



文章栏目：相关研究

DOI 10.12030/j.cjee.202002151

中图分类号 X703

文献标识码 A

林晓锋, 钟天东, 童鑫红, 等. 脱硫废水对渣水系统的腐蚀影响[J]. 环境工程学报, 2021, 15(1): 350-359.

LIN Xiaofeng, ZHONG Tiandong, TONG Xinhong, et al. Effect of desulfurization wastewater on slag water system corrosion [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(1): 350-359.

脱硫废水对渣水系统的腐蚀影响

林晓锋^{1,2}, 钟天东³, 童鑫红³, 陈光宇³, 张净瑞^{1,2}, 郑煜铭^{1,2,*}

1. 中国科学院城市环境研究所, 中国科学院城市污染物转化重点实验室, 厦门 361021

2. 中国科学院大学, 北京 100049

3. 福建华电可门发电有限公司, 福州 350000

第一作者: 林晓锋(1994—), 男, 硕士研究生。研究方向: 废水处理技术。E-mail: linxiaofen@iue.ac.cn

*通信作者: 郑煜铭(1978—), 男, 博士, 研究员。研究方向: 污染防治材料与技术。E-mail: ymzheng@iue.ac.cn

摘要 利用渣水系统处理脱硫废水是燃煤电厂脱硫废水实现低成本零排放处理的一个重要发展方向。为考察脱硫废水引入渣水系统后对设备材质的腐蚀行为的影响, 采用动态失重法与电化学法分别对系统内的金属材质进行了腐蚀行为研究, 分别考察了温度、pH、电导率 3 个因素对渣水系统的影响。结果表明: 1Cr18Ni9Ti 钢和 304 不锈钢的腐蚀速率低于 $0.1 \text{ mm} \cdot \text{a}^{-1}$, 属耐腐材质, 适用于该电厂的运行工艺; 而 T12 钢、65Mn 钢、Q235 钢、20CrMnTi 钢等腐蚀速率高于 $1.0 \text{ mm} \cdot \text{a}^{-1}$, 无法长期满足电厂的运行条件, 应采取相应的防腐措施。此研究结果可以为燃煤电厂常用金属材质的腐蚀行为提供了科学依据和数据参考, 为电厂的安全稳定运行提供借鉴和指导。

关键词 脱硫废水; 渣水系统; 动态失重法; 电化学法; 腐蚀行为

“十三五”规划实施以来, 我国对工业废水的处理要求日趋严格, 尤其是“水十条”的出台, 使脱硫废水零排放成为必然趋势^[1-3]。目前, 脱硫废水零排放处理工艺多采用预处理+浓缩减量+蒸发固化^[4-9], 其存在设备占地面积大、投资和运行成本高^[10], 直接蒸发固化工艺存在烟道腐蚀等风险^[11]; 另一方面, 当前电力环保新形势下电厂机组运行负荷普遍偏低, 急需开发低成本的脱硫废水处理技术。利用渣水系统中的碱性炉渣处理脱硫废水中的重金属或酸性物质, 以废治废, 具有投资成本低, 工艺改造简单等优势^[12-16]; 但脱硫废水水质复杂, 含盐量高, 且 pH 较低, 排入渣水系统后对渣水系统的腐蚀风险尚未可知。

本研究通过模拟实验, 采用动态失重法和电化学法, 系统地研究了添加不同比例脱硫废水的捞渣机补水混合液, 对渣水系统中捞渣机、链条、水冷壁、关断门和冷灰斗等一系列直接接触混合液的关键部件金属材料的腐蚀影响, 考察了温度、pH 和电导率对材质的腐蚀规律; 探讨了多因素共同存在下对金属材料的腐蚀规律; 并提出了防腐蚀策略, 本研究可为利用渣水系统处理脱硫废水提供理论指导和数据支持。

收稿日期: 2020-02-27; 录用日期: 2020-05-19

基金项目: 福建省中科院 STS 计划配套项目(2018T3002); 厦门市科技计划项目(3502Z20193074)

1 实验材料与方法

1.1 实验装置和材料

本研究系统研究了燃煤电厂渣水系统中与水直接接触的 6 种典型材质，对应的设备位置如图 1 所示，通过模拟挂片实验和电化学腐蚀实验分别直接和间接地进行各材质腐蚀行为研究。腐蚀实验的材质见表 1。

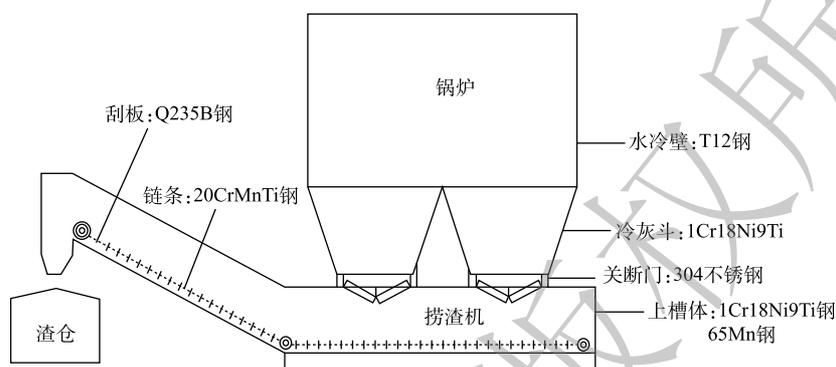


图 1 渣水系统示意图

Fig. 1 Schematic diagram of slag water system

表 1 腐蚀实验材质

Table 1 Materials used for corrosion test

设备名称	材质	型号与设计量	备注
水冷壁	T12钢	锅炉型号为SG-1913/25.4-M971	—
冷灰斗、上槽体	1Cr18Ni9Ti钢	内衬混凝土#400矾土水泥	内衬混凝土
关断门、管道	304不锈钢	管道壁厚为5 mm	—
上槽体	65Mn钢	钢板厚度为9.5 mm	锌基底漆
刮板	Q235B钢	工作长度为1 508 mm	—
链条	20CrMnTi钢	捞渣机专用模锻链	—

