

高盐废水浓缩环境中的 TC4 钛合金腐蚀研究

韩 旭¹, 李 强¹, 姜训勇², 徐 克^{1*}

(1. 自然资源部天津海水淡化与综合利用研究所, 天津 300192; 2. 天津理工大学材料科学与工程学院, 天津 300381)

摘 要:从蒸汽机械压缩技术(MVR)腐蚀环境角度, 模拟高盐废水浓缩液开展了 TC4 材料耐腐蚀性能研究, 通过微观组织表征、腐蚀失重、缝隙腐蚀、电化学测试(开位电路、电化学阻抗以及动电位极化曲线测试)等腐蚀测试, 证实了 TC4 合金的($\alpha+\beta$)双相钛合金, 在各种高氯离子强度环境中的耐缝隙腐蚀能力较强, 14 d 全浸试验没有出现局部点蚀, 最大腐蚀速率仅 $1 \text{ mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{a})$ 左右, 远低于 2205 双相钢在相同环境下的腐蚀情况。电化学测试结果也表明: TC4 钛合金在高氯离子强度溶液中, 表面形成的惰性钝化层生成迅速并保持稳定, 对抑制材料表面腐蚀、缝隙腐蚀也有较明显作用。TC4 合金的高温耐腐蚀性能适用于高盐废水环境, 在 MVR 技术处理高氯含量工业污水方面有潜在应用价值。

关键词:钛合金; 蒸汽机械压缩(MVR); 高盐废水; 钝化层; 腐蚀速率; 缝隙腐蚀

中图分类号: TF823, TG174 文献标志码: A 文章编号: 1004-7638(2021)06-0133-05

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2021.06.018

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听
语
音
与
作
者
互
动
聊
科
研

Research on corrosion of TC4 titanium alloy in concentrated high-salt wastewater environment

Han Xu¹, Li Qiang¹, Jiang Xun Yong², Xu Ke^{1*}

(1. The Institute of Seawater Desalination and Multipurpose Utilization, MNR (Tianjin), Tianjin 300192, China; 2. School of Material Science and Engineering, Tianjin University of Technology, Tianjin 300381, China)

Abstract: In this paper, the corrosion resistance of TC4 material was studied by simulating the concentrated solution of high salt wastewater from the perspective of mechanical vapor recompression (MVR) corrosion environment. The corrosion tests were carried out through microstructure characterization, corrosion weight loss, crevice corrosion, electrochemical test (open circuit, electrochemical impedance and potentiodynamic polarization curve test). The properties of TC4 alloy were confirmed ($\alpha+\beta$) biphasic titanium alloy has strong resistance to crevice corrosion in various high chloride ion environments. There is no local pitting corrosion in 14 day full immersion test, and the maximum corrosion rate is only $1 \text{ mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{a})$. The results of electrochemical test also show that the inert passivation layer formed on the surface of TC4 titanium alloy in high chloride ion solution is generated rapidly and remains stable, which also plays an obvious role in inhibiting material surface corrosion and crevice corrosion. TC4 alloy has high temperature corrosion resistance and is suitable for high-salt wastewater environment. For MVR technology, it has potential application value in the treatment of industrial wastewater with high chlorine content.

Key words: TC4, mechanical vapor recompression (MVR), high-salt-wastewater, passivation layer, corrosion rate, crevice corrosion

收稿日期: 2021-10-09

基金项目: 2019 年中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金项目(基于电容去离子技术的超便携应急救生海水淡化装置, K-JBYWF-2019-T07)。

作者简介: 韩旭(1981—), 男, 河北保定人, 硕士研究生, 主要从事海水淡化工艺装备设计, E-mail: hx198110@126.com;

