

再生水对钢管与球墨铸铁管的腐蚀研究

甘庆午, 吴 珊, 厉智成

(北京工业大学 建筑工程学院 北京市水质科学与水环境恢复工程重点实验室, 北京 100124)

摘要: 在实验室内采用旋转挂片失重法分别研究了常规工艺和膜工艺处理的再生水对 A3 碳钢与球墨铸铁的腐蚀行为, 分析了 5 种水质参数对腐蚀性的影响。试验结果表明, 膜处理工艺生产的再生水对这两种材料的腐蚀性高于常规处理工艺处理的再生水; A3 碳钢在再生水中的耐腐蚀性强于球墨铸铁; SO_4^{2-} 对两种材料均表现出促进腐蚀作用, 且在浓度为 60~120 mg/L 时腐蚀产物形态发生变化; Cl^- 对 A3 碳钢与球墨铸铁同样具有腐蚀促进作用, 在浓度为 90~120 mg/L 时, 出现由面腐蚀向点腐蚀变化的趋势; A3 碳钢与球墨铸铁在两种再生水中的腐蚀速率随碱度增加而降低, 硬度在 30~120 mg/L 时, 再生水对球墨铸铁的腐蚀具有抑制作用。采用 *LSI* 和 *LR* 指数判断水质对 A3 碳钢与球墨铸铁的腐蚀性时, 需要考虑其适用的水质类型。

关键词: 再生水; 碳钢; 球墨铸铁; 腐蚀速率; 影响因素

中图分类号: TU991; X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-1683(2014)02-0181-04

Study on Corrosion of Reclaimed Water to Steel Pipe and Ductile Cast Iron Pipe

GAN Qingwu, WU Shan, LI Zhicheng

(College of Architecture and Civil Engineering, Beijing University of Technology,

Key Laboratory of Beijing for Water Quality Science and

Water Environment Restoration Engineering, Beijing 100124, China)

Abstract: The laboratory rotary coupon test was used to investigate the corrosion behavior of reclaimed water treated by the conventional process and membrane process on A3 carbon steel and ductile cast iron, and the impacts of five types of water quality parameters on the two materials were analyzed. Experiment results showed that (1) the corrosion on the two materials of reclaimed water treated by membrane process is higher than that treated by conventional process; (2) A3 steel has higher corrosion resistance than ductile cast iron in the reclaimed water; (3) SO_4^{2-} can facilitate corrosion in the two materials, and corrosion morphology can change when the concentration is 60~120 mg/L; (4) Cl^- has the same corrosion effects on A3 carbon steel and ductile cast iron as SO_4^{2-} . When the concentration of Cl^- reach to 90~120 mg/L, the corrosion trend varies from surface corrosion to point corrosion; and (5) the corrosion rate of A3 carbon steel and ductile cast iron in the two types of reclaimed water decreases with the increasing of alkalinity. When the hardness of 30~120 mg/L, reclaimed water has inhibitory effects on corrosion to the ductile cast iron. The type of water quality needs to be considered when the *LSI* and *LR* indexes are applied to evaluate the corrosion effects of water quality on A3 steel and ductile cast iron.

Key words: reclaimed water; carbon steel; ductile cast iron; corrosion rate; impact factors

常规的混凝沉淀过滤流程和膜分离技术是目前再生水的两大主要生产工艺, 分别应用于不同标准和用途的再生水的生产, 其相应的出水水质也有较大差别^[1]。由于我国开展再生水利用的时间还比较短, 其水质标准相对也比较低, 对于再生水在输配过程的水质稳定性、再生水对管材的腐蚀作用和管道腐蚀的影响因素等方面的系统研究都还比较缺乏。为了减小和有效防护再生水水质对管道可能产生的腐蚀作

用, 保证再生水在输配环节的安全, 提高再生水系统的运行可靠性和经济性, 开展不同再生水水质对常用金属管材的腐蚀行为和特点的研究, 具有很强的现实意义。

本研究分别选择了常规混凝沉淀过滤工艺和膜分离工艺生产的再生水, 设计正交试验, 采用旋转腐蚀挂片法对 A3 碳钢和球墨铸铁两种管材在不同再生水水质条件下的腐蚀行为进行系统的试验研究, 探讨影响其腐蚀性的主要因素和