1.2 实验方法

研究^[17-19]表明，影响金属腐蚀的主要因素包括工业水温度、pH、电导率和金属材料等。本研究采用正交法^[20-21]设计实验，用极差法对实验结果进行分析，可直观地观察到各因素水平对腐蚀速率的影响，并得到不同因素对材质腐蚀速率的影响大小^[22]，另一方面，通过电化学方法研究不同材质的腐蚀规律。

1) 腐蚀评价正交实验设计。腐蚀实验所用材质见表 1，实验采用 3 因素 3 水平进行正交实验，其中，3 因素分别为温度、pH、电导率，3 水平为温度 (50、65、80 °C)、pH(5、7、9)、电导率 (15、30、45 mS·cm⁻¹)，每个数据点作 3 个平行样。实验结果中系数 K 表示水平对腐蚀速率的影响强弱， K 值越大，影响越强；极差 R 表示因素对腐蚀速率影响的显著性大小， R 值越大，影响则越大。

2) 实验水样。实验所用水样的水质如表 2 和表 3 所示。

3) 腐蚀实验。样片上的防锈油脂先用滤纸擦拭干净，然后置于丙酮和无水乙醇中用脱脂棉擦洗，擦洗干净后用滤纸吸干，放入干燥器中 4 h，再用分析天平 (赛多利斯，型号：BSA224S) 进行称重 (精确到 2 mg)；待按实验要求配制好的实验水样达到指定温度时，挂入实验用试片，启动旋转挂片腐蚀实验仪 (型号：RCC-111)；达到实验指定时间时，取出试片进行外观观察及记录，然后

表2 电厂捞渣机上清液和脱硫废水水质

Table 2 Water quality of supernatant and desulfurizing wastewater from the slag dredger of power plant

水质	温度/°C	pH	电导率/(mS·cm ⁻¹)	氯离子浓度/(mg·L ⁻¹)
捞渣机上清液水质	62.5~75.0	5.8~8.0	14.5~35.0	4 000~17 637.67
脱硫废水水质	37.6	5.9~6.5	30.6~37.7	7 000~19 350.59

表3 不同比例脱硫废水和捞渣机上清液配制的混合液水质

Table 3 Water quality of mixture of desulfurization wastewater and supernatant of slag dredger in different ratios

水样编号	温度/°C	pH	电导率/(mS·cm ⁻¹)	氯离子浓度/(mg·L ⁻¹)
1	50	5	15.0	5 180.69
2	65	7	30.0	11 787.95
3	80	9	45.0	19 146.04

将试片用毛刷刷干净,并在酸洗溶液中清洗30 s,接着取出用水冲洗后用滤纸擦拭吸干水分,于无水乙醇中浸泡3 min,取出置于滤纸上吸干,再放入干燥器中4 h后称质量(精确到2 mg)。同时做试片的酸洗空白实验,以矫正酸洗失重。实验流程如图2所示,具体实验步骤参照GB/T 18175-2014进行。通过对不同材质的腐蚀减重进行分析,筛选不同材质的最优工艺条件;在最优工艺条件下进行电化学实验(电化学工作站型号为Gamry 3000),对不同材质的腐蚀机理进行分析。

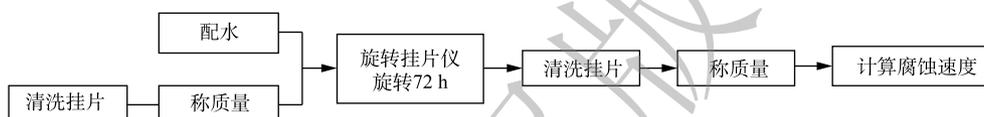


图2 实验流程图

Fig. 2 Experimental flow chart

4) 腐蚀速率计算。腐蚀速率按(1)式进行计算。

$$v = \frac{8\,760 \times 10 \Delta m}{spt} \quad (1)$$

式中: v 为腐蚀速率, $\text{mm} \cdot \text{a}^{-1}$ 。 Δm 为试片的质量损失, g ; s 为试片的表面积, cm^2 ; ρ 为试片的密度, $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$; t 为实验时间, h ; 8 760 为与年相当的时间, $\text{h} \cdot \text{a}^{-1}$; 10 为与 1 cm 相当的长度, $\text{mm} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

5) 耐腐性判定。根据腐蚀的3级标准判断材质的耐腐性能,当腐蚀深度小于 $0.1 \text{ mm} \cdot \text{a}^{-1}$ 时,耐蚀性等级为1,属耐蚀材质;当腐蚀深度为 $0.1 \sim 1.0 \text{ mm} \cdot \text{a}^{-1}$ 时,耐蚀性等级为2,属可用材质;当腐蚀深度 $> 1.0 \text{ mm} \cdot \text{a}^{-1}$ 时,耐蚀性等级为3,属不可用材质。

