

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2024.01.009

长距离输水管道电化学腐蚀行为研究

郭雅彬, 许航, 刘伯男, 王月婷, 宗丁雯, 张茜
(河海大学 环境学院, 江苏 南京 210098)

摘要: 长距离输水管道在原水输送过程中存在管道腐蚀的风险,水泥砂浆内衬的脱落和前置预氧化都将影响管道的腐蚀过程,进而影响供水水质。通过扫描电镜(SEM)、能谱仪(EDS)、X射线衍射仪(XRD)、电化学工作站研究了长距离输水管道内壁的腐蚀形貌、腐蚀产物和腐蚀趋势。根据电化学测试结果,管道的腐蚀电位和电化学阻抗谱存在一定的变化规律,与输水时间、管道内衬和预氧化作用有关。水泥砂浆内衬影响了电化学腐蚀过程中材料的阻抗,对输水管道的腐蚀过程具有明显的抑制作用。预氧化作用显著改变了电化学腐蚀过程中电子的转移途径,影响了管道腐蚀过程。

关键词: 输水管道; 腐蚀; 电化学; 预氧化

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2024)01-0056-06

Electrochemical Corrosion Behavior of Long-distance Water Distribution Pipeline

GUO Ya-bin, XU Hang, LIU Bo-nan, WANG Yue-ting, ZONG Ding-wen,
ZHANG Qian

(College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, China)

Abstract: There is a risk of pipeline corrosion in the process of long-distance raw water transportation. The falling off of cement mortar lining and pre-oxidation will affect the corrosion process of pipeline, and then affect the water quality of the distribution system. The corrosion morphology, corrosion products and corrosion tendency of the inner wall of long-distance transmission main were analyzed by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectrometer (EDS), X-ray diffractometer (XRD) and electrochemical workstation. According to the electrochemical test results, the corrosion potential and electrochemical impedance spectrum of the pipeline changed regularly, and the reason was related to the water delivery time, pipeline lining and pre-oxidation. The cement mortar lining affected the material impedance in the electrochemical corrosion process, and had obvious inhibition effect on the corrosion process of water pipeline. The pre-oxidation significantly changed the electron transfer pathway in the electrochemical corrosion process and affected the corrosion process of the pipeline.

Key words: water distribution pipeline; corrosion; electrochemistry; pre-oxidation

随着我国经济水平的飞速发展,人们对供水水质的要求不断提高。由于我国国土面积大、地区发

基金项目: 国家自然科学基金资助面上项目(51978239)

通信作者: 许航 E-mail: xuhang810826@hhu.edu.cn

展不平衡,存在淡水时空分布不均、淡水资源短缺、供水水质差等问题。长距离输水是解决上述问题的一种方案。铸铁管是目前世界上应用最广泛的输水材料,长距离输水过程可能会增加铸铁管的物理、化学和生物干扰,造成管道腐蚀。为保证管网供水安全,必须采取有效措施抑制管道腐蚀。水泥砂浆内衬是国内外应用最广泛的防腐内衬涂料。其可以利用水泥砂浆特有的碱性,使管道内表面形成钝化膜,并能利用抗渗隔离以及形成回路电阻的作用,有效地防止管道内壁腐蚀^[1]。但是由于有限的工艺水平、安装施工过程中的意外和长距离输水工程中复杂的水力及水质条件,防腐层完整性会遭到一定破坏,导致金属与管道内的腐蚀介质相接触,进而发生管道腐蚀。前置预氧化通过其强氧化作用抑制微生物的繁殖和代谢活性,从而控制原水输送过程中微生物的作用和硝化反应,预氧化过程会改变电化学腐蚀过程中电子转移途径和腐蚀产物的特性,进而影响整体腐蚀过程。金属管道腐蚀会造成诸多危害:一是腐蚀会导致管壁变薄变脆,容易发生漏损或爆裂,腐蚀管垢在管壁上生成后,管道的输水能力降低,阻力系数增大,管网运行成本整体提高^[2];二是腐蚀产物铁基颗粒会积累无机或有机物,导致铁基颗粒形态改变、毒性增强,最终危害人体健康^[3]。

因此,根据原水水质状况,分析原水输送管道中水泥砂浆内衬和预氧化过程对铁质管道的腐蚀行为,对于保障原水水质安全和管网运行安全具有重要意义。近年来发展起来的电化学分析方法为在线监测腐蚀和结垢形成提供了一种有效方法,相比于传统方法,其更加高效、方便、准确,有助于腐蚀机理的解释和理解。笔者以长距离输水管道作为研究对象,通过扫描电镜(SEM)、X射线衍射仪(XRD)、能谱仪(EDS)和电化学工作站等方法,研究长距离原水管道的腐蚀行为规律及其机理。

