金等^[10]用KCl、NaCl、KBr、CaCl₂、CaBr₂配制了不同单盐、双盐和三盐溶液,并分析了其腐蚀性和盐种类的关系,结果表明复合盐水的腐蚀率高于单一盐水。

1.2.3 pH

pH对金属腐蚀行为的影响可以分为三部分。当pH在酸性范围(pH<4)时,金属表面的氧化物覆盖层完全溶解,金属和酸性介质直接接触^[8],溶液中H⁺浓度对阴极反应起决定性作用^[7],pH对腐蚀速率的影响十分明显。当pH在中性范围内(4~10),腐蚀过程主要受氧扩散过程控制,pH变化对腐蚀速率影响很小。当pH在碱性范围内(pH>10),大部分金属表面会形成具有钝化属性的保护膜,从而使腐蚀速率下降^[8]。澳大利亚研究者Thunyaluk Pojtanabuntoeng^[11]通过加入N-甲基二乙醇胺(MDEA)调节溶液pH,研究了10℃时pH对碳钢(X65,相当于我国L450)的腐蚀影响,发现腐蚀速率随pH的增大而减小,当pH<6时,变化十分明显,但当pH>6时,投加MDEA的缓蚀效果不明显。

1.2.4 温度

温度对腐蚀的影响主要在于腐蚀速率^[12]。温

度越高,液体中离子扩散速度和电化学反应的反应速率越快^[13,14]。易绍金等^[10]通过挂片试验分析了由CaCl₂、CaBr₂、ZnBr₂配制的高浓盐水的腐蚀规律,研究发现当温度在93℃以下时,多数盐水的腐蚀率较低(0.0508~0.2794 mm/a),当温度高于93℃时,腐蚀率开始迅速增大(0.2794~1.1430 mm/a)。

1.2.5 介质流速

随着介质流速的增大,介质中的离子能更快地扩散到金属表面,同时使腐蚀产物更快地离开金属表面,从而消除扩散控制,增大腐蚀速率^[7,15],同时高速流动的液体会对金属产生切向作用力,阻碍保护膜的形成,使腐蚀加剧^[16]。

2 国内外腐蚀防护技术

国内外针对反渗透高浓盐水腐蚀防护技术的研究很少。因为海水和一些工业高盐水的水质情况和反渗透高浓盐水近似,所以可以参考海水、工业高盐水的腐蚀防护技术来研究针对反渗透高浓盐水的腐蚀防护技术。

目前,运用在海水、工业高盐水的腐蚀防护技术主要有电化学保护技术、表面处理技术和缓蚀剂保护技术。

2.1 电化学保护技术

电化学保护技术是利用电化学原理,将电流通过浸于溶液中的金属,使之成为腐蚀电池中的阴极,从而防止或减缓金属腐蚀^[8,13]。电化学保护技术可以又分为牺牲阳极保护法和外加电流阴极保护法。

牺牲阳极保护法是采用电极电势低于被保护金属的金属或合金作为阳极,固定在被保护金属上,形成腐蚀电池,从而被保护金属作为阴极而得到保护^[13,12]。牺牲阳极保护法在舰船上应用很广泛,常用的牺牲阳极种类有铝合金、锌合金和铁阳极^[17]。Ferdian D等^[18]提出用于海水环境的传统牺牲阳极为铝锌钢合金,这种合金具有高电位,所以增加了氢脆变的可能性。于是他们将钢替换成铜元素,研发了新型的低压牺牲阳极(铝锌铜合金)。铜元素降低了铝合金阳极的电位保护,从而提高了该合金作为牺牲阳极的腐蚀速率。

外加电流阴极保护法是指给阴极施加阴极电流,使该阴极只发生还原反应而不发生氧化反应,从而防止阴极金属因失去电子而发生腐蚀^[19]。相

比于牺牲阳极保护法,外加电流阴极保护法使用更为广泛,而且可以保护更大的系统^[20]。岳强等^[21]提出了通过外加电流阴极保护法对海水冷却器进行防护,避免了泄露等事故的发生,将使用寿命延长至20年。