6) 材质的主要化学成分如表4所示。

表4 材质主要化学成分
Table 4 Main compositions of materials

材质	C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	Ti	Cu	Fe
1Cr18Ni9Ti钢	≤ 0.12	≤ 1.00	≤ 2.00	≤ 0.030	≤ 0.035	17.00~19.00	8.00~11.00	0.50~0.80	—	≥ 66.015
T12钢	1.15~1.24	≤ 0.35	≤ 0.40	≤ 0.030	≤ 0.035	—	—	—	—	≥ 97.945
304不锈钢	≤ 0.08	≤ 1.0	≤ 2.00	≤ 0.03	≤ 0.035	18.0~20.0	8.0~10.5	8.0~11.0	—	≥ 55.355
65Mn钢	0.62~0.70	0.17~0.37	0.90~1.20	≤ 0.035	≤ 0.035	≤ 0.25	≤ 0.25	—	≤ 0.25	≥ 96.91
Q235B钢	≤ 0.20	≤ 0.35	≤ 1.4	≤ 0.045	≤ 0.045	≤ 0.30	≤ 0.30	—	≤ 0.30	≥ 97.06
20CrMnTi钢	0.17~0.23	0.17~0.37	0.80~1.10	≤ 0.030	≤ 0.030	1.00~1.30	≤ 0.30	0.04~0.1	≤ 0.30	≥ 96.293

2 结果与讨论

2.1 正交实验结果与讨论

1) 水冷壁-T12钢。T12钢的腐蚀正交实验结果如表5所示。极差 R 值的大小反映了各因素、

水平对腐蚀速率的影响程度^[22-23]。由表 5 可知，温度、pH、电导率的极差 R 值分别为 1.590 6、0.677 2、2.474 1，3 个因素中对 T12 钢腐蚀速率影响的显著性^[24]最大的是电导率，其次是温度，最小的是 pH。由于 T12 钢的化学成分组成可知，T12 钢含碳量高且不含生成保护膜的元素，在高电导率废水中极易受到腐蚀；温度主要是影响腐蚀产物形成的防护层性能，不同材质对温度的敏感性不一样；由 pH 对腐蚀速率的影响可知，该材质对 pH 不敏感。

每个因素的不同水平对腐蚀速率的影响也各不相同，在温度因素中， $K_3 > K_2 > K_1$ ；在 pH 因素中， $K_2 > K_1 > K_3$ ；对电导率因素而言， $K_2 > K_1 > K_3$ 。由此可推测，在温度 50 °C、pH=9、电导率为 45 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的实验条件下，材质的腐蚀速率最小；在温度 80 °C、pH=7、电导率为 30 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ 条件下，材质的腐蚀速率最大。

有研究^[25-28]发现，通常情况下金属的腐蚀速度随温度的增加而增加；当在温度在较低的区间内，随着温度的升高，水中溶解氧下降幅度较下，但氧扩散速率的增加较为显著，因而到达金属表面的氧流量增加，导致金属腐蚀速率增加。相关研究^[28-29]表明大多数金属材料在酸性较碱性条件更易被腐蚀，这主要取决于不同材料表面氧化层在酸性条件下稳定性。本研究中 T12 钢含碳量高，属碳素工具钢，在高氯离子腐蚀介质中，大量氯离子容易穿过金属表面的氧化层，侵蚀内部金属并产生氯化铁等腐蚀产物，这些氯化物向外扩散的速率较快^[30]，导致与基材分离。因此，T12 钢在高氯离子溶液中更易受到腐蚀^[31]。

2) 冷灰斗、上槽体-1Cr18Ni9Ti 钢。表 6 是 1Cr18Ni9Ti 钢的腐蚀正交实验结果。对表 6 的正交实验结果进行极差分析可知，温度、pH、电导率的极差 R 值分别为 0.064 3、0.066 7、0.065 4，3 个因素对 1Cr18Ni9Ti 钢腐蚀速率影响的显著性最大的是 pH，其次是电导率，最小是温度。由 1Cr18Ni9Ti 钢的化学成分组成可知，1Cr18Ni9Ti 钢的含碳量低且含有大量的 Cr、Ni、Ti 元素，其腐蚀产物保护膜具有高效的防腐性能，因此，影响该材质腐蚀速率的

表 5 T12 钢的腐蚀正交实验结果

Table 5 Orthogonal test results of corrosion of T12 steel

实验组	因素			腐蚀速率/ ($\text{mm}\cdot\text{a}^{-1}$)
	温度/ $^{\circ}\text{C}$	pH	电导率/($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)	
1	50	5	15	1.781 6
2	50	7	30	2.323 2
3	50	9	45	1.288 1
4	65	5	30	2.341 1
5	65	7	45	1.651 4
6	65	9	15	1.774 6
7	80	5	45	1.923 2
8	80	7	15	2.387 8
9	80	9	30	2.672 5
K_1	5.392 9	6.045 9	5.944 0	
K_2	5.767 1	6.362 4	7.336 8	
K_3	6.983 5	5.735 2	4.862 7	
k_1	1.797 6	2.015 3	1.981 3	
k_2	1.922 4	2.120 8	2.445 6	
k_3	2.327 8	1.911 7	1.620 9	
极差 R	1.590 6	0.627 2	2.474 1	