腐蚀特点,并对 LSI 指数和 LR 指数用于再生水水质稳定性判别的条件进行了分析。

1 试验材料和方法

1.1 试验材料

试验用的再生水取自市政污水处理厂,为分别采用常规工艺(混凝/沉淀/过滤/消毒)和采用膜工艺(“RO”工艺)处理的出水,其水质参数以及普通自来水的水质参数见表 1。

表 1 再生水与自来水水质参数

Table 1 Parameters of reclaimed water quality and tap water quality

参数	常规工艺	膜工艺	自来水
pH	7.45	6.56	7.77
$Cl^- / (mg \cdot L^{-1})$	99	8	19
$SO_4^{2-} / (mg \cdot L^{-1})$	100	3	42
$NO_3^- / (mg \cdot L^{-1})$	84	4	19
碱度/ $(mg \cdot L^{-1})$	146	30	177
硬度/ $(mg \cdot L^{-1})$	280	12	229
电导率/ $(us \cdot cm^{-1})$	836	100	481

旋转腐蚀挂片法中用的 A3 碳钢(给水管材 Q235A)挂片和球墨铸铁挂片购于浙江专业公司,为 \emptyset 型标准试片,尺寸为 $72.4 \text{ mm} \times 11.5 \text{ mm} \times 2.0 \text{ mm}$,表面积为 20 cm^2 。

1.2 试验仪器

试验采用 RCG- \emptyset 型旋转挂片腐蚀试验仪;温度和 pH 采用 SANXIN PH100+ 多功能测量仪;电导率采用 DDS 307 型电导率仪;碱度采用酸碱指示剂滴定法测定;硬度采用 EDTA 滴定法方法测定; SO_4^{2-} 和 Cl^- 采用离子色谱仪测定。

1.3 试验方法

(1) 水质化学稳定性评价指数。水质化学稳定性评价指数中较常用的有 Langelier 饱和指数 (LSI) 和 Larson 指数 (LR)。 LSI 是基于碳酸钙溶解平衡的稳定性指数,计算时需要水温、钙离子浓度、总碱度和含盐量等参数^[2]。一般当 $LSI > 0$ 时,认为水有结垢趋势;当 $LSI < 0$ 时,有溶解碳酸钙的趋势;当 $LSI = 0$ 时,水处于碳酸钙沉淀和溶解平衡状态。 LR 是基于天然水体对铁质材料的腐蚀速率所提出的腐蚀性评价指数^[3],当 $LR < 0.2 \sim 0.3$ 时可以认为水对铁的腐蚀性较小。(2) 管材腐蚀性评价方法。A3 碳钢与球墨铸铁挂片腐蚀速率采用失重法测定。依据《水处理剂缓蚀性能的测定旋转挂片法》(GB/T 18175-2000)规定的操作程序进行。对挂片进行预处理后称重,放在旋转挂片腐蚀试验仪上运行一段时间的腐蚀反应后取出,对腐蚀情况进行观察记录,再用加有 6 次甲基四胺的硫酸清除挂片表面的腐蚀产物,经后续处理后干燥称重。试验条件如下:温度为 $(25 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$,转速为 $(180 \pm 2) \text{ r/min}$,溶液量为 1800 mL ,为敞开体系。

2 分析与讨论

2.1 再生水对 A3 碳钢和球墨铸铁腐蚀特点

利用旋转腐蚀挂片法,分别测定了 A3 碳钢和球墨铸铁挂片在 1、10、24、48、72 h 时在再生水中的质量损失,并计

算了相应的腐蚀速率,同时与自来水进行比较,结果见图 1、图 2。

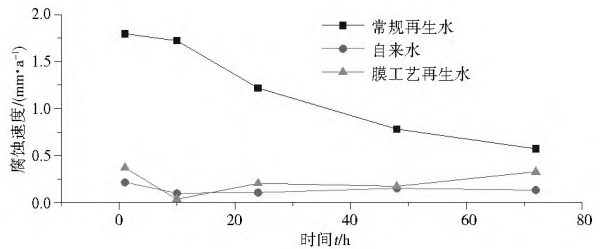


图 1 A3 碳钢在不同水质中腐蚀速率变化

Fig. 1 Variation of corrosion rates of A3 carbon steel under different types of water quality

