反渗透海水淡化高压管路系统的 材料腐蚀与防护

徐 克1,徐国荣1,王 敏1,赵河立1,阮国岭2*

(1. 自然资源部天津海水淡化与综合利用研究所, 天津 300192; 2. 天津大学海洋科学与技术学院, 天津 300072)

摘 要:海水淡化是解决沿海地区淡水不足、内陆地区水质退化、工业生产升级转型,促进水资源、水生态、水环境融合发展的有效技术手段。反渗透海水淡化技术凭借配置灵活、投资和产水能耗低等特点,成为国内外海水淡化市场的主流技术。然而,在苛刻环境下处理强腐蚀性海水,反渗透海水淡化装备材料面临较高的腐蚀风险。而且,海水盐度、环境温度升高和余氯残留加剧了奥氏体不锈钢的点蚀和缝隙腐蚀现象。在调研国内外工程经验基础上,总结了反渗透海水淡化在不同操作条件下的工程装备常规选材模式,分析了在部分极端环境下高压管路系统的材料腐蚀机理与防护策略。通过长期应用考察,证明了钛制高压管路系统可有效避免在强海水腐蚀环境下的材料点蚀和缝隙腐蚀问题,适合在我国南部海域以及中东、北非、南亚等地区推广应用。

关键词:反渗透海水淡化; 高压管路系统; 不锈钢; 钛合金; 腐蚀防护策略

中图分类号:P747;TG172

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2025.02.027

文献标志码:A

文章编号:1004-7638(2025)02-0198-07

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



听语音 聊科研

Material corrosion and prevention of high-pressure piping systems in seawater reverse osmosis desalination plants

XU Ke¹, XU Guorong¹, WANG Min¹, ZHAO Heli¹, RUAN Guoling^{2*}

(1. The Institute of Seawater Desalination and Multipurpose Utilization, MNR, Tianjin 300192, China; 2. School of Marine Science and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: Seawater desalination is considered one of the most viable and technically feasible strategies for the mitigation of water scarcity in the coastal areas, water quality degradation in the inland regions, and the promotion of green transitions in industrial structure. It is beneficial to the integrated water resources, water ecology and water environment development. Modern seawater reverse osmosis (SWRO) desalination technology has attracted more attention because of flexible design, less investment and energy-consuming in water production. However, SWRO desalination plants pose a high level of corrosion risk as they handle and process aggressive seawater under severe operating conditions. And the rising salinity and temperature of seawater, or even trace amount of free chlorine, are important challenges that further exacerbate the pitting and crevice corrosion phenomena of austenitic stainless steels. According to the investigation of domestic and international research findings and engineering experience, the most practical material for use in SWRO desalination plants under different operating environ-

收稿日期:2024-09-11

基金项目:2024年中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金项目(K-JBYWF-2024-T04); 2023年中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金项目(K-JBYWF-2023-T01)。

作者简介: 徐克, 男, 1981 年出生, 湖北人, 研究生学历, 正高级工程师, 研究方向为海水淡化工艺技术、海水腐蚀与防护技术, E-mail: xuke300192@126.com; "通讯作者: 阮国岭, 男, 1964 年出生, 河南人, 研究生学历, 教授, 主要研究方向为海水淡化工程成套技术, E-mail: glruan@263.net。

ments is summarized. The corrosion mechanism and protective measures of high-pressure piping system in some extreme environments have been discussed. Furthermore, after long-term application, it has been proved that the high-pressure piping system with titanium alloy is effective to resist pitting and crevice corrosion under the extremely aggressive environment. Titanium alloy is suitably used in SWRO desalination plants located in the South China Sea, as well as in the Middle East, North Africa, and South Asia.

Key words: seawater reverse osmosis desalination, high-pressure piping system, stainless steels, titanium alloy, corrosion prevention strategies

引言 0

工程材料是构建海水利用技术装备的基础。反 渗透海水淡化的工艺介质为高盐浓海水,其对装备 材料的腐蚀作用尤为显著,需要建立经济合理的装 备选材体系、开发配套腐蚀防护技术,以保障装备 的长期稳定、高效运行。总结了传统的奥氏体不锈 钢、双相不锈钢在反渗透海水淡化中的应用经验, 揭示了不同纬度地区外部环境因素、工艺条件等对 材料腐蚀失效的作用机制,对推进新材料的应用,保 障我国在中东、北非等地区基础设施建设成效均有 重要的指导意义。

反渗透海水淡化技术简介

水和能源是人类社会生存和发展的物质基础和 战略资源。海水淡化作为增加淡水供给的开源技术, 已成为解决沿海地区淡水不足、内陆地区水质退化、 工业生产升级转型,促进水资源、水生态、水环境融 合发展的有效技术手段。国外海水淡化技术商业化 应用已有60多年历史,技术成熟度且可靠性不断提 高。我国在政府支持下,集中攻关反渗透和低温多 效蒸馏两种国际主流海水淡化技术,工程成套能力 不断提升。近十年来,基于多孔膜空间位阻效应截 留水合盐离子的反渗透海水淡化技术, 因其无需消 耗热能,可在各种应用场景灵活配置,规模化利用的 单位产水电耗和投资低等特点,正逐渐成为国内外 海水淡化市场的主流技术。