表 6 1Cr18Ni9Ti 钢的腐蚀正交实验结果

Table 6 Orthogonal test results of corrosion of 1Cr18Ni9Ti steel

实验组	因素			腐蚀速率/ ($\text{mm}\cdot\text{a}^{-1}$)
	温度/ $^{\circ}\text{C}$	pH	电导率/($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)	
1	50	5	15	0
2	50	7	30	0.000 9
3	50	9	45	0.000 2
4	65	5	30	0.002 2
5	65	7	45	0.001 5
6	65	9	15	0
7	80	5	45	0.064 7
8	80	7	15	0.000 7
9	80	9	30	0
K_1	0.001 1	0.066 9	0.000 7	
K_2	0.003 7	0.003 1	0.003 1	
K_3	0.065 4	0.000 2	0.066 4	
k_1	0.000 4	0.022 3	0.000 2	
k_2	0.001 2	0.001 0	0.001 0	
k_3	0.021 8	0.000 1	0.022 1	
极差 R	0.064 3	0.066 7	0.065 4	

主要原因是 pH 对腐蚀产物的溶解。

根据对 3 个因素的水平值进行分析可知, 每个因素的不同水平对腐蚀速率的影响各不相同。在温度因素中, $K_3 > K_2 > K_1$; 在 pH 因素中, $K_1 > K_2 > K_3$; 对电导率因素而言, $K_3 > K_2 > K_1$ 。因此, 当温度 50 °C、pH=9、电导率为 15 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的条件下, 材质的腐蚀速率最小; 而在当温度 80 °C、pH=5、电导率为 45 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ 条件下, 材质的腐蚀速率最大。

1Cr18Ni9Ti 钢含有 Cr、Ni 等元素, 这些元素的腐蚀产物溶于酸性水溶液而不溶于碱性水溶液, 则 1Cr18Ni9Ti 钢在低 pH 时腐蚀速率快, 而在高 pH 时腐蚀速率慢。PANERU 等^[32]、LIU 等^[33]、HOLMBERG 等^[34] 的研究表明, 发生高温腐蚀或电化学腐蚀时, 含有铬、镍、钛元素的不锈钢受腐蚀时会在表面生成一层致密的保护膜, 更耐氯离子与复杂介质腐蚀。这也是 1Cr18Ni9Ti 钢在高 pH 与高电导条件下腐蚀速率低的原因。

3) 关段门、管道-304 不锈钢。表 7 是 304 不锈钢的腐蚀正交实验结果。由表 7 可知, 温度、pH、电导率的极差 R 值分别为 0.066 4、0.070 7、0.069 6, 3 个因素对 304 不锈钢腐蚀速度影响的显著性最大的是 pH, 其次为电导率, 最小是温度。304 不锈钢的化学性质成分与 1Cr18Ni9Ti 钢相近, 皆具有良好的耐腐蚀性能, 对腐蚀速率影响的最大的因素是 pH。

通过对 3 个因素的水平值进行分析可知, 每个因素的不同水平对腐蚀速率的影响各不相同。温度因素中, $K_3 > K_1 > K_2$; pH 因素中, $K_1 > K_2 > K_3$; 对电导率因素而言, $K_3 > K_1 > K_2$ 。因此, 当温度为 65 °C、pH=9、电导率为 30 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的条件下, 材质的腐蚀速率最小; 而当温度 80 °C、pH=5、电导率为 45 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ 条件下, 材质的腐蚀速率最大。

304 不锈钢中最为重要的元素是 Ni、Cr, 行业要求 Ni 含量须大于 8%, Cr 含量须大于 18%。BORENSTEIN 在《微生物腐蚀手册》中指出 304 不锈钢在水环境中能形成一种薄的、致密的、富含铬的氧化物保护膜, 具有良好的耐腐蚀性, 因此, 在工业冷却水中得到了广泛的应用, 特别是在发电厂和离岸工业^[35], YUAN 等^[30] 研究 304 型不锈钢在模拟海水中的腐蚀行为中所得到的结论也证实了这一观点。

4) 上槽体-65Mn 钢。表 8 为 65Mn 钢的腐蚀正交实验结果。由表 8 可知, 温度、pH、电导率的极差 R 值分别为 1.051 3、1.142 9、1.698 8; 3 个因素对 65Mn 钢腐蚀速度影响的显著性从大到小依次是电导率>pH>温度。65Mn 钢同 T12 钢一样, 缺少形成保护膜的元素, 因此在高电导率介质中容易受到腐蚀; 其腐蚀产物形成的保护膜易受在环境中溶解或脱落, 使得腐蚀持续发生。这也是 65Mn 钢在高电导率和酸性条件下腐蚀速率高的原因。通过对 3 个因素的水平值分析可知: 温度因素中, $K_2 > K_3 > K_1$; pH 因素中, $K_2 > K_3 > K_1$; 对电导率因素而言, $K_2 > K_1 > K_3$ 。因此, 当温度为 50 °C、pH=5、电导率为 45 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的条件下, 材质的腐蚀速率最小; 而在当温度 65 °C、pH=7、电导率

表 7 304 不锈钢的腐蚀正交实验结果
Table 7 Orthogonal test results of corrosion of 304 stainless steel