电化学保护技术是防止钢铁腐蚀最有效的手段^[22]。牺牲阳极保护法安装简单,阳极金属更换容易,但消耗量大,而且难以调节保护电位,提供的保护电流小。外加电流阴极保护法,需要外加直流电源,对周围设备干扰大,容易造成杂散电流腐蚀,但不消耗金属,可以提供较大电流,对保护效果易于监测和控制。

2.2 表面处理技术

表面处理技术是在金属表面覆盖一层保护膜,将金属和腐蚀性介质分隔开,从而防止金属发生腐蚀。这层保护层可以由金属表面发生磷化、氧化、钝化等而产生,也可以是防腐涂料或耐腐蚀金属镀层^[13]。

Mohsin Ali Raza等^[23]研制了一种硅烷官能化氧化石墨烯作为铜表面的防腐涂料,并采用Tafel分析、电化学阻抗谱(EIS)和循环伏安法(CV)研究了这种涂料在3.5%NaCl溶液中的缓蚀效果。结果表明,铜金属被这种防腐涂料覆盖后抗腐蚀性提高了23倍。

Honorata Kazimierczak等^[24]比较了镀Zn防腐层和镀Zn-Mo防腐层的防腐效果,试验结果表明,含0.5~6%钼的Zn-Mo涂层表面会形成连续致密的氧化膜,从而显著提高防腐性。

多种表面处理工艺合理配合使用,可以达到更理想的效果。黄从树等^[25]通过拉开法附着力测试、耐海水浸泡试验及电化学阻抗试验等方法,研究不同表面处理工艺对铝合金防腐涂层耐腐蚀性能的影响。结果表明,铝合金基材经过打磨处理后,表面形成一层结构疏松、厚度很薄的氧化膜,能与防腐漆中的铬酸根发生反应,从而增强防腐涂层的附着力,防止涂层脱落。经过阳极氧化处理后,基材表面能生成几微米至几百微米的氧化膜。这层氧化膜与田阳氧化膜相比,具有更强的耐腐蚀性和耐磨性。

表面处理工艺种类很多,均可以达到优异的防腐效果,操作复杂程度各不相同,但普遍存在工艺造价昂贵,生产成本高的缺点,而且防腐保护层容易被破坏。例如涂料防腐保护层在长期的冲击

和干湿交替作用下,容易鼓泡和脱落,造成严重的局部腐蚀。一旦出现这一问题,重新修复存在很大的难度^[2],且效果不太理想。

2.3 缓蚀剂保护技术

加入缓蚀剂后,金属的电位向高电位区移动,使产生的金属离子迅速氧化,在金属表面产生很薄的水合氧化膜^[26],隔绝金属和腐蚀介质,保护金属。根据缓蚀剂对腐蚀控制部位的分类可以分为三类,在阳极生成保护膜抑制金属溶解的阳极型缓蚀剂,在阴极生成保护膜抑制电子释放的阴极型缓蚀剂,和在阳极、阴极同时生成保护膜的混合型缓蚀剂^[5]。

阚伟海等^[27]将异抗坏血酸钠、六偏磷酸钠、D-葡萄糖酸钠和硫酸锌混合配制成复合缓蚀剂,研究发现在 pH=10、温度为 50 °C 条件下,这种复合缓蚀剂对碳钢有较好的缓蚀效果,旋转挂片试验测定碳钢的腐蚀率降低至 0.0350 mm/a,缓蚀率为 96.12 %。Dan Wang 等^[28]采用失重法、动电位极化法和电化学阻抗图谱法研究了多潘立酮在 3.5 % NaCl 溶液中对酮的缓蚀作用,结果表明,多潘立酮作为一种阳极型缓蚀剂,能通过结构中的咪唑啉酮环、苯环、六杂环 N 原子吸附在铜表面,缓蚀率最高可达 94.2 %。

添加缓蚀剂是一种操作简单、成本低廉、使用范围广的金属缓蚀工艺,缓蚀剂种类繁多,缓蚀效率高,但大多数缓蚀剂具有毒性,无法应用于医疗或者食品领域^[29]。而且缓蚀剂的用量需要精确控制,如阳极型缓蚀剂用量不足不但起不到缓蚀效果,还会加速腐蚀。