反渗透海水淡化(Sea water revers osmosis desalination, SWRO)工程装备系统主要围绕驱动反 渗透膜分离过程的高效、可靠持续进行而设置,包 括降低反渗透膜污染所必备的海水预处理工艺设备 系统,如絮凝沉降、溶气式气浮、机械式过滤或超 (微)滤设备等,依据污染物不同特点,逐级分离出加 速反渗透膜污堵的颗粒、微生物及大分子有机物等, 降低反渗透膜化洗频率,提升系统运行可靠性和膜 使用寿命。同时,也涵盖克服海水过膜渗透压差的 压力驱动、能量回收设备及其高压管路、阀门系统,

如高压泵、能量回收装置和装载膜组件的耐压容器 (6.9~8.3 MPa)等, 具体如图 1 所示。

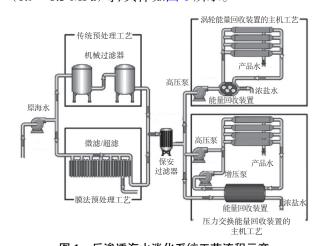


图 1 反渗透海水淡化系统工艺流程示意 Schematic diagram of seawater reverse osmosis de-

Fig. 1 salination system

系统选材设计

在 SWRO 淡化工程中,装备折旧约占造水成本 的 20%, 而需要采用高等级耐蚀合金的高压管路系 统(包括高压泵、增压泵、管路阀门等)投资仅占装 备投资的25%,因此在海水淡化行业可采用高等级 耐蚀合金满足工程装备高强度(系统运行压力通常 在 4.5~6 MPa)、耐海水腐蚀的多方面需求[1]。上世 纪80年代,蒸馏海水淡化工程中长期使用的奥氏体 不锈钢(耐点蚀当量 PREN≤36), 如 316L、317L、 904L 等被广泛用于 SWRO 淡化工程。同时, 为减 少高耐蚀合金用量、降低投资,大型 SWRO 的反渗 透膜堆采用侧端卡箍联接(见图 2),以避免膜壳端 盖联接所需的大量配水歧管加工焊接操作,使高压 管路配管成本降低25%以上,也简化了安装施工和 后续换膜操作[2]。但另一方面,卡箍快接的密封面较 法兰连接更窄,对管材抗缝隙腐蚀性能要求更严苛。

长期的海水环境腐蚀研究发现,由于海水未经 过充分负压脱气,溶氧量较高,即使在常温条件下操 作也难以抑制奥氏体不锈钢的局部腐蚀(如点蚀、缝隙腐蚀)倾向^[3]。甚至在浓水端,因溶氧无法透过反渗透膜而产生富集,表现出与蒸馏淡化工程不同的材料腐蚀特点。例如,在中东地区及地中海沿岸的早期 SWRO 工程中,膜壳进出水接口采用 316L、317L、904L 及 2205 双相不锈钢材料制备的沟槽式

卡箍接头,均出现严重的缝隙腐蚀问题(见图 3)^[4]。 而在 SWRO 淡化厂高压泵前端的海水预处理部分, 虽然是常温常压工况,但由于海水投加杀生剂后有 残留余氯,导致 316L 管路及过滤器也发生了严重 的局部腐蚀问题^[5],见图 4。

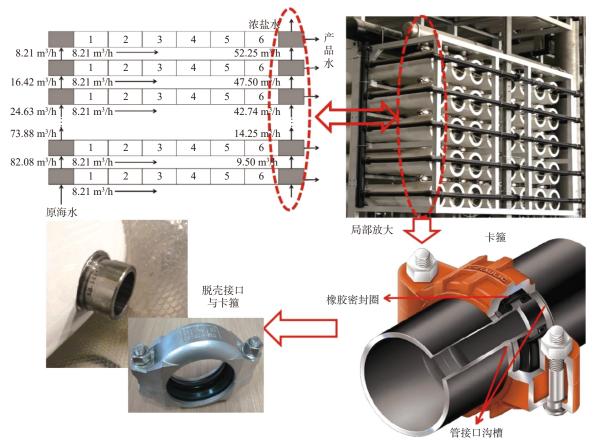
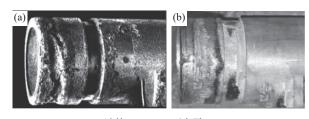


图 2 SWRO 淡化厂膜堆配水侧端联接方式及联接件

Fig. 2 Multiple port design and related components for the membrane stack of the SWRO desalination plant