实验组	因素			腐蚀速率/ ($\text{mm}\cdot\text{a}^{-1}$)
	温度/°C	pH	电导率/($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)	
1	50	5	15	0.002 7
2	50	7	30	0
3	50	9	45	0.000 9
4	65	5	30	0.000 2
5	65	7	45	0.000 2
6	65	9	15	0
7	80	5	45	0.068 7
8	80	7	15	0.001 3
9	80	9	30	0
K_1	0.003 6	0.071 6	0.004 0	
K_2	0.000 4	0.001 5	0.000 2	
K_3	0.070 0	0.000 9	0.069 8	
k_1	0.001 2	0.023 8	0.001 3	
k_2	0.000 1	0.000 5	0.000 1	
k_3	0.023 3	0.000 3	0.023 3	
极差 R	0.066 4	0.070 7	0.069 6	

为 $30 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ 条件下, 材质的腐蚀速率最大。65Mn 钢含碳量少, 强度较高, 但相对于 1Cr18Ni9Ti 钢、304 不锈钢, 65Mn 钢中因为缺少铬、镍、钛等形成保护膜的元素, 耐腐性能较差。

5) 刮板-Q235B 钢。表 9 为 Q235B 钢的腐蚀正交实验结果。由表 9 可知, 温度、pH、电导率的极差 R 值分别为 3.257 4、2.241 2、1.617 0, 3 个因素对 Q235B 钢腐蚀速度影响依次是温度>pH>电导率。

表 8 65Mn 钢的腐蚀正交实验结果

Table 8 Orthogonal test results of corrosion of 65Mn steel

实验组	因素			腐蚀速率/ ($\text{mm}\cdot\text{a}^{-1}$)
	温度/ $^{\circ}\text{C}$	pH	电导率/($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)	
1	50	5	15	1.437 7
2	50	7	30	1.978 3
3	50	9	45	1.450 1
4	65	5	30	2.054 1
5	65	7	45	1.734 6
6	65	9	15	2.128 7
7	80	5	45	1.260 5
8	80	7	15	2.182 6
9	80	9	30	2.112 5
K_1	4.866 1	4.752 3	5.749 0	
K_2	5.917 4	5.895 5	6.144 0	
K_3	5.555 6	5.691 3	4.445 2	
k_1	1.622 0	1.584 1	1.916 3	
k_2	1.972 5	1.965 2	2.048 3	
k_3	1.851 9	1.897 1	1.481 7	
极差 R	1.051 3	1.142 9	1.698 8	

表 9 Q235B 钢的腐蚀正交实验结果

Table 9 Orthogonal test results of corrosion of Q235B steel

实验组	因素			腐蚀速率/ ($\text{mm}\cdot\text{a}^{-1}$)
	温度/ $^{\circ}\text{C}$	pH	电导率/($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)	
1	50	5	15	1.684 6
2	50	7	30	1.644 2
3	50	9	45	0.985 3
4	65	5	30	2.433 5
5	65	7	45	2.849 0
6	65	9	15	2.289 0
7	80	5	45	3.542 4
8	80	7	15	1.786 1
9	80	9	30	1.815 0
K_1	4.314 1	7.660 5	5.759 7	
K_2	7.571 5	6.279 3	5.892 7	
K_3	7.143 5	5.089 3	7.376 7	
k_1	1.438 0	2.553 5	1.919 9	
k_2	2.523 8	2.093 1	1.964 2	
k_3	2.381 2	1.696 4	2.458 9	
极差 R	3.257 4	2.241 2	1.617 0	

通过对 3 种因素的水平值分析可知, 每个因素的不同水平对腐蚀速率的影响各不相同。由表 9 可以看出, 在温度因素中, $K_2>K_3>K_1$; 在 pH 因素中, $K_1>K_2>K_3$; 对电导率而言, $K_3>K_2>K_1$ 。因此, 当温度 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、pH=9、电导率为 $15 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的条件下, 材质的腐蚀速率最小; 而在当温度 $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、pH=5、电导率为 $45 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ 条件下, 材质的腐蚀速率最大。Q235B 钢同 T12 钢和 65Mn 钢, 由于腐蚀介质中含有大量的侵蚀性离子(氯离子、硫酸根离子等)容易在金属表面造成点蚀, 在酸性条件下腐蚀产物易溶解, 无法形成保护膜, 腐蚀进一步加剧^[28], 因此, Q235B 钢在低 pH 和高盐条件下腐蚀速率高。

6) 链条-20CrMnTi 钢。表 10 为 20CrMnTi 钢的腐蚀正交实验结果。对 20CrMnTi 钢的实验结果进行极差分析可知, 温度、pH、电导率的极差 R 值分别为 0.641 7、0.697 5、1.563 3, 3 个因素对 20CrMnTi 钢腐蚀速率的影响大小依次是电导率>pH>温度。由材质的化学成分组成可知 20CrMnTi 钢同 T12 钢、65Mn 钢一样缺少形成保护膜的元素, 在高电导率和酸性条件下腐蚀速率较高。

对 3 个因素的水平值进行分析可知, 每个因素的不同水平对腐蚀速率的影响各不相同。温度因素中, $K_3>K_2>K_1$; pH 因素中, $K_2>K_3>K_1$; 对电导率因素而言, $K_1>K_2>K_3$ 。因此, 当温度为 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、pH=5、电导率为 $45 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ 条件下材质的腐蚀速率最小; 而在当温度 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、pH=7、电导率为 $15 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ 条件下, 材质的腐蚀速率最大。

对比1Cr18Ni9Ti钢和304不锈钢, 20CrMnTi钢的抗腐蚀性差, 故其在相同实验条件下各实验组的腐蚀速率较高; 但相对于T12钢、65Mn钢、Q235B钢, 20CrMnTi钢的腐蚀情况较轻。