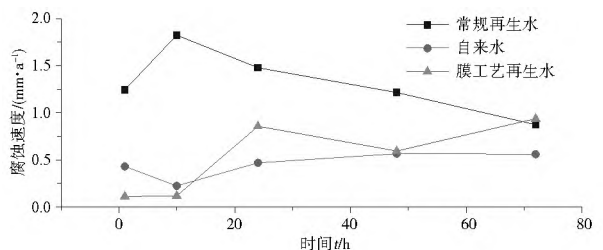


图 2 球墨铸铁在不同水质中腐蚀速率变化

Fig. 2 Variation of corrosion rates of ductile cast iron steel under different types of water quality

从图 1 和图 2 可以看出, A3 碳钢和球墨铸铁在两种再生水中的腐蚀速率变化趋势相似,但速度不同。初期, A3 碳钢和球墨铸铁挂片在常规再生水中腐蚀速率高于膜工艺再生水,主要因为此时挂片表面的氧供应充足^[4],其腐蚀速率主要受 Cl^- 浓度的影响,而常规处理工艺的再生水中 Cl^- 浓度高于膜工艺产水,腐蚀初期 Cl^- 极易吸附于金属表面,与铁离子形成可溶性氯化物^[5,6],从而加快了金属的腐蚀速度;膜工艺生产的再生水中 Cl^- 含量很低,因而初期腐蚀速率较小。随着腐蚀时间的延续, A3 钢与球墨铸铁挂片在常规再生水中腐蚀速率逐渐降低,而在膜工艺再生水中腐蚀速率呈阶段式上升。试验中还观察到, A3 碳钢与球墨铸铁挂片在常规工艺再生水中形成了腐蚀产物层表面呈橘红色、易擦洗、很疏松,内部呈黑褐色、不易擦洗、较致密。可推断,球墨铸铁挂片的腐蚀产物在表面上并不是均匀分布的,紧贴着基体金属的黑褐色致密腐蚀产物对挂片的进一步腐蚀起到了抑制作用^[7]; A3 碳钢在表面腐蚀产物在膜工艺再生水中形成了腐蚀产物层,表层呈橘红色絮状物质,内层呈黑褐色夹杂橘红色,极易脱落^[8],腐蚀产物分布整个挂片。球墨铸铁挂片在膜工艺再生水中形成了腐蚀产物层,表层呈橘红色絮状物质,内层为黑褐色粉末状物质,腐蚀产物构成整体覆盖整个挂片。由此得出腐蚀产物在表层进一步促进腐蚀;挂片在自来水中腐蚀速率低于常规和膜工艺再生水,腐蚀速率随时间变化不大, A3 碳钢挂片在自来水形成腐蚀产物呈分散的点状分布,腐蚀产物为黑褐色、致密、较脆的物质^[9],并且在腐蚀表面覆盖一层碳酸钙薄膜^[10]。

从图 1、图 2 可知, A3 钢的耐腐蚀性强于球墨铸铁。从电化学腐蚀因素分析,由于 A3 钢含碳量低于球墨铸铁,导致 A3 碳钢在水中形成的微型原电池多,腐蚀快。

采用 *LR* 指数和 *LSI* 饱和指数对上述实验进行分析,再生水和自来水的 *LSI* 和 *LR* 值见表 2。

表 2 再生水和自来水的 *LSI* 和 *LR* 值

Table 2 *LSI* and *LR* values of reclaimed water and tap water

水质类别	常规再生水	膜工艺再生水	自来水
<i>LR</i>	1.67	0.49	0.40
<i>LSI</i>	0.25	-2.53	0.62

由表 2 可以看出,两种指数分析自来水的腐蚀性均低于两种再生水,与试验结果一致。常规工艺、膜工艺的再生水与自来水的 *LSI* 指数依次降低,表明 3 种不同水质对钢管挂片腐蚀依次降低,所以,对于再生水的腐蚀性可以用 *LSI* 指数来进行分析预测。而采用 *LR* 指数进行分析时,对膜工艺制造的再生水的腐蚀性评价明显与试验结果不符。主要原因是由于膜工艺处理生产的再生水中碱度、硬度含量非常低,所形成腐蚀产物不能抑制或减缓腐蚀,此时,对管材腐蚀的主导因素不再是 SO_4^{2-} 、 Cl^- ,因此,不适合采用 *LR* 指数来评价膜工艺处理的再生水对铁质管材的腐蚀性。通过对试验结果分析可知,钢管在常规工艺处理的再生水中主要的腐蚀因素是 SO_4^{2-} 、 Cl^- 和碱度,对于此类再生水适宜采用 *LR* 指数进行分析。