(a) 沙特 316L; (b) 西班牙 904L

图 3 早期 SWRO 淡化厂奥氏体不锈钢沟槽式管接头缝隙 腐蚀现象^[4]

Fig. 3 Crevice corrosion of austenitic stainless steels grooved pipe joint used in early SWRO plants^[4]

余氯对中等 PREN 值的耐蚀不锈钢影响较大,海水中次氯酸盐浓度即使仅 5×10⁻⁷,其具有还原反应加速腐蚀过程的阴极去极化作用,可使不锈钢自然电位正移至 600 mV 左右(vs. SCE)^[5-6],超过部分

316L、317L 耐蚀钢在常温浓盐水的临界点蚀电位^[7],从而诱发奥氏体不锈钢的局部点蚀。此外,操作温度对不锈钢点蚀也有较大影响,较低温度有利于不锈钢钝化膜的形成,海水温度升高将促进 Cl⁻在 钝化膜表面的吸附和溶解过程,从而诱发点蚀坑的形成。316L 不锈钢在 3.5% NaCl 溶液中的临界点蚀温度(CPT)仅在 10 ℃ 左右^[8],而 2205 和 2507 双相钢因含有耐海水腐蚀性能更强的铁素体相,以及更高的 Cr、Mo、Ni、N 合金化元素含量,相同条件下临界点蚀温度可分别达到 50、70 ℃^[9-10]。虽然真实海水环境下 2205 和 2507 双相钢的临界点蚀温度有所变化(见表 1)^[11],但也能够适应中高纬度海域的环境条件。考虑到 2205 双相钢的临界缝隙腐蚀

温度(CCT)低于 20 $\mathbb{C}^{[11]}$,因此,这种材料只能作为高压管路系统的主干管,而不能作为反渗透膜壳进出水的分支管路使用。





图 4 微滤滤芯 316L 底帽点蚀与螺纹口缝隙腐蚀现象^[5]
Fig. 4 The pitting corrosion in the bottom of micron cartridge filter cap and crevice corrosion of threading^[5]

表 1 海水淡化行业用不锈钢等级与耐腐蚀参数^[11]
Table 1 Corrosion resistance factors for stainless steel grades available in the desalination industry^[11]

钢种	牌号	$PREN^{{}^{{}^{\!$	CPT/℃	CCT/℃
☆ C. 仕・	304L	18	<10	<0
奥氏体	316L	24	15	-2.5
Act for the est 11.	254 SMO	43	87	35
超级奥氏体	4565	46	92	40
双相钢	LDX 2101	26	13	<0
	2304	26	25	<0
	2205	35	33	14
超级双相钢	2507	43	77	38

注: PREN为耐点蚀当量(Pitting Resistance Equivalent Number)的英文缩写, 是一种反映不锈钢一般综合耐蚀性的标示方法, PREN值越高. 表示不锈钢的相对耐蚀性能更强。

基于多年的应用研究,目前国内外 SWRO 淡化工程低压部分的管路阀门、膜壳及结构件多采用工程塑料,如 UPVC、玻璃钢、PTFE等,以降低含余氯海水的腐蚀影响;而高压管路系统的主干管路采用2205 双相钢、分支管线为 2507 双相钢^[12]。结合我国工程经验,SWRO 淡化工程装备材料具体见表 2。

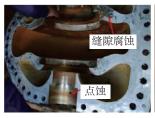
3 存在的问题

虽然上述 SWRO 系统选材设计能满足大多数情况下的耐久性和可靠性需求,但根据国内外近几年的运行跟踪,在一些特殊环境下部分设备仍然存在局部腐蚀问题。例如波斯湾朱拜勒,其夏季海水温度可达 38 ℃,超过 2205 双相钢等耐蚀不锈钢的临界点蚀温度 CPT 和临界缝隙腐蚀温度 CCT,从而诱发局部点蚀问题^[13]。日本学者认为,红海地区过高的海水温度和阿拉伯海过高的海水盐度是导致双相钢和超级双相钢点蚀电位下降,设备缝隙腐蚀

发生率升高的主要原因[13]。而且,在温度较高的天然海水和含余氯海水环境中,不锈钢表面处理状态、缝隙尺寸均会影响其缝隙腐蚀过程,即使相同合金化元素含量的双相钢的铸造件也会较锻造、轧制件表现出更显著的环境腐蚀敏感性[14-16]。例如,地中海沿岸某淡化厂高压泵铸造泵体出现流道点蚀和密封面缝隙腐蚀现象[17],见图 5。该泵壳采用的DIN1.4468 不锈钢,其 Cr、Ni、Mo、N合金化元素含量与 2507 双相钢接近(PREN 接近 40),耐蚀性优于 2205 双相钢,但在环境高温叠加机械耗能升温条件下,泵内海水温度可达到 35 ℃以上,加上停机期间未放掉泵内积存海水,从而产生了较为严重的点蚀和缝隙腐蚀问题。因此,一些国外水泵厂商考虑采用锻件焊接代替铸造方式生产泵壳,以期降低高压泵局部腐蚀问题^[17]。