2.2 腐蚀评价的电化学极化曲线

根据正交实验的结果, 选择各材质腐蚀速率最小的最佳因素组合, 应用电化学极化曲线法, 对上述6种材质进行评价。各材质的最佳因素组合如下: 1Cr18Ni9Ti钢温度为50℃、pH=9、电导率为15 mS·cm⁻¹; T12钢温度为50℃、pH=9、电导率为45 mS·cm⁻¹; 304不锈钢温度为65℃、pH=9、电导率为30 mS·cm⁻¹; 65Mn钢温度为50℃、pH=5、电导率为45 mS·cm⁻¹; Q235B钢温度为50℃、pH=9、电导率为15 mS·cm⁻¹; 20CrMnTi钢的温度为50℃、pH=5、电导率为45 mS·cm⁻¹。各材质的相应的电化学参数见表11, 极化曲线如图3所示。

金属自腐蚀电位越负, 腐蚀倾向越大; 其正值越大, 腐蚀倾向越小^[18]。金属的点蚀电位是指钝化膜开始发生破裂的电位, 用于表征材

表10 20CrMnTi钢的腐蚀正交实验结果

Table 10 Orthogonal test results of corrosion of 20CrMnTi steel

实验组	因素			腐蚀速率/(mm·a ⁻¹)
	温度/℃	pH	电导率/(mS·cm ⁻¹)	
1	50	5	15	1.285 7
2	50	7	30	1.488 8
3	50	9	45	0.986 3
4	65	5	30	1.272 2
5	65	7	45	1.007 7
6	65	9	15	1.512 7
7	80	5	45	1.042 9
8	80	7	15	1.801 8
9	80	9	30	1.557 6
<i>K</i> ₁	3.760 8	3.600 8	4.600 2	
<i>K</i> ₂	3.792 6	4.298 3	4.318 6	
<i>K</i> ₃	4.402 5	4.056 6	3.036 9	
<i>k</i> ₁	1.253 6	1.200 3	1.533 4	
<i>k</i> ₂	1.264 2	1.432 8	1.439 5	
<i>k</i> ₃	1.467 5	1.352 2	1.012 3	
极差 <i>R</i>	0.641 7	0.697 5	1.563 3	

表11 不同材质的电化学极化曲线的参数

Table 11 Parameters of electrochemical polarization curves of different materials

材质	密度/(g·cm ⁻³)	自腐蚀电位/V	阳极Tafel斜率/mV	阴极Tafel斜率/mV	腐蚀电流/(A·cm ⁻²)	腐蚀速度/(mm·a ⁻¹)
1Cr18Ni9Ti钢	7.85	-0.296	3.324	6.611	1.72×10 ⁻⁶	0.02
T12钢	7.85	-0.615	10.144	4.903	7.85×10 ⁻⁴	9.13
304不锈钢	7.93	-0.185	2.009	12.040	3.48×10 ⁻⁶	0.04
65Mn钢	7.81	-0.477	13.657	2.413	1.58×10 ⁻⁴	1.85
Q235B钢	7.85	-0.615	10.202	2.854	8.23×10 ⁻⁴	9.57
20CrMnTi钢	7.82	-0.471	10.491	2.710	1.13×10 ⁻⁴	1.32

料点蚀敏感性的特征参数之一, 当其值为正值, 且绝对值越大, 表明金属材料对点蚀的敏感性越小。

由表11可知, 1Cr18Ni9Ti钢、T12钢、304不锈钢、65Mn钢、Q235B钢、20CrMnTi钢对应的自腐蚀电位(单位V)可知, 6种材质的耐腐性能大小为304不锈钢>1Cr18Ni9Ti>20CrMnTi>65Mn钢>T12钢>Q235B钢; 1Cr18Ni9Ti钢、T12钢、304不锈钢、65Mn钢、Q235B钢、20CrMnTi钢的腐蚀电流分别为1.72×10⁻⁶、7.85×10⁻⁴、3.48×10⁻⁶、1.58×10⁻⁴、8.23×10⁻⁴、1.13×10⁻⁴ A·cm⁻², 结果表明, 6种材质发生点蚀的敏感性为1Cr18Ni9Ti钢<304不锈钢<20CrMnTi钢<65Mn钢<T12钢<Q235B钢。由图3可知, 1Cr18Ni9Ti钢与304不锈钢这2种材质的阴极Tafel斜率大于阳极Tafel斜率, 说明这2种材质阴极反应的阻力较阳极反应大, 即阴极氧气等的还原反应阻力大, 阳极金属的氧化反应难以进行, 因而表现为1Cr18Ni9Ti钢与304不锈钢比其他4种材质耐蚀性要好。电厂捞渣机上槽体

的实际腐蚀情况也证实了这一点。结果表明，1Cr18Ni9Ti 钢和 304 不锈钢具有良好的耐腐蚀性能，其可满足运行要求。

2.3 缓蚀策略

由实验结果可知，T12 钢、65Mn 钢、Q235 钢、20CrMnTi 钢等在实验与实际运行中腐蚀速率较高，应采取相应的防腐措施，保证设备和管道的安全运行。目前常用的防腐蚀方法有选用耐蚀金属材料、添加缓蚀剂、涂层防护等。具体防护措施如下。

1) 耐蚀金属材料的选用。由实验结果可知，在脱硫废水中选用 1Cr18Ni9Ti 钢和 304 不锈钢，可满足系统耐蚀的要求；在经济允许的情况下，可考虑更换材质。