1 材料和方法

1.1 实验材料和装置

本实验共设计4组反应器,即G1、G2、G3、G4。其中G1材质为球墨铸铁,G2为球墨铸铁+1 mg/L次氯酸钠,G3为球墨铸铁覆盖水泥砂浆内衬,G4为球墨铸铁覆盖水泥砂浆内衬+1 mg/L次氯酸钠。球墨铸铁试片长为10 cm、宽为2 cm,准备试片过程中,

先用400#、800#、1 200#的水磨砂纸逐级打磨试片,通过浸泡丙酮溶液去除金属切割过程中的油分,再用无水乙醇脱水,擦干,最后用干净的纸张包住,置于干燥器中备用。电化学测试所用工作电极由与上述试片型号一致的球墨铸铁试片经过机械加工锻造得到,长为2 cm、宽为1 cm,用相同粒度的砂纸打磨为相近的光滑度,以最大限度地降低电极表面的缺陷。水泥砂浆配制参照《球墨铸铁管和管件 水泥砂浆内衬》(GB/T 17457—2019),采用PⅡ 42.5级普通硅酸盐水泥,按照普通硅酸盐水泥:标准砂:水的质量比为1:1.5:0.5,利用NJ-160A水泥搅拌机拌和。将配制好的水泥砂浆均匀地涂抹在铸铁片的正反两面,在25℃的环境中养护涂覆完的水泥砂浆试片,缓慢地蒸发砂浆中的水分以避免硬化不良。将制成的实验试片放入改进式生物膜环形反应器(BAR),如图1所示。将反应器顶部及底部设计为黑色有机玻璃盖,用黑色薄膜包裹筒身,以模拟长距离原水输送管道无光密闭的状态。通过调速电机控制旋转速度,使得水力停留时间为12 h。

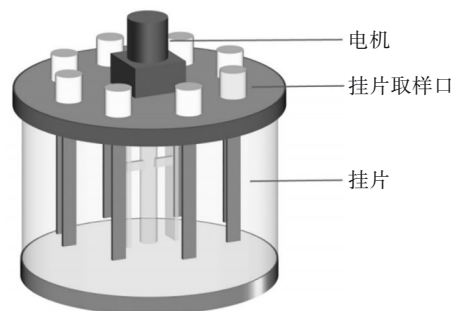


图1 改进式生物膜环形反应器示意

Fig.1 Schematic diagram of improved biofilm annular reactor

1.2 原水水质

原水采用自配原水,具体水质指标:硅酸盐为12~13.8 mg/L,总碱度(以CaCO₃计)为100~110 mg/L,总硬度(以CaCO₃计)为150~160 mg/L,pH为6~9,电导率为850~873 μS/cm,溶解性总固体(TDS)为410~437 mg/L,浊度为20~22 NTU,Cl⁻为110~115 mg/L,SO₄²⁻为150~155 mg/L,TP≤0.1 mg/L,NH₃-N≤0.5 mg/L。实验中采用次氯酸钠代替液氯作为预氧化剂,初始投加量为1 mg/L。

1.3 检测项目及方法

采用SEM对试片腐蚀垢层表面的结构进行分析。采用EDS进行元素成分分析。对腐蚀垢层进

行研磨后,采用XRD分析其晶体结构,扫描速度为 $2(^{\circ})/\text{min}$,扫描范围为 $10^{\circ}\sim 80^{\circ}$ 。

电化学测量仪器为德国Zennium电化学工作站,采用传统的三电极体系电解池,工作电极为金属腐蚀试片,参比电极为Ag-AgCl电极,辅助电极为铂电极。在极化曲线和电化学阻抗谱测试之前,对开路电位进行20 min的系统稳定性测试。极化曲线的扫描速度为 0.5 mV/s ,初始电位和终止电位分别为 -0.1 和 0.1 V (相对于开路电压)。电化学阻抗谱的测试频率在 $0.01\sim 100\,000\text{ Hz}$ 之间。最后,用Zview软件对电化学阻抗谱数据进行分析,并与相应的等效电路模型进行拟合。