表 2 SWRO 淡化工程主要装备材料
Table 2 The most practical materials for use in SWRO desalination projects

単元 担件 材料 取排水单元 取水管路 浓水排放管路 混凝土或玻璃钢 双介质・重力式过滤器 双介质・压力式过滤器 保安过滤器 海水管路(低压) 混凝土内衬橡胶层 碳钢喷涂环氧乙烯或内衬氯丁二烯橡胶 玻璃钢或316L、904L不锈钢 玻璃钢或PVC 超滤膜壳 海水管路(低压) 玻璃钢或PVC 直上等的人大管道为PVC 壳体为2205双相钢或橡胶内衬球墨铸铁。 被胶内对对螺墨铸铁。 被胶内对对螺墨铸铁。 被胶为耐蚀镍合金钢或316L。 密封圈为橡胶或聚四氟乙烯 上干管道为2205双相钢或 物板(内)支撑端板和密封环(外)膜壳 端板和密封环(外)膜壳 常板和密封环(外)膜壳 常板和密封环(外)膜壳 市接短管及卡箍 大多管道为2507双相不锈钢或6Mo奥氏体不锈钢 高压阀以及控制和紧急切断阀 高压管路 高压阀以及控制和紧急切断阀 2507双相不锈钢或6Mo奥氏体不锈钢 向Mo奥氏体不锈钢 向Mc为2205双相钢 附之205双相和 网座为PTFE 2205或2507等相当耐蚀等级双相不锈钢 网体为2205双相不锈钢 两座为PTFE 2205或2507等相当耐蚀等级双相不锈钢 等级双相不锈钢 等级双相不锈钢 中轮、轴及轴套 轴承托架 螺栓 2205或2507等相当耐蚀等级双相不锈钢 等级双相不锈钢 市水管路(低压) 化学清洗 PVC、玻璃钢或316L不锈钢 PVC、玻璃钢或316L不锈钢	desamiation projects					
下水・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	单元	组件	材料			
深水排放管路 混凝土或玻璃钢 双介质-重力 式过滤器 双介质-压力 式过滤器 双介质-压力 式过滤器 内衬氯丁二烯橡胶 玻璃钢或316L、904L不锈钢 玻璃钢或PVC 主干管道为玻璃钢 分支管道为PVC 壳体为2205双相钢或橡胶内衬球墨铸铁 阀板为耐蚀镍合金钢或316L密封圈为橡胶或聚四氟乙烯 赞成内衬球墨铸铁 阀板为耐蚀镍合金钢或316L密封圈为橡胶或聚四氟乙烯 芳香聚酰胺膜材料 2507双相不锈钢或6Mo奥氏体不锈钢 或6Mo奥氏体不锈钢 或6Mo奥氏体不锈钢 主干管道为2205双相钢 分支管道为2507双相不锈钢或6Mo奥氏体不锈钢 主干管道为2205双相不锈钢或6Mo奥氏体不锈钢 单干管道为2205双相不锈钢或6Mo奥氏体不锈钢 向上干管道为2205双相不锈钢或6Mo奥氏体不锈钢 网座为PTFE 2205或2507等相当耐蚀等级双相不锈钢 大空变数对相不锈钢 全型05或2507等相当耐蚀等级双相不锈钢 等级双相不锈钢 等级双相不锈钢 等级双相不锈钢 等级双相不锈钢 有效和不锈钢 有效和不锈钢 有效和不锈钢 等级双相不锈钢 有效和不锈钢	取排水单元	取水管路	混凝土或玻璃钢			
大学の		浓水排放管路	混凝土或玻璃钢			
大型滤器 内衬氯丁二烯橡胶 玻璃钢或316L、904L不锈钢 玻璃钢或316L、904L不锈钢 玻璃钢或PVC 主干管道为玻璃钢 分支管道为PVC 壳体为2205双相钢或 橡胶内衬球墨铸铁 阀板为耐蚀镍合金钢或316L 密封圈为橡胶或聚四氟乙烯 潜板(内)支撑 端板和密封环(外) 膜壳 安璃钢 2507双相不锈钢或6Mo奥氏体不锈钢 玻璃钢 2507双相不锈钢或6Mo奥氏体不锈钢 主干管道为2205双相钢 方支管道为2507双相不锈钢或 16L不锈钢 事用 2507双相不锈钢或 16Mo奥氏体不锈钢 主干管道为2205双相钢 分支管道为2507双相不锈钢或 16Mo奥氏体不锈钢 10Mo奥氏体不锈钢 10Mo里的现象对称 10Mo里的现象 10Mo里的形式 10Moments 10Mom	海水预处理单元	., ., .,	混凝土内衬橡胶层			
保安过滤器 一次 一次 一次 一次 一次 一次 一次 一		双介质-压力	碳钢喷涂环氧乙烯或			