2.2 正交实验结果分析

由于影响管材再生水中被腐蚀的因素很多,限于实验条件和时间,不可能全面试验,通过对 *LR* 和 *LSI* 指数的分析,选出了 5 种主要的影响因素进行正交试验。各因素及其水平确定详见表 3。

表 3 正交水平

Table 3 Orthogonal table

因素	pH	SO_4^{2-}	Cl^-	碱度	硬度
水平 1	6	0	0	10	10
水平 2	6.6	30	30	30	30
水平 3	7.2	60	60	120	220
水平 4	7.8	90	90	150	250
水平 5	8.4	120	120	180	280

正交试验结果的直观分析结果见图 3、图 4。

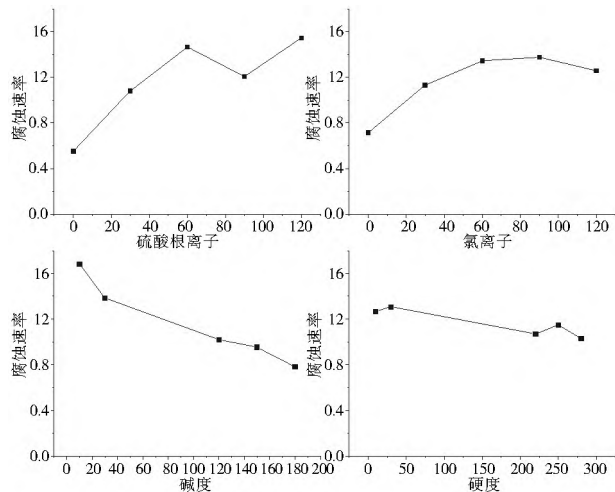


图 3 各因素对 A3 碳钢腐蚀影响的变化规律

Fig. 3 Variation of corrosion rates of different factors on A3 carbon steel

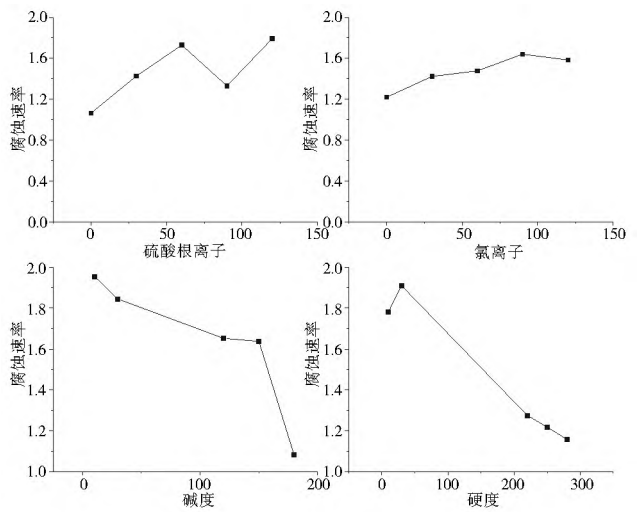


图 4 各因素对球墨铸铁腐蚀影响的变化规律

Fig. 4 Variation of corrosion rates of different factors on ductile cast iron

可以看出, pH 值为 6.0~8.4 时,球墨铸铁在再生水中的腐蚀速率随 pH 值的升高而降低,而 pH 对 A3 碳钢腐蚀影响较小。

水质中 SO_4^{2-} 对 A3 碳钢与球墨铸铁挂片的腐蚀影响相似,当水中 SO_4^{2-} 从 0~30 mg/L 时,钢管挂片腐蚀速率从 0.552~1.080 mm/a,腐蚀速率随 SO_4^{2-} 浓度升高而加快;在 SO_4^{2-} 浓度为 90 mg/L 腐蚀速率却比相邻两水平低,通过比较不同浓度下挂片上腐蚀产物特征发现, SO_4^{2-} 浓度为 90 mg/L 时形成的腐蚀物呈红色夹黑褐色,而相邻水平产物中无夹杂的黑褐色物质,说明 SO_4^{2-} 在 90 mg/L 下形成产物更为致密,减缓了再生水对挂片进一步腐蚀。