2) 缓蚀剂的投加。投加缓蚀剂是相对简便易行的防腐蚀处理方案。缓蚀剂通过在金属表面形成保护膜，阻隔了金属和腐蚀介质而达到缓蚀的效果。缓蚀剂的选择需要综合考虑运营成本。

3) 涂层防护。涂层防护是通过在金属表面形成的涂层使得金属免于腐蚀的技术，一般分为金属涂层和非金属涂层两大类。对于水冷壁 (T12 钢)、上槽体 (65Mn 钢)、刮板 (Q235B 钢)、链条 (20CrMnTi 钢) 等长期需要浸泡在水中的设备可采用涂层保护，以有效降低设备运行风险。

3 结论

1) T12 钢、65Mn 钢、Q235 钢、20CrMnTi 钢的腐蚀速率大于 $1.0 \text{ mm}\cdot\text{a}^{-1}$ ，在本研究中属于不适用材质。

2) 1Cr18Ni9Ti 钢和 304 不锈钢的腐蚀速率低于 $0.1 \text{ mm}\cdot\text{a}^{-1}$ ，属耐腐材质。

3) 以 T12 钢做水冷壁、以 65Mn 作上槽体部件、以 Q235B 钢作为捞渣机刮板、以 20CrMnTi 钢作链条，在原运行条件不能有效耐受高温高盐水溶液对其的腐蚀，需定期检修与更换，或进行涂层防护。

4) 以 1Cr18Ni9Ti 钢作冷灰斗和上槽体、以 304 不锈钢作关断门和管道能有效降低脱硫废水排入渣水系统后因腐蚀带来的机组运行风险与检修成本。

参考文献

- [1] 张建华, 池毓菲, 邹宜金, 等. 燃煤电厂脱硫废水处理技术工程应用现状与展望[J]. 工业水处理, 2020, 40(10): 14-19.
- [2] 马双忱, 温佳琪, 万忠诚, 等. 中国燃煤电厂脱硫废水处理技术研究进展及标准修订建议[J]. 洁净煤技术, 2017, 23(4): 18-28.
- [3] TONG T Z, ELIMELECH M. The global rise of zero liquid discharge for wastewater management: Drivers, technologies, and future directions[J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(13): 6846-6855.
- [4] 张净瑞, 梁海山, 郑煜铭, 等. 基于旁路烟道蒸发的脱硫废水零排放技术在火电厂的应用[J]. 环境工程, 2017, 35(10): 5-9.
- [5] 杨跃伞, 苑志华, 张净瑞, 等. 燃煤电厂脱硫废水零排放技术研究进展[J]. 水处理技术, 2017, 43(6): 29-33.
- [6] 王冬梅, 程家庆, 孔繁军. 脱硫废水零排放技术与工艺路线[J]. 工业水处理, 2017, 37(8): 109-112.
- [7] 俞彬, 陈飞, 王小军, 等. 电厂脱硫废水零排放处理工程实例[J]. 工业水处理, 2018, 38(4): 94-96.

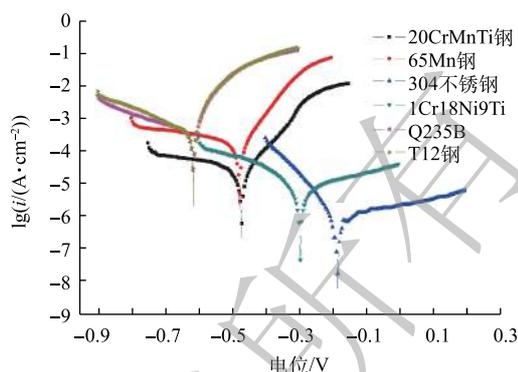


图 3 不同材质在最优条件下的电化学极化曲线
Fig. 3 Electrochemical polarization curves of different materials under the corresponding conditions