2 结果与讨论

2.1 腐蚀形貌分析

G1、G2、G3、G4管道60 d内的腐蚀形貌见图2。

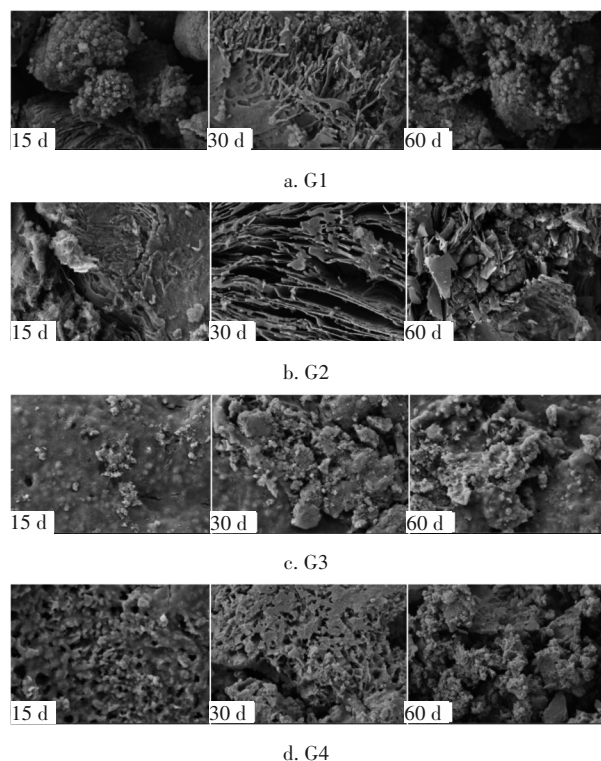


图2 G1、G2、G3、G4管道60 d内的腐蚀形貌

Fig.2 Corrosion morphology of G1, G2, G3 and G4 within 60 days

从图2(a)可以看出,无水泥内衬的球墨铸铁管道腐蚀产物形状多样,包括典型的球状腐蚀物(腐蚀结节)和鳞片状腐蚀物;随着运输时间的增加,腐蚀结节更加密集,腐蚀产物更加稳定^[4]。从图2(b)可以看出,由于次氯酸钠的氧化作用,在第15天时

出现絮状物质,第30天时开始出现较多的芦苇片状物质,可能为碳酸钙沉积物^[5]。从图2(c)可以看出,其腐蚀产物的形貌与无内衬球墨铸铁管的情况不同,第15天时在有内衬的球墨铸铁表面观察到一些孔洞、凹坑和小的球状腐蚀,表明腐蚀程度更小,水泥砂浆内衬对于管道具有保护作用,但是随着时间的推移,从第30天开始出现较大的结块。有研究表明,这是由于氯离子和硫酸盐阴离子与水泥砂浆衬里的水解产物发生反应,形成氯化钙或硫酸钙,而造成水泥砂浆内衬的破坏。这种反应可以使光滑的水泥内衬表面变成一个有孔和凹坑的粗糙表面。此外,水泥砂浆内衬的内部结构出现松动,会使耐腐蚀性降低^[6]。从图2(d)可以看出,相比于图2(c),出现点蚀的面积更大,结块更加明显,这是由于次氯酸钠可以接收铁底物中的电子,或在水中氧化亚铁离子为氧化铁和氢氧化物,从而增强腐蚀^[7]。不同组样品之间存在明显差异,说明水泥砂浆内衬和次氯酸钠对腐蚀产物产生了影响。

2.2 腐蚀产物组成和成分分析

为了研究腐蚀产物的元素组成,在实验进行至第60天时,分别对4组管道进行了腐蚀管垢元素组成分析,结果见表1。铸铁管内壁的腐蚀管垢主要由碳、氧、钙、铁等元素组成,相比于有水泥砂浆内衬管道(G3、G4),无水泥砂浆内衬管道(G1、G2)铁的含量高,而钙的含量则较低。除此之外,在腐蚀产物中还发现了铝、钾、氯、硫等元素,但含量较少。腐蚀管垢主要是由铁的各种氧化物组成的。

表1 腐蚀管垢的元素组成

Tab.1 Element composition of corrosion pipe scale

元素	G1	G2	G3	G4
C	18.29	14.27	22.03	20.46
O	42.61	33.36	44.42	44.92
Si	1.41	2.28	1.67	11.08
Ca	0.05	0.14	20.34	5.59
Fe	36.93	49.27	7.36	5.71
其他	0.71	0.68	4.18	12.24