海水预处理单元 超滤膜壳 玻璃钢或PVC 主干管道为玻璃钢 分支管道为PVC 壳体为2205双相钢或 橡胶内衬球墨铸铁 阀板为耐蚀镍合金钢或316L 密封圈为橡胶或聚四氟乙烯 万香聚酰胺膜材料 2507双相不锈钢或 6Mo奥氏体不锈钢 玻璃钢 2507双相不锈钢或 6Mo奥氏体不锈钢 市接短管及卡箍 高压管路 高压管路 高压管路 高压管路 高压阀以及控制 和紧急切断阀 外罩 205或2507双相不锈钢 离胀急切断阀 外罩 205或2507对相不锈钢 离准光架 增级双相不锈钢 2205或2507等相当耐蚀等级双相不锈钢 第级和不锈钢 2205或2507等相当耐蚀等级双相不锈钢 4000 第4000 第40		式过滤器				
海水管路(低压) (低压蝶阀		保安过滤器	~			
海水官路(低压) (低压蝶阀		超滤膜壳	玻璃钢或PVC			
(低压螺阀 擦胶内衬球墨铸铁。 阅板为耐蚀镍合金钢或316L 密封圈为橡胶或聚四氟乙烯 膜组件		海水管路(低压)				
端板(内)支撑 2507双相不锈钢或 6Mo奥氏体不锈钢 316L不锈钢 玻璃钢 2507双相不锈钢或 6Mo奥氏体不锈钢 玻璃钢 2507双相不锈钢或 6Mo奥氏体不锈钢或 6Mo奥氏体不锈钢或 6Mo奥氏体不锈钢或 6Mo奥氏体不锈钢或 6Mo奥氏体不锈钢或 6Mo奥氏体不锈钢 2507双相不锈钢或6Mo奥氏体不锈钢 河域 6Mo奥氏体不锈钢 河域 6Mo奥氏体不锈钢 205重为2507双相不锈钢 河域 7支管道为2507双相不锈钢 河域 7支管道为2507双相不锈钢 河域 7支管道为2507双相不锈钢 四处装置 中轮、轴及轴套 中轮、轴及轴套 中轮、轴及轴套 中轮、轴及轴套 中轮、轴及轴套 中轮、轴及轴套 增数 4数 4数 4数 4数 4数 4数 4数		低压蝶阀	壳体为2205双相钢或 橡胶内衬球墨铸铁 阀板为耐蚀镍合金钢或316L			
一	反渗透膜堆	膜组件	芳香聚酰胺膜材料			
端板和密封环(外) 現		端板(内)支撑				
反渗透膜堆 卡接短管及卡箍 2507双相不锈钢或6Mo奥氏体不锈钢主干管道为2205双相钢分支管道为2507双相不锈钢或6Mo奥氏体不锈钢网或6Mo奥氏体不锈钢网或6Mo奥氏体不锈钢网或6Mo奥氏体不锈钢网或6Mo奥氏体不锈钢网域本为2205双相钢网座为PTFE 高压限以及控制和紧急切断阀 网体为2205双相钢网座为PTFE 4 2205或2507等相当耐蚀等级双相不锈钢。 2205或2507等相当耐蚀等级双相不锈钢。 等级双相不锈钢。 4 有关HT200 316L、904L不锈钢 4 市水管路(低压) 4 PVC、玻璃钢或316L不锈钢		端板和密封环(外)				
A		膜壳	玻璃钢			
高压管路		卡接短管及卡箍				
和緊急切断阀 阀座为PTFE 外罩 2205或2507等相当耐蚀 等级双相不锈钢 高压泵及能量 回收装置 叶轮、轴及轴套 轴承托架 等级双相不锈钢 等级双相不锈钢 等级双相不锈钢 等级双相不锈钢 等级以相不锈钢 方线HT200 引16L、904L不锈钢 輔助管道和设备 产水管路(低压) PVC、玻璃钢或316L不锈钢		高压管路	分支管道为2507双相不锈			
			阀体为2205双相钢			
第级双相不锈钢 高压泵及能量 回收装置 叶轮、轴及轴套 2205或2507等相当耐蚀 等级双相不锈钢 等级双相不锈钢 等级双相不锈钢 等级以相不锈钢 结铁杆200 引6L、904L不锈钢 螺栓 316L、904L不锈钢 辅助管道和设备 产水管路(低压) PVC、玻璃钢或316L不锈钢		和紧急切断阀				
画收装置 中轮、細及細套 等级双相不锈钢 轴承托架 铸铁HT200 螺栓 316L、904L不锈钢 一种企作的 产水管路(低压) PVC、玻璃钢或316L不锈钢	, , , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	外罩				
螺栓 316L、904L不锈钢		叶轮、轴及轴套	***************************************			
輔助管道和设备 产水管路(低压) PVC、玻璃钢或316L不锈钢		轴承托架	铸铁HT200			
细 印管 相 和 资 条		螺栓	316L、904L不锈钢			
化学清洗 PVC、玻璃钢或316L不锈钢	辅助管道和设备	产水管路(低压)	PVC、玻璃钢或316L不锈钢			
		化学清洗	PVC、玻璃钢或316L不锈钢			