*通讯作者: 徐克(1981—), 男, 正高级工程师, E-mail: xuke300192@163.com。

0 引言

国家发改委等十部门《关于推进污水资源化利用的指导意见》(发改环资〔2021〕13号)中指出:污水资源化利用是指污水经无害化处理达到特定水质标准,作为再生水替代常规水资源,用于工业生产、市政杂用、居民生活、生态补水、农业灌溉、回灌地下水等,以及从污水中提取其他资源和能源,对优化供水结构、增加水资源供给、缓解供需矛盾和减少水污染、保障水生态安全具有重要意义。然而,我国污水资源化利用尚处于起步阶段,尤其是污水近零排放技术装备,还存在技术创新不足、运行可靠性较难保证的问题,与建设美丽中国的需要还存在不小差距。

蒸汽机械压缩技术(MVR)是实现工业高盐废水近零排放的重要方法之一。该技术是在20世纪70年代初美国强制消除水体污染物排放政策的要求下发展而来的,随着70年代中后期高可靠性的机械蒸汽压缩机的成功开发,实现了商业化的应用,并在之后几十年的运行维护经验积累中成熟化^[1]。该过程是利用高效机械蒸汽压缩机,将从蒸发器中分离出来的低品位蒸汽进行压缩,提升其温度、压力和热焓,之后再将其返回到蒸发器,继续用于废水蒸发浓缩,蒸汽自身被冷凝成淡水,而废水蒸发产生的“二次蒸汽”则返回蒸汽压缩机^[2]。高浓缩液排入盐水结晶器进一步蒸发结晶并实现固液分离,其流程见图1。

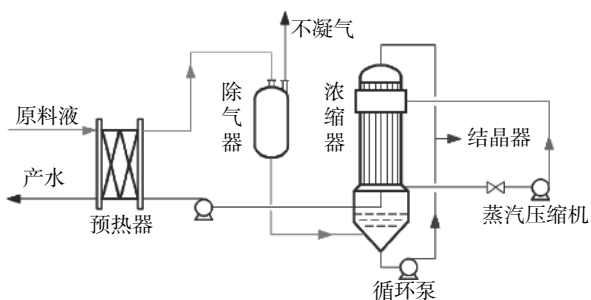


图1 机械压缩蒸馏流程

Fig. 1 Process of mechanical vapor recompression technology

MVR蒸发浓缩过程的高操作温度(80~120℃)和高盐含量(TDS可达100 000~300 000 mg/L)对装备壳体和传热材料耐腐蚀性提出了更高的要求^[2]。目前,较常使用的是TA2工业纯钛传热管和316L不锈钢管板、壳体,对处理低氯含量的电镀行业硫酸盐废水、市政工程垃圾渗滤液等^[3-4]有较好可靠

性和投资经济性。但对氯离子含量较高的生产废水,就需要采用更高等级的耐蚀材料。如波兰卡托维兹地区煤矿于20世纪90年代投建的MVR采煤废水零排放设备,为应对浓缩中氯离子超过42 g/L(TDS为76.4 g/L, Mg^{2+} 含量0.98 g/L)的恶劣工况,蒸发器和盐水结晶器壳体均采用6 Mo不锈钢(254SMo或Al-6XN),换热管采用TA10钛合金,管板为TA2工业纯钛^[5]。这种选材设计对 Cl^- 质量浓度达到69 g/L、易水解 Mg^{2+} 浓度4.9 g/L的废水浓缩液也有较好的耐蚀效果^[6]。但对高浓度 $CaCl_2$ 的电厂湿法烟气脱硫废水浓缩液,换热管则需要更换为TA9合金^[5]。由上述文献可见MVR技术中腐蚀情况恶劣,在实际工程中较多使用高耐蚀材料,使得其工程造价难以降低。钛合金具备较强抗腐蚀能力,用于MVR工艺过程当中可有效降低设备综合使用成本。笔者讨论了低成本TC4钛合金在模拟高盐废水浓缩液中的腐蚀特点,对低成本钛合金在MVR废水近零排放装备中的推广应用具有一定指导意义。