为了探究预氧化对铁腐蚀产物组成成分的影响,在第30天和第60天对G1、G2管道进行了XRD分析。通过检测腐蚀产物,进一步解释了腐蚀的发生过程,在无氧化剂存在的情况下,水中溶解氧将零价铁氧化成亚铁离子,并进一步变成铁离子,形

成氧化铁和氢氧化铁产物,例如 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、针铁矿($\alpha\text{-FeOOH}$)、纤铁矿($\gamma\text{-FeOOH}$)和 Fe_2O_3 等^[8]。G1、G2管道第30天和第60天的XRD分析结果如图3所示。可以看出,在第30天和第60天的G1和G2管道中均可以观察到 $\alpha\text{-FeOOH}$ 和 $\gamma\text{-FeOOH}$ 。由于 $\alpha\text{-FeOOH}$ 的标准生成吉布斯自由能为 -485.1 kJ/mol ,低于 $\gamma\text{-FeOOH}$ 的 -471.0 kJ/mol ,这说明了 $\alpha\text{-FeOOH}$ 比 $\gamma\text{-FeOOH}$ 稳定,腐蚀过程中 $\gamma\text{-FeOOH}$ 自发向 $\alpha\text{-FeOOH}$ 转变^[7,9]。在第30天和第60天的G2管道中,均检测到了赤铁矿(Fe_2O_3),这是由于次氯酸钠的氧化作用使得 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 转化成了更加稳定的赤铁矿(Fe_2O_3)。在无氧化剂的情况下,满足反应式 $\text{Fe}(\text{OH})_3=\text{FeOOH}+\text{H}_2\text{O}$;在有氧化剂的情况下,满足反应式 $2\text{Fe}(\text{OH})_3=\text{Fe}_2\text{O}_3+3\text{H}_2\text{O}$ 。碳酸钙可以通过降低鳞片的孔隙率来降低铁的释放,使腐蚀产物更加稳定,降低了腐蚀速率。在第60天时,G1、G2管道中均出现了碳酸钙,说明在腐蚀后期碳酸钙对管道具有保护作用^[10]。

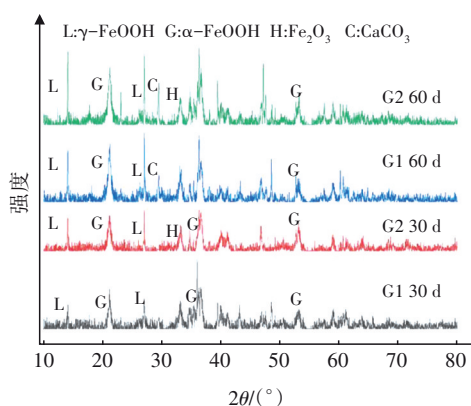


图3 G1、G2管道第30天和第60天的XRD分析结果

Fig.3 XRD analysis results of G1 and G2 pipelines on the 30th and 60th day

2.3 腐蚀的电化学分析

通过电化学测试可以得到4组管道60 d内的腐蚀电位和腐蚀速率,结果如图4所示。腐蚀电位是反映表面腐蚀趋势的重要因素,根据宋学锋等人的研究,腐蚀电位 $<-0.406\text{ V}$ 时存在严重的腐蚀风险,G1、G2腐蚀电位的范围为 $-0.69\sim-0.65\text{ V}$,此时有极大的腐蚀倾向^[11]。而有水泥砂浆内衬管道G3、G4的腐蚀电位则明显高于G1、G2,腐蚀倾向较弱,说明水泥砂浆内衬能有效阻止管道腐蚀。同时,添加次氯酸钠管道(G2、G4)的腐蚀电位总是略高于未添加次氯酸钠的管道(G1、G3),说明次氯酸钠显著