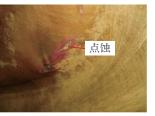


图 5 铸造高压泵体的点蚀和缝隙腐蚀(铸造双相钢 UNS J93550, DIN 1.4468)^[17]

Fig. 5 Pitting and crevice corrosion of the casing of a HP booster pump (cast duplex stainless steel UNS J93550, DIN 1.4468)^[15]

我国海水淡化工程主要分布在北纬 28°以北的东海中北部、黄海和渤海沿岸,海水温度存在显著的季节变化特征,夏季江浙近岸表层海水平均温度约为 27℃,其他季节多在 20℃以下^[18],因此,大型 SWRO 淡化厂尚未反馈严重的高压泵及管路系统局部腐蚀情况。但在南部海域某些中小型淡化厂出现过 2507 双相钢快接头短期服役失效,导致浓盐水渗漏的问题(见图 6)。广东近岸海岛一些小型淡化装备投运后,短期内也出现了 2205 双相钢高压管路的大气腐蚀现象(见图 7)。所以,我国南部海域的海水淡化工程,除平时正常运行维护外,还应多关注装备的环境腐蚀问题。



图 6 2507 双相钢铸造沟槽接头局部腐蚀 Fig. 6 The localized corrosion of the grooved pipe joint made of cast 2507 duplex stainless steels

近些年,国内外的一些耐蚀性评价试验结果显示,双相不锈钢铸态组织(如铸造、热挤出成型工艺的组织结构)与热加工塑性变形组织(如锻造、热轧成型工艺的组织结构)的结构差异虽然会影响材料力学性能、硬度和耐磨性,但与点蚀、缝隙腐蚀敏感性间没有显著的对应关系^[19]。热加工或固溶退火工艺控制不合理是导致材料腐蚀失效的主要原因。例如,固溶退火温度控制过低将引起金属间σ硬脆相

增加,从而抑制 σ 相边界贫 Cr 层钝化膜形成,加速点蚀成核,并诱发 σ 相与 γ 相(奥氏体相)边界的晶间腐蚀^[20]。而且,这种 σ 相边界点蚀过程也有利于缝隙腐蚀的加速形成和发展^[19,21]。合适的固溶退火温度不仅有利于消除锻造、热轧加工过程产生的 σ 相,且有利于调控合金中 α 相(铁素体相)与 γ 相(奥氏体相)占比接近 1:1,进而表现出更优的耐点蚀和缝隙腐蚀性能^[22-23]。因此,为保障 SWRO 淡化工程在不同海域的长期可靠运行,高压管路系统用工程材料不仅需要指定合金牌号,还应详细考察装备材料的成型加工过程及其质量控制标准。



图 7 南部海域某岛海水淡化装置钛制高压管路运行 8 年后情况

Fig. 7 The photograph of high-pressure pipe made of titanium after eight-years service in a South China Sea island

4 腐蚀防护策略

一是根据海水淡化工程的服役环境和装备耐压等级要求,针对性选择相应耐蚀等级工程材料,并强化运行维护要求,以兼顾长期应用可靠性和投资经济性两方面要求。对部分季节环境条件接近材料环境腐蚀阈值的海域,可强化工程运行管理,海水进入高压管路系统前添加还原剂以充分消除余氯影响,同时起到保护反渗透膜作用,停机保养期间应在排放海水后进行淡水冲洗,以避免部分管路设备因海水滞留而产生较大腐蚀风险。对地中海、波斯湾、阿拉伯海、红海以及我国南海等常年高温或湿热环境的海域,建议高压管路系统采用更高耐蚀等级的工程材料,如2507双相钢或TA2工业纯钛。以我国南部海域某海岛的8年工程应用来看,钛制管路

阀门系统完全满足 SWRO 运行压力下的可靠性、耐蚀性要求,未出现大气腐蚀、海水腐蚀等问题,见图 7 和图 8。



图 8 南部海域某岛海水淡化装置能量回收装置进出口管路运行 8 年后情况

Fig. 8 The photograph of titanium pipe connected to energy recovery equipment after eight-years service in a South China Sea island