1 试验材料及方法

1.1 合金材料表征

本研究采用市售TC4钛合金。采用日本理学Rigaku D/MAX-2500 X射线衍射仪检测表征,辐射源为 $Cu(K\alpha)$,管电压为40 kV,管电流为40 mA,衍射范围为 $20^\circ \sim 90^\circ$,扫描速度 $8^\circ/\text{min}$,结果如图2所示,表明试样主要组成为 α -Ti相,在 $2\theta=39^\circ$ 出现 β -Ti(bcc)相,为典型的 α - β 双相结构。采用Kroll试剂($HF:HNO_3:H_2O=5:10:85$)蚀刻试样表面10 s,干燥后的金相分析结果如图3所示,合金化元素Al、V等均溶解在两相中,没有明显次生组织、金属间化合物和中间相存在。

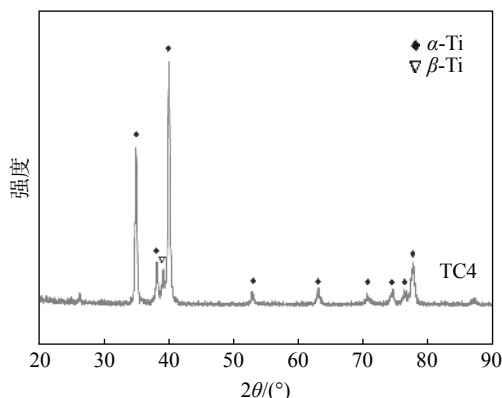


图2 试样的XRD衍射图谱及分析

Fig. 2 XRD analysis of the sample

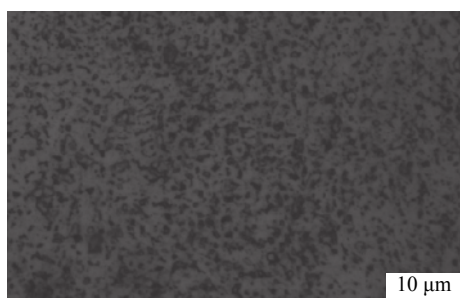


图3 钛合金的显微组织

Fig. 3 Microstructure of the titanium alloy

1.2 试验方法

将试样加工成 II 型标准腐蚀挂片 (7.2 cm×1.15 cm×0.2 cm), 按照 JB/T 7901—2001《金属材料实验室 均匀腐蚀全浸试验方法》进行, 每组试验取 3 个平行试样。三种试验溶液详见 1.3 节, 试验温度为 100 ℃, 试验时间分别为 12、24、48、72、120、168、240、336 h。在规定时间取出试样后, 按照 GBT 16545—2015《金属和合金的腐蚀 腐蚀试样上腐蚀产物的清除》方法, 去除其腐蚀产物, 利用失重法计算其腐蚀速率, 分析腐蚀规律。

1.3 测试溶液环境

1) 试验溶液 1: 溶质为 NaCl, 浓度 25.5%, 用盐酸调节至 pH=4, 溶液中氯离子强度为 154.74 g/kg。

2) 溶液 2: 溶质为 NaCl 和 MgCl₂, 其中 NaCl 浓度为 25%, MgCl₂ 浓度为 0.5%, 溶液中氯离子强度为 155.45 g/kg。

3) 溶液 3: 溶质为 CaCl₂, 浓度 23.8%, 溶液中氯离子强度为 152.23 g/kg。

1.4 测试方法

1) 电化学试验

采用辰华 CHI660 C 电化学工作站进行。采用三电极体系, 试样为工作电极, 铂片为辅助电极, 饱和甘汞电极为参比电极。试验温度为 90 ℃, 为避免温度过高导致参比电极失效, 采用一段毛细管盐桥将参比电极与腐蚀电解池隔开, 毛细管尖端正对并靠近工作电极表面。电化学测量前, 样品在 -1 V 的阴极电位下静置 5 min 后, 再于开路条件下静置 1 h, 使自腐蚀电位达到稳定, 确保试验的可重复性。动电位极化曲线扫描范围为 -0.5 V (相对开路电位)~2 V (相对参比电极), 扫描速率 1 mV/s。电化学阻抗测试频率范围 0.01~10 000 Hz, 振幅 10 mV。