3 结论与展望

反渗透高浓盐水腐蚀问题是影响反渗透浓水处理与利用,进而限制反渗透技术推广应用的重要因素。其腐蚀行为主要由化学腐蚀和电化学腐蚀组成,影响腐蚀的因素包括溶解氧、溶解性总固体、pH、温度和介质流速等。常见的腐蚀防护技术主要有电化学保护技术、表面处理技术和缓蚀剂保护技术。目前针对反渗透高盐水的腐蚀防护技术研究尚不成熟,所以今后可以从以下几个方面加强研究:(1)对高浓盐水腐蚀的影响因子进行定量研究;(2)探索低毒或无毒的新型缓蚀剂,减少缓蚀剂造成的二次污染,或利用有机缓蚀剂和无机缓蚀剂的协同效应,开发复配缓蚀剂;(3)单种

腐蚀防护技术的缓蚀效果有限,研究探索多种工艺配合使用,以改善耐腐蚀性能。

参考文献

- [1] 夏季祥. 炼化企业反渗透浓水处理技术现状及发展趋势分析[J]. 安全、健康和环境, 2013, 13(7):29-31.
- [2] 马学虎, 郝婷婷, 兰忠, 等. 浓盐水零排放技术研究进展[J]. 水处理技术, 2015(10):31-41.
- [3] 潘一, 孙林, 杨双春, 等. 国内外管道腐蚀与防护研究进展[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2014, 26(1):77-80.
- [4] 侯保荣, Baorong H, 张盾, et al. 海洋腐蚀防护的现状与未来[J]. 中国科学院院刊, 2016, 31(12):1326-1331.
- [5] 吴玉勇. 冷冻盐水系统腐蚀研究进展 [J]. 科技通报, 2010, 26(3):421-425.
- [6] 马双忱, 翁小玉, 吴伟, 等. 含盐水对脱硫吸收塔腐蚀和结垢的影响研究[J]. 电力科技与环保, 2016, 32(1):1-5.
- [7] 冯蓓, 杨敏, 李乘风, 等. 二氧化碳腐蚀机理及影响因素[J]. 辽宁化工, 2010, 39(9):976-979.
- [8] 赵凤兰, 鄢捷年, 胡海红. 注水系统腐蚀规律与防腐技术[J]. 油气田地面工程, 2002, 21(6):19-20.
- [9] 刘东, 李岩岩, 丁一刚, 等. 氯盐和硫酸盐对钢筋在模拟混凝土孔隙液中腐蚀行为的影响[J/OL]. 腐蚀与防护. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/31.1456.tq.20181119.0936.002.html>
- [10] 易绍金, 向兴金, 肖稳发, 等. 高密度盐水的腐蚀性研究[J]. 钻井液与完井液, 1999(5):7-10.
- [11] Pojtanabuntoeng T, Kinsella B, Ehsani H, et al. Assessment of corrosion control by pH neutralisation in the presence of glycol at low temperature[J]. Corrosion Science, 2017, 126.
- [12] Darvell B W . Materials Science for Dentistry, Ninth Edition [M]// Materials Science for Dentistry (Ninth Edition). 2009.
- [13] 包月霞. 金属腐蚀的分类和防护方法 [J]. 广东化工, 2010, 37(7):199-199.
- [14] Kityk A A, Rublova Y D, Kelm A, et al. Kinetics and mechanism of corrosion of mild steel in new types of ionic liquids[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2018, 823:234-244.
- [15] Tian J, Huang H L, Pan Z Q, et al. Effect of flow velocity on corrosion behavior of AZ91D magnesium alloy at elbow of loop system[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2016, 26(11):2857-2867.
- [16] 雍兴跃, 张雅琴, 李栋梁, 等. 近壁处流体力学参数对流动腐蚀的影响[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2011, 23(3):245-250.
- [17] 杨朝晖, 刘斌, 李向阳, 等. 牺牲阳极在舰船阴极保护中的应用和进展[J]. 中国材料进展, 2014(z1):618-622.
- [18] Ferdian D, Pratesa Y, Togina I, et al. Development of Al-Zn-Cu Alloy for Low Voltage Aluminum Sacrificial Anode [J]. Procedia Engineering, 2017, 184:418-422.
- [19] 杜建强, 杜敏. 不锈钢在海水中阴极保护研究现状 [J]. 表面技术, 2016, 45(5):26-32.
- [20] Kutz M . Handbook of Environmental Degradation of Materials

[M]. 2005.