Cl^- 对碳钢与球墨铸铁挂片腐蚀在 0~90 mg/L 随离子浓度升高而加快,在浓度为 120 mg/L 时下降,观察挂片上的腐蚀由已经出现由面腐蚀转为点腐蚀,腐蚀速率下降。

水中碱度对钢管腐蚀具有很强抑制作用,碱度低时, CO_2 易溶入水中,腐蚀产物层可能起腐蚀促进作用^[1]。从图 3、图 4 可以看出,钢管腐蚀速率随水中碱度增加而降低;通过对挂片的腐蚀产物观察,在碱度较低时,腐蚀产物分布整个挂片,随着碱度的升高,腐蚀产物分布相对较分散。由此推断水中碱度增加使钢管腐蚀由全面腐蚀向区域腐蚀发展。

再生水的硬度对 A3 碳钢的腐蚀影响较小,但对球墨铸铁管腐蚀影响较大,而且低硬度出现的腐蚀产物比高硬度水中的更疏松和较脆,不能抑制腐蚀。

通过极差分析,5 种因素对 A3 碳钢腐蚀速率的影响大小排序为: SO_4^{2-} > 碱度 > Cl^- > pH > 硬度;对球墨铸铁腐蚀影响大小依次为 pH > 硬度 > 碱度 > SO_4^{2-} > Cl^- 。

采用 *LR* 指数对正交实验结果进行分析,当硬度在 220~280 mg/L、硬度在 120~180 mg/L 区间时, A3 碳钢与球墨铸铁腐蚀速率随 *LR* 指数升高而加快;而在低硬度与低碱度的水质中, *LR* 指数与钢管的腐蚀速率规律相关性不显著,因此此时不宜采用 *LR* 指数进行腐蚀性分析。

使用 *LSI* 饱和指数分析时,当 *LSI* < 0 时, A3 碳钢与球墨铸铁挂片在水中腐蚀速率主要因素是 SO_4^{2-} 与 Cl^- ;当 *LSI* > 0 时, A3 碳钢与球墨铸铁挂片的腐蚀速率随 *LSI* 指数

升高而降低。分析 LSI 指数为负时,挂片在水质中表面不能形成碳酸钙沉积层,此时影响钢管腐蚀因素主要为水中 SO_4^{2-} 与 Cl^- ; LSI 指数为正时,碳酸钙在挂片表面累积,使挂片表面形成致密碳酸钙保护膜,减缓挂片的腐蚀速度。

3 结论

(1) A3 碳钢(给水管材 Q235A)与球墨铸铁管材在常规处理工艺生产的再生水中,腐蚀速率随时间延长而降低;腐蚀过程中材料表面可形成不同特征的腐蚀产物,靠近基体金属的腐蚀层结构致密,能抑制腐蚀的进一步发生。

(2) 膜工艺处理的再生水对两种材料的腐蚀速率随时间延长而加快。表明 A3 碳钢与球墨铸铁在此类水中形成的腐蚀产物不能有效阻止腐蚀增加。

(3) 在试验周期为 72 h 情况下, A3 碳钢挂片在常规再生水中腐蚀的速率高于膜工艺再生水,而球墨铸铁腐蚀在常规再生水中腐蚀的速率低于膜工艺再生水,从腐蚀速率变化的趋势可知,膜工艺再生水对两种管材的腐蚀性强于常规处理工艺的再生水。

(4) A3 碳钢与球墨铸铁在水中腐蚀速率受 SO_4^{2-} 、碱度、 Cl^- 、pH、硬度等影响。其中,水中阴离子浓度对 A3 碳钢的腐蚀影响较大,而球墨铸铁受阳离子影响大于阴离子。

(5) 当采用 LSI 和 LR 指数分析再生水对金属管材腐蚀性时,应考虑两种指数适用的水质类型。

参考文献(References):

[1] 冯运玲,戴前进,李艺,等.几种典型再生水处理工艺出水水质对比分析[J].给水排水,2011,(2):49-51.(FENG Yurrling, DAI Qiangjin, LI Yi, et al. Several Typical Reclaimed Water Treatment Process Effluent Quality Comparative Analysis[J]. Water and Wastewater, 2011, (2): 49-51. (in Chinese))

[2] Edwards M. Controlling Corrosion in Drinking Water Distribution Systems: A Grand Challenge for the 21st Century[J]. Water Science Technology, 2004, 49(2): 1-8.