2) 缝隙腐蚀

按照 ASTM G48《Standard test methods for pit-

ting and crevice corrosion resistance of stainless steels and related alloys by use of ferric chloride solution》中 5.4 规定的缝隙腐蚀组件进行, 夹具采用聚四氟乙烯材质, 上下共一对, 靠近测试面各有 20 个齿, 用于评估被腐蚀的缝隙数目。试样加工成 I 型标准腐蚀挂片 (5 cm×3 cm×0.2 cm), 分别放置于前述三种溶液中浸润 7 d, 试验温度 100 ℃。

2 结果与讨论

2.1 TC4 钛合金的腐蚀速率

表 1 为 TC4 钛合金和 2205 双相不锈钢在三种高氯溶液中的腐蚀速率测试结果。TC4 钛合金在近中性环境下腐蚀速率较 2205 双相钢低 1 个数量级以上, 表现出较好的耐蚀性。在弱酸性环境下, TC4 钛合金表面防护层易被破坏, 加速了合金腐蚀, 但其腐蚀速率也显著低于 2205 双相钢。

表 1 中 TC4 钛合金和 2205 双相钢在氯化钙溶液中腐蚀速率反而低于弱酸性盐溶液中的测试值, 可能与腐蚀产物与水解产生 Ca(OH)₂ 缓慢形成较稳定的钝化层有关。

表 1 合金在不同浓度溶液中的全浸腐蚀速率

Table 1 Total immersion corrosion rate of alloys in different concentration solutions

材料种类	腐蚀速率		
	溶液1	溶液2	溶液3
TC4合金	1.13±0.30	0.30±0.18	0.33±0.03
2205双相钢	8.33±3.59	3.18±1.68	3.70±0.35

图 4 为 TC4 钛合金在三种高氯溶液中的腐蚀速率测试结果。从图 4 可以看出, 在近中性溶液中, 试样腐蚀失重量呈现先增大后减小的趋势, 在近中性溶液中浸泡 24~48 h, 试样腐蚀速率达到最大, 说明腐蚀初期合金表面尚未形成具有防护功能的惰性氧化层。随着试验周期延长, 合金表面氧化层逐渐趋于完整, 有效隔绝基体与盐溶液发生反应, 减弱了腐蚀的进行, 即对基体起到一定的保护作用, 因此, 腐蚀速率逐渐降低。但弱酸性溶液促使合金表面惰性氧化层减薄, 降低了对基体合金的保护作用, 从而在后期表现出较高的腐蚀失重量。

2.2 电化学测试结果

为进一步分析钛合金在高氯盐溶液中的腐蚀动力特性, 对 TC4 合金进行了电化学极化曲线测试。

图5为合金在溶液中浸润1h后的典型极化曲线,其分析结果见表2。

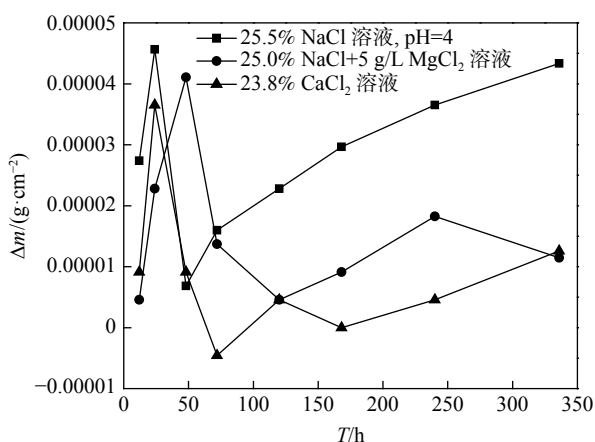
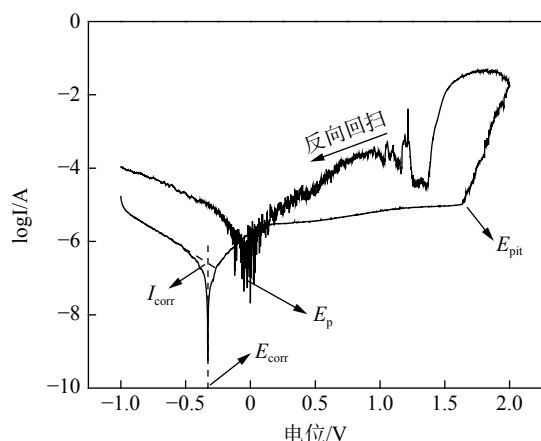