- [8] 陈美秀, 莫建松, 刘学炎, 等. 一种脱硫废水循环利用方法[J]. 环境工程, 2014, 32(S1): 188-191.
- [9] 邵国华, 方棣. 电厂脱硫废水正渗透膜浓缩零排放技术的应用[J]. 工业水处理, 2016, 36(8): 109-112.
- [10] 叶春松, 黄建伟, 刘通, 等. 燃煤电厂烟气脱硫废水处理方法与技术进展[J]. 环境工程, 2017, 35(11): 10-13.
- [11] 刘海洋, 江澄宇, 谷小兵, 等. 燃煤电厂湿法脱硫废水零排放处理技术进展[J]. 环境工程, 2016, 34(4): 33-36.
- [12] 王艳伟. 发电厂脱硫废水回用至湿式捞渣机研究与应用[J]. 低碳世界, 2018(11): 64-65.
- [13] 杨青, 尤天军. 某电厂脱硫废水处理系统的优化改造[J]. 宁夏电力, 2014(4): 68-71.
- [14] 陈嘉伦. 火电厂脱硫废水零排放设备改造探讨[J]. 科技创新与应用, 2015(32): 103-104.
- [15] 陈彪, 许超, 赵琦, 等. 烟气脱硫废水排入渣水处理系统的试验研究[J]. 浙江电力, 2010, 29(2): 33-36.
- [16] 胡治平. 燃煤电厂高含盐废水近零排放研究[D]. 北京: 华北电力大学, 2017.
- [17] 程明新, 贾在, 蓝树宏, 等. 冷却水中金属腐蚀影响因素[J]. 中国新技术新产品, 2013(1): 161-162.
- [18] 宋雪曙. 金属材料的海水腐蚀与防护[J]. 机械工程材料, 1983(2): 58-61.
- [19] 李子凡, 肖葵, 魏丹, 等. Fe-Cr合金在含Cl⁻和SO₄²⁻离子溶液中的腐蚀行为[J]. 科技导报, 2014, 32(21): 26-30.
- [20] 刘倩倩, 李自力, 程远鹏. 正交试验法研究X90管线钢在CO₂环境中的腐蚀行为[J]. 腐蚀与防护, 2016, 37(12): 970-972.
- [21] 王奇. 基于正交试验的塔顶冷却系统腐蚀行为的研究[J]. 化工技术与开发, 2019, 48(6): 55-58.
- [22] CARLSON R, SIMONSEN G, DESCOMPS A. Orthogonal experiments in the development of organic synthetic processes[J]. Organic Process Research & Development, 2009, 13(4): 798-803.
- [23] CHEN J, SHEUI R G. Using Taguchi's method and orthogonal function approximation to design optimal manipulated trajectory in batch processes[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2002, 41(9): 2226-2237.
- [24] HAGEMAN T, WEIS D D. Reliable identification of significant differences in differential hydrogen exchange-mass spectrometry measurements using a hybrid significance testing approach[J]. Analytical Chemistry, 2019, 91(13): 8008-8016.
- [25] 赵永峰. 13Cr钢在CO₂-H₂S体系中的腐蚀行为及其缓蚀技术研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2010.
- [26] 何斌. 氯化钠污染砂环境下砂粒粒径对体系及X70钢电化学腐蚀行为的影响[D]. 太原: 太原理工大学, 2012.
- [27] 唐志永. 湿法脱硫后燃煤电站尾部装置腐蚀研究[D]. 南京: 东南大学, 2006.
- [28] MA Y, HAN F, LI Z, et al. Corrosion behavior of metallic materials in acidic-functionalized ionic liquids[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2015, 4(2): 633-639.
- [29] YAN M C, SUN C, XU J, et al. Anoxic corrosion behavior of pipeline steel in acidic soils[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53(45): 17615-17624.
- [30] YUAN S J, PEHKONEN S O, TING Y P, et al. Corrosion behavior of type 304 stainless steel in a simulated seawater-based medium in the presence and absence of aerobic pseudomonas ncimb 2021 bacteria[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008, 47(9): 3008-3020.
- [31] 李占坚. 一种显示T12钢奥氏体晶粒与内部组织的腐蚀方法[J]. 铸造技术, 2018, 39(7): 1631-1632.
- [32] PANERU M, BRZOZOWSKA G S, MAIER J, et al. Corrosion mechanism of alloy 310 austenitic steel beneath NaCl deposit under varying SO₂ concentrations in an oxy-fuel combustion atmosphere[J]. Energy & Fuels, 2013, 27(10): 5699-5705.
- [33] LIU Y C, FAN W D, ZHANG X, et al. High-temperature corrosion properties of boiler steels under a simulated high-chlorine coal-firing atmosphere[J]. Energy & Fuels, 2017, 31(4): 4391-4399.

[34] HOLMBERG R J, BEAUCHEMIN D, JERKIEWICZ G. Characteristics of colored passive layers on titanium: Morphology, optical properties, and corrosion resistance[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 23(6): 21576-21584.

[35] BORENSTEIN S. Microbiologically Influenced Corrosion Handbook[M]. Cambridge: Woodhead Publishing Ltd., 1994: 113.

(本文编辑：曲娜，郑晓梅)

Effect of desulfurization wastewater on slag water system corrosion

LIN Xiaofeng^{1,2}, ZHONG Tiandong³, TONG Xinhong³, CHEN Guangyu³, ZHANG Jingrui^{1,2}, ZHENG Yuming^{1,2,*}

1. Key Laboratory of Urban Pollutant Conversion, Institute of Urban Environment, Chinese Academy of Sciences, Xiamen 361021, China

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

3. Fujian Huadian Kemen Power Generation Co. Ltd., Fuzhou 350000, China

*Corresponding author, E-mail: ymzheng@iue.ac.cn

Abstract The utilization of slag water system to treat desulphurization wastewater is an important development direction for realizing low cost zero discharge treatment of desulphurization wastewater from coal-fired power plants. In order to investigate the influence of desulfurization wastewater on the corrosion behavior of equipment materials after the introduction of slag water system, the dynamic weight loss method and electrochemical method were used to study the corrosion behavior of metal materials in the system, and the influences of temperature, pH and conductivity on the slag water system were investigated. The results showed that the corrosion rates of 1Cr18Ni9Ti steel and 304 stainless steel were lower than $0.1 \text{ mm}\cdot\text{a}^{-1}$, which belonged to the corrosion resistant material and was suitable for the operation process of the power plant. However, the corrosion rates of T12 steel, 65Mn steel, Q235 steel and 20CrMnTi steel were higher than $1.0 \text{ mm}\cdot\text{a}^{-1}$, which could not meet the operating conditions of the power plant for a long time. Therefore, the corresponding anti-corrosion measures should be taken. This study provides scientific basis and data reference for the corrosion behavior of commonly used metal materials in coal-fired power plants, and provides reference and guidance for the safe and stable operation of power plants.

Keywords desulfurization wastewater; slag water system; static weight loss method; electrochemical method; corrosion behavior