[3] 刘喆,石宝友,郑红,等.市政再生水对铸铁材料的腐蚀特性研究[J].中国给水排水,2011,(15):71-75.(LIU Zhe, SHI Baoyou, ZHENG Hong, et al. Corrosion Characteristics of Municipal

Reclaimed Water for Cast Iron Material[J]. China Water and Wastewater, 2011, (15): 71-75. (in Chinese))

[4] R E Melchers. Mathematical Modeling of the Diffusion Controlled Phase in Marine Immersion Corrosion[J]. Corrosion Science, 2003, 45: 923-940.

[5] K Jafarzadeh, T Shahrabi, S M M Hadavi, et al. Role of Chloride Ion and Dissolved Oxygen in Electrochemical Corrosion of AA5083-H321 Aluminum-magnesium Alloy in NaCl Solutions Under Flow Conditions[J]. Journal of Material Science and Technology, 2007, 23: 623-628.

[6] 伊帆,李德豪,郎春燕,等.模拟循环冷却水中几种因素对碳钢腐蚀的影响[J].工业水处理,2012,(8):51-55.(YI Fan, LI Dehao, LANH Chur yan, et al. Simulation of Circulating Cooling Water Influence on Corrosion of Carbon Steel[J]. Industrial Water Treatment, 2012, (8): 51-55. (in Chinese))

[7] 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,(5):175-184.(HU Jiayuan, CAO Shuran, XIE Jianli. The Rust Layer on The Desalination Stage Reverse Osmosis Water Impact Corrosion Behavior of Carbon Steel[J]. Chinese Journal of Chemical Physics, 2012, (5): 175-184. (in Chinese))

[8] 李敬,刘贵昌,王玮,等.碳钢在反渗透水中耐蚀性研究[J].广州化工,2009,(4):103-105.(LI Jing, LIU Guichang, WANG Wei, et al. Carbon Steel in Reverse Osmosis Water Corrosion Resistance[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2009, (4): 103-105. (in Chinese))

[9] Sarin P, Snoeyink V L, Bebee J, et al. Corrosion Scales in Old Iron Pipes[J]. Water Res, 2001, 35(12): 2961-2969.

[10] 牛璋彬,张晓健,韩宏大,等.给水管网中金属离子化学稳定性分析[J].中国给水排水,2005,(5):23-26.(NIU Zhangbin, ZHANG Xiaojian, HAN Hongda, et al. The Chemical Stability of Metal Ion in Water Distribution Network Analysis[J]. China Water and Wastewater, 2005, (5): 23-26. (in Chinese))

[11] 胡家元.碳钢在海水淡化一级反渗透产水中腐蚀机理及防腐方法研究[D].武汉:武汉大学,2013.(HU Jiayuan. Carbon Steel Desalination a Reverse Osmosis Water Corrosion Mechanism and Protection Method in Water [D]. Wuhan: Wuhan University, 2013. (in Chinese))

(上接第 180 页)

[4] 曹劲绩,杨选波.上公山隧洞破碎富水白云岩地段超前固结灌浆处理[J].小水电,2013,(2):81-86.(CAO Jinnji, YANG Xuanno. Consolidation Grouting Treatment in advance for Broken and Rich Water Dolomite Area in Shanggongshan Tunnel [J]. Small Hydro Power, 2013, (2): 81-86. (in Chinese))

[5] 崔炜,付云升,陈重华,等.浅埋暗挖输水隧洞的施工可行性和安全性研究[J].南水北调与水利科技,2006,4(3):15-19.(CUI Wei, FU Yunsheng, CHEN Zhonghua, et al. Study on Water

Diversion Tunnels With Shallow Tunnel Construction Method [J]. South to North Water Transfers and Water Science & Technology, 2006, 4(3): 15-19. (in Chinese))

[6] 张天明.应用注浆管棚超前支护在高含水量砂土中成洞[J].水利水电技术,2007,38(6):75-77.(ZHANG Tianming. Application of Shed pipe Grouting to Advanced Support for Tunneling in Sandy Soil[J]. Water Resources and Hydropower Engineering, 2007, 38(6): 75-77. (in Chinese))