图4 TC4失重量随腐蚀时间的变化关系

Fig. 4 Relationship between weight loss and corrosion time of TC4



(E_{corr} 为自腐蚀电位, I_{corr} 为自腐蚀电流,
 E_{pit} 为点蚀电位, E_p 为回扫平衡电位)

图5 在酸性 25.5%NaCl 溶液中典型极化曲线

Fig. 5 Typical polarization curve in acidic 25.5% NaCl solution

表2 电化学极化曲线分析结果

Table 2 Results of electrochemical polarization analysis

	$E_{\text{corr}}/\text{mV}$	$I_{\text{corr}}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	E_{pit}/mV	E_p/mV
溶液1	-329	1.494 E-07	1 600	0
溶液2	-318	1.468 E-07	1 600	308
溶液3	-333	3.234 E-07	1 400	-105

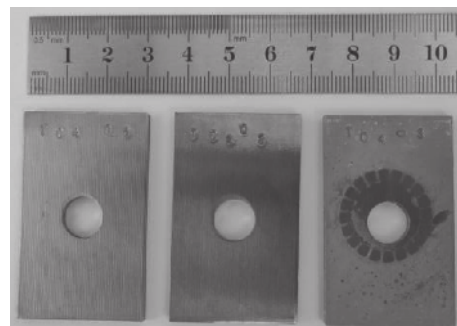
由结果可知,腐蚀初期合金在三种溶液中的自腐蚀电位均较负,说明表面惰性氧化层尚未形成,阳极过程呈现出活化溶解特性,阴极过程呈现出明显的氧去极化特征。随着阳极极化电位不断提高,钛合金表面惰性氧化层逐渐形成,进入钝化区,直至达到合金点蚀电位。在反向回扫过程中,破裂氧化

层逐渐被修复,并表现出较自腐蚀电位更正的反扫平衡电位,说明表面钝化层能有效延缓氯离子向基体的渗透,抑制腐蚀的进行。比较表2中钛合金在三种溶液中的点蚀电位和反扫平衡电位差异,说明弱酸性环境对弱合金表面钝化层作用较为显著,从而表现出更高的腐蚀倾向。高温氯化钙溶液中,盐水解产生的局部酸化环境增加了钛合金钝化层不稳定性,使其点蚀电位和反扫平衡电位明显负移。

2.3 缝隙腐蚀测试结果

在高氯盐水环境中,钛合金容易出现局部腐蚀,尤其是钛结构件连接的缝隙处。例如,在弱酸性的20% NaCl 沸腾溶液中($\text{pH}=4$),工业纯钛腐蚀92h就出现缝隙腐蚀,且随着盐水 pH 降低,缝隙腐蚀敏感性快速增加^[7]。当 NaCl 含量达到25%($\text{pH}=4.7$)时,即便施加阳极保护(相对析氢电位+250 mV 以上),也无法延缓钛试样的缝隙腐蚀问题^[8]。通过溶液除氧抑制缝隙外的氧去极化过程,也只能延缓缝隙腐蚀而不能完全抑制,这是由于缝隙外氧去极化反应与缝隙内 H^+ 还原反应均可促进缝隙腐蚀发展^[9]。采用 TA10 钛合金有利于降低缝隙腐蚀影响,但随着氯离子浓度升高和溶液 pH 降低,这种钛合金仍会出现缝隙腐蚀,且95%的缝隙腐蚀是由缝隙内的质子还原引起^[10-11]。由此可见,缝隙腐蚀是影响钛合金在高温浓盐水中安全应用的重要问题之一。