二是采用牺牲阳极法的阴极保护技术对局部腐 蚀敏感区进行有效保护。该技术在蒸馏海水淡化技 术中得到广泛应用(铝阳极通常布设于蒸发器底部), 但在 SWRO 淡化技术中仍处于研究阶段。以锌阳 极为例,可有效调控 2205 双相钢电极的电位至 -0.6~-1.1 V(vs. SCE)保护电位范围, 表现出显著 的缝隙腐蚀抑制作用[24]。基于数值模拟和试验测试, 保护 12 英寸和 32 英寸不锈钢管的锌阳极设置最大 间隔仅5m左右,这对万吨级SWRO淡化工程一百 多米 DN150 以上尺寸不锈钢高压管路而言, 牺牲阳 极保护系统将会显著增加管路加工、安装和维护工 作量。如果仅对离心泵等特定装备进行保护,在泵 进出口管路各布设一只直径 100 mm 阳极棒,保护 电流难以完全覆盖泵内流道,需要结合泵流道内防 腐涂装才能起到有效保护作用。因此,尽管在许多 工业领域阴极保护均已得到应用,但在SWRO淡化 工程中, 阴极保护尚难兼顾可靠性、经济性、低维护 等多方面需求。此外, 阴极保护电位受管路高压水 力冲击影响,以及阳极腐蚀产物对反渗透膜过滤的 影响还有待进一步探讨。

三是涂层防护和表面改性技术,这种防护技术 在 SWRO 工程的海水取水、浓盐水排放以及淡水 输送的大尺寸、低水头管路上得到广泛应用。但对高压管路系统而言,国内外尚未有任何工程案例,管道内防腐涂层在高压水力冲击下的长期稳定性和技术经济性可能是决定当前许多新型表面改性技术在海水淡化中推广应用的关键^[25]。

四是原料海水投加缓蚀剂方法,这在早期热法海水淡化工程项目中曾有过应用,但随着上世纪九十年代海水淡化工程装备大量采用耐蚀不锈钢、钛材和其他耐蚀合金等,以及老旧工程装备的逐渐淘汰,国内外大型热法、膜法海水淡化工程正常运行中已不再使用缓蚀剂,仅酸洗除垢的维护操作需要投加酸洗缓蚀剂^[26]。而且,考虑潜在的环境影响问题,海水淡化工程用阻垢剂已逐渐采用低磷或无磷的绿色、环保药剂替代,如能开发兼顾不锈钢缓蚀和阻垢效果的环境友好多功能阻垢剂,将会在中东、北非以及我国南方等地区的海水淡化工程中有推广应用机会。

5 总结与展望

海水淡化作为一种沿海地区水资源增量技术, 对于补充沿海经济发达地区的生产、生活、生态用 水缺口,提高国家水安全战略保障能力有非常重要 的作用。工程材料是构建海水淡化技术装备的基础, 对保障装备长期稳定运行、降低环境影响有十分重 要的作用。耐海水腐蚀性能是 SWRO 淡化项目用 工程材料的考察重点,但同时也要兼顾符合装备耐 压等级的材料力学性能要求和技术经济性,以保证 设计寿命期的应用安全和合理效费比。低压管路系 统及设备进行非金属材料替代已被广泛采用,但高 压管路系统及相关设备仍需要采用不同等级的不锈 钢材料,利用其高强度和耐蚀性、良好的可加工和 焊接性,满足工程装备在高操作压力、不同腐蚀环 境下的长期应用可靠性。采用钛制高压管路系统装 备可有效抑制设备在强海水腐蚀环境下的点蚀和缝 隙腐蚀问题,降低设备运行维护要求,适合在我国南 部海域以及中东、北非、南亚等地区的推广应用。

参考文献

- [1] RUAN G L, GAO C J. Seawater utilization equipment and materials[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2017. (阮国岭, 高从堦. 海水资源综合利用装备与材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2017.)
- [2] SHACHAF N, HAABURGER T. Comparison of multiple port and end port connections for pressure vessels[J]. Desalination, 2008, 221: 202-206.
- [3] OLSSON J. Stainless steels for desalination plants[J]. Desalination, 2005, 183(1-3): 217-225.