[21] 岳强, 王俊男, 韩洋洋, 等. 外加电流法在海水冷却器防腐上的应用[J]. 化学工程师, 2018, 32(09):77-79, 83.

[22] 练宗源, 梁云, 袁拥军, 等. 海水潮差区和浪花飞溅区中钢结构防腐控制方法对比[J]. 全面腐蚀控制, 2017(3):75-78.

[23] Raza M A, Rehman Z U, Chauri F A. Corrosion study of silane-functionalized graphene oxide coatings on copper [J]. Thin Solid Films, 2018, 663:93-99.

[24] Kazimierczak H, Morgiel J, Swiatek Z, et al. Effect of Mo addition on corrosion of Zn coatings electrodeposited on steel [J]. Corrosion Science, 2018:S0010938X17315007.

[25] 黄从树, 叶章基, 邓玉, 等. 表面处理工艺对铝合金防腐涂层性能影响研究[J]. 涂料工业, 2014, 44(9):6-10.

[26] 徐亚洲, 刘建国, 李自力. 缓蚀剂在流动条件下的缓蚀性能研究进展[J]. 装备环境工程, 2017(12):19-23.

[27] 阚伟海, 陈莉荣, 姜庆宏, 等. 复合缓蚀剂对碳钢腐蚀率的影响研究[J]. 表面技术, 2015(4):000127-131.

[28] Wang D, Xiang B, Liang Y, 等. Corrosion control of copper in 3.5 wt.% NaCl Solution by Domperidone: Experimental and Theoretical Study[J]. Corrosion Science, 2014, 85(1):77-86.

[29] 任铁钢, 苏慧双, 刘月, 等. 金属缓蚀剂的研究进展[J]. 化学研究, 2018, 29(04):331-342.

(上接第64页)

据作为参数, 最后要对工况以及排量测定进行准确的量化, 可以对其建立一个较为全面的参照系。

3.3 监测方法的更新

目前, 我国大部分地区环境污染已经很严重, 环境治理的手段也要随之升级, 监测单位在对环境进行监测的时候, 要积极采用先进的监测技术以及监测设备, 这对监测的准确性有很大的影响。目前已经有不少的仪器公司开始正式研发新型的采样器具, 以解决湿度以及温度等外界因素对于采样准确性的影响, 但我国目前还没有出台相关的管理政策以及实施标准, 与监测工作的实际产生了脱节, 就当前形势而言, 我国政府应该鼓励相关技术人员加快新办法的确认以及新监测方法的研究。

4 结束语

环境污染源的监测是一项对环保建设有着重要意义的工作, 在我国多年的探索当中, 也已经取得了一定的研究成果, 但是整体的发展仍处于初级阶段, 还有很多技术方面以及制度方面还存在着一定的缺陷, 需要相关技术人员去不断完善。由

于监测现场环境具有一定的随机性, 并且污染源环境构造又大多较为复杂, 在实际监测的工作中难免会出现一些问题, 这就需要监测工作人员不断的提高自身专业水平, 增强其监测意识, 所有的仪器设备对于监测工作固然重要, 但是监测人员的自身素质才是监测工作是否达到理想效果的关键。本文对环境污染源中废气监测的流程及质量控制进行了分析以及讨论, 希望对我国环境污染源中废气监测工作的展开起到一定的帮助。

参考文献

[1] 马莉, 司晗, 张旭. 环境污染源中废气监测的流程及质量控制[J]. 资源信息与工程, 2016, 31(04):198-199.

[2] 刘艳学. 环境污染源中废气监测的流程及质量控制[J]. 科技视界, 2017, 14(12):181.

[3] 陈瑞根. 环境污染源中废气监测的流程及质量控制[J]. 环境与发展, 2017, 29(09):137-138.

[4] 王惠. 环境污染源中废气监测的安全防护与质量控制分析[J]. 世界有色金属, 2016, 20(11):151+153.

[5] 秦伟. 我国环境污染源中废气的监测方法分析[J]. 化工设计通讯, 2017, 43(06):192+216.

[6] 郭晓丹. 我国环境污染源中废气的监测方法分析[J]. 科技创新导报, 2016, 13(14):55+57.