图6是 TC4 合金在三种溶液中的缝隙腐蚀情况。在高浓氯化钠溶液中,合金没有明显的缝隙腐蚀现象。但在氯化钙溶液中,试样正反两面出现40个齿痕印迹,测量齿痕处减薄程度,却没有发现明显的点蚀坑形成,进一步说明缝隙内钛合金表面与溶液反应形成的复杂钝化层有明显的抑制点蚀作用。



(从左至右分别为溶液1、溶液2、溶液3)

图6 TC4 合金试样正面缝隙腐蚀情况

Fig. 6 Front view of TC4 alloy after crevice corrosion

TC4 合金在高浓氯化物溶液中的低腐蚀速率和抗缝隙腐蚀性能均是得益于表面形成的稳定钝化层,

显示出该种材料在 MVR 工业污水近零排放处理方面的潜在应用价值。但要注意避免该种合金与酸性溶液接触,以免影响合金表面钝化层的形成,降低材料耐蚀性。

3 结论

TC4 钛合金在高氯离子强度环境中具有较强的

耐蚀性能,14 d 全浸试验没有出现局部点蚀,最大腐蚀速率仅 $1 \text{ mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{a})$ 左右,远低于 2205 双相钢在相同环境下的腐蚀情况。电化学测试的结果表明,TC4 钛合金在高氯离子强度溶液中耐蚀特性得益于表面形成的惰性钝化层,这对抑制材料缝隙腐蚀也有较明显作用,在 MVR 技术处理高氯含量工业污水方面有潜在应用价值。

参考文献

- [1] Heins W F, Schooley K. Achieving zero liquid discharge in SAGD heavy oil recovery[J]. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 2004, 43(8): 37–42.
- [2] Ruan Guoling. Seawater desalination engineering design[M]. Beijing: China Electric Power Press, 2013.
(阮国岭. 海水淡化工程设计[M]. 北京: 中国电力出版社, 2013.)
- [3] Yao Xianzhao, Yao Lei, Zhang Fan. MVR technology in the application of nickel sulfate evaporation crystallization[J]. *China Resources Comprehensive Utilization*, 2018, 36(12): 163–165.
(姚现召, 姚雷, 张帆. MVR 热泵技术在硫酸镍蒸发中的工业应用[J]. *中国资源综合利用*, 2018, 36(12): 163–165.)
- [4] Zhao Hai. Treatment of waste leachate by low energy consumption MVR evaporation process[J]. *Water Industry Market*, 2017, (5/6): 60–64.
(赵海. 浅谈低能耗 MVR 蒸发工艺处理垃圾渗沥液[J]. *水工业市场*, 2017, (5/6): 60–64.)
- [5] Schooley K E, Ludlum R S. Recovering distilled water and pure salt products from industrial wastewater: three case studies[C]//The NACE International Annual Conference and Exposition, 1996.
- [6] Heins W F, Solomon R L. Reuse of industrial wastewater with evaporation and crystallizers materials of construction required for severe service[C]//The NACE International Annual Conference and Exposition, 2005.
- [7] Satoh H, Shimogori K, Kamikubo F. The crevice corrosion resistance of some titanium materials[J]. *Platinum Metals Review*, 1987, 31(3): 115–121.
- [8] Abdulsalam M I. Crevice corrosion of titanium in high temperature -concentrated chloride environments[J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2007, 16(6): 736–740.
- [9] He X, Noel J J, Shoesmith D W. Effects of iron content on microstructure and crevice corrosion of grade-2 titanium[J]. *Corrosion*, 2004, 60(6): 378–386.
- [10] Standish T E, Yari M, Shoesmith D W, *et al.* Crevice corrosion of grade-2 titanium in saline solutions a different temperatures and oxygen concentrations[J]. *Journal of Electrochemical Society*, 2017, 164(13): 788–795.
- [11] He Xihua, Noel J J, Shoesmith D W. Temperature dependence of crevice corrosion initiation on titanium grade2[J]. *Journal Electrochemical Society*, 2002, 149(9): 440–449.

编辑 杨冬梅