- [4] MALIK A U, ISMAEEL A, MOBIN M, et al. An overview of the localized corrosion problems in seawater desalination plants-some recent case studies[J]. Desalin. Water Treat, 2010, 20: 22-34.
- [5] BETTS A J, BOULTON L H. Crevice corrosion: review of mechanisms, modelling, and mitigation[J]. Br. Corros. J., 1993, 28(4): 279-295.
- [6] LARCHÉ N, BOILLOT P, DÉZERVILLE P, et al. Crevice corrosion performance of high alloy stainless steels and Ni-based alloy in desalination industry[J]. Desalination and Water Treatment, 2015, 55(9): 2491-2501.
- [7] AL-ODWANI A, CAREW J, AL-TABTABAEI M, et al. Materials performance in SWRO desalination plant at KISR research and development program[J]. Desalination, 2001, 135: 99-110.
- [8] LANG F J, RUAN W H, LI M C, *et al.* Influence of temperature on corrosion of 316L stainless steel in seawater[J]. Corros. Sci. Prot. Technol., 2012, 24(1): 61-64. (郎丰军, 阮伟慧, 李谋成, 等. 温度对 316L 不锈钢耐海水腐蚀性能的影响[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2012, 24(1): 61-64.)
- [9] LIANG M H, ZHAO G X, FENG Y R, *et al.* Critical pitting temperature of 22Cr duplex stainless steel[J]. Corros. Sci. Prot. Technol., 2005, 17(6): 392-394. (梁明华, 赵国仙, 冯耀荣, 等. 22Cr 双相不锈钢的临界点蚀温度研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2005, 17(6): 392-394.)
- [10] HE J, YAN M S, YANG L J, *et al.* Electrochemical corrosion and critical pitting temperature of S32750 super duplex stainless steel in NaCl solution[J]. J. Chin. Soc. Corr. Pro., 2015, 35(2): 106-112. (何进, 晏敏胜, 杨丽景, 等. S32750 超级双相不锈钢在 NaCl 溶液中的临界点蚀温度及电化学腐蚀机理[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2015, 35(2): 106-112.)
- [11] ARGYRIS P, MARIA L, KATHERINE-JOANNE H. Stainless steel in thermal desalination and brine treatment: current status and prospects[J]. Met. Mater. Int., 2020, 26: 1463-1482.
- [12] SCHORR M, VALDEZ B, ELIEZER A, *et al.* Managing corrosion in desalination plants[J]. Corros. Rev., 2019, 37(2): 103-113.
- [13] MEROUFEL A, LARCHÉ N, AL-FOZAN S, et al. Crevice corrosion behavior of stainless steels and nickel-based alloy in the natural seawater-Effect of crevice geometry, temperature and seawater world location[J]. Water Treat., 2017, 69: 202-209.
- [14] BYRNE G, FRANCIS R, WARBURTON G, *et al.* Electrochemical potential and the corrosion resistance of stainless steels in SWRO applications[C]. The International Desalination Association World Congress on Desalination and Water Reuse, 2009, Dubai, UAE, REF: IDAWC/DB09-145.
- [15] YAKUWA H, MIYASAKA M, SUGIYAMA K. Evaluation of crevice corrosion resistance of duplex and super duplex stainless steels for seawater pumps[C]. NACE Corrosion, 2009: 09194.
- [16] AYLOR D M, HAYS R A, KAIN R M, et al. Crevice corrosion performance of candidate naval ship seawater valve materials in quiescent and flowing natural seawater[C]. NACE Corrosion, 1999:329.
- [17] LARCHÉ N, DÉZERVILLE P, LE FLOUR D. Corrosion and corrosion management investigations in seawater reverse osmosis desalination plants[J]. Desalin. Water Treat., 2013, 51: 1744-1761.
- [18] ZHANG H, JIANG Z T, LIU E X. Seasonal variation characteristics of temperature in the Yellow and East China Seas[J]. China Water Transport, 2016, 16(11): 167-170. (张虹, 蒋志婷, 刘恩旭. 黄、东海水温季节变化特征[J]. 中国水运, 2016, 16(11): 167-170.)
- [19] TORRES C, JOHNSEN R, IANNUZZI M. Crevice corrosion of solution annealed 25Cr duplex stainless steels: effect of W on critical temperatures[J]. Corros. Sci., 2021, 178: 109053.
- [20] LIU Z X, XIE Y, CHU X Y, et al. Evolution of the sigma phase and its effect on the corrosion resistance of ASTM A890 3A duplex stainless steel[J]. Mater. Today Commun., 2023, 36: 106926.
- [21] MAHAJANAM S P V, CASE R P, RINCON H E, *et al.* Effect of sigma phase on the corrosion and stress corrosion of 2205 and 2507 duplex stainless steels[C]. NACE Corrosion, 2011: 11173.
- [22] TAN H, JIANG Y, DENG B, *et al.* Effect of annealing temperature on the pitting corrosion resistance of super duplex stainless steel UNS S32750[J]. Mater. Charact., 2009, 60(9): 1049-1054.
- [23] ZHANG Y, HU J, DONG Y, et al. Effect of heat treatment on the microstructure and mechanical properties of hot-rolled plate from duplex stainless steel 2205[J]. Met. Sci. Heat Treat., 2023, 65: 3-6.
- [24] LARCHÉ N, DÉZERVILLE P, LE FLOUR D, *et al.* Corrosion of stainless steel components in seawater reverse osmosis desalination plants-investigations on adapted internal cathodic protection[J]. Desalin. Water Treat., 2015, 55(9): 2478-2490.
- [25] SHORKRI A, FARD M S. Corrosion in seawater desalination industry: A critical analysis of impacts and mitigation strategies[J]. Chemosphere, 2022, 307: 135640.
- [26] THABET H K, EL-SHAMY O A A, ASHMAWY A M, *et al.* The impact of corrosion inhibitors in desalination systems[J]. ACS Omega, 2023, 8: 45224-45231.