改变了电子转移途径,影响了腐蚀过程^[12]。

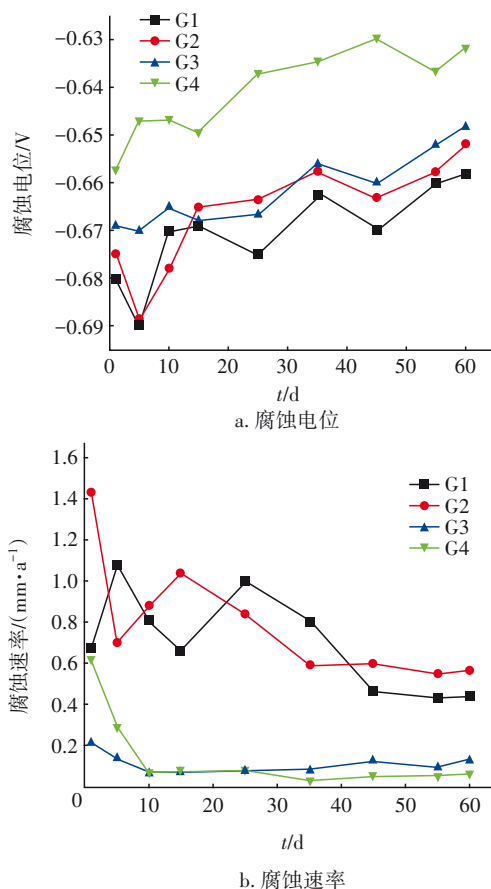


图4 G1、G2、G3、G4管道60 d内腐蚀电位和腐蚀速率的变化

Fig.4 Change of corrosion potential and corrosion rate of G1, G2, G3 and G4 within 60 days

从图4(b)可以看出,在腐蚀初期(0~10 d),无水泥砂浆内衬且添加氧化剂的管道(G2)腐蚀速率最大,而有水泥砂浆内衬、未添加氧化剂的管道(G3)腐蚀速率最小,表明水泥砂浆内衬对腐蚀具有抑制作用。同时也说明,添加氧化剂次氯酸钠会增加腐蚀速率。在腐蚀中期(10~30 d),由于没有水泥砂浆内衬的保护作用,管道G1、G2的腐蚀速率变化明显,而有水泥砂浆内衬G3、G4的腐蚀速率稳定在 0.1 mm/a 左右。在腐蚀末期(30~60 d),随着时间的推移,在G1、G2管道表面逐渐形成稳定的腐蚀产物,对未腐蚀的部分形成了一定的保护作用,腐蚀速率逐渐趋于稳定。

G1、G2、G3、G4第30天和第60天的电化学阻抗谱如图5所示。可知,第30天和第60天4组管道在高频区和低频区皆有一段容抗弧。高频区的容抗弧可能与腐蚀尺度电阻有关,低频区的容抗弧可能

与电子转移电阻有关^[13-14]。

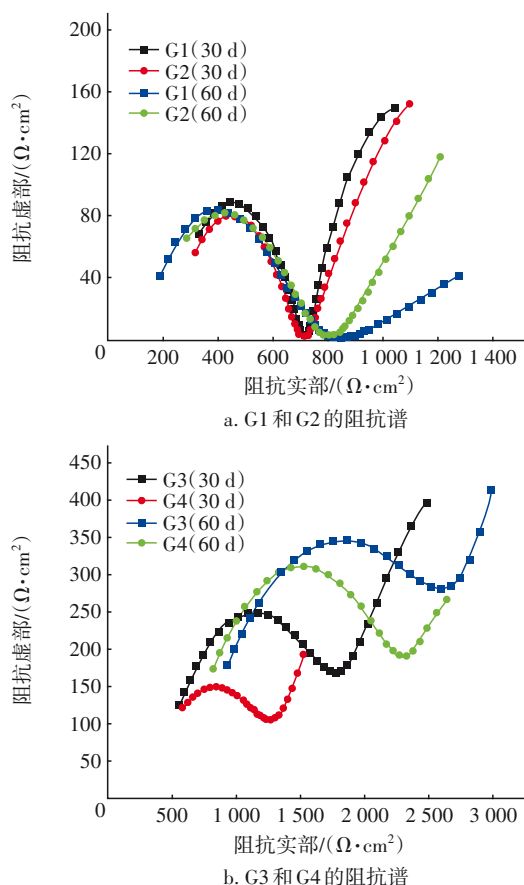


图5 G1、G2、G3、G4管道第30天和第60天的电化学阻抗谱

Fig.5 Electrochemical impedance spectrum of G1, G2, G3 and G4 pipelines on the 30th and 60th day

根据图5得到的等效电路如图6所示。拟合结

表2 G1、G2、G3、G4管道第30天和第60天的电化学阻抗谱参数

Tab.2 Electrochemical impedance spectrum parameters of G1, G2, G3 and G4 pipelines on the 30th and 60th day

项目	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$		$\text{CPE1}/(\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$		$R_f/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$		$\text{CPE2}/(\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$		$R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	
	30 d	60 d	30 d	60 d	30 d	60 d	30 d	60 d	30 d	60 d
G1	191.3	65.04	2.452 8E-6	2.925 5E-6	529.4	676.5	0.002 410 1	0.002 585	709.8	4.432E+9
G2	188.5	50.72	2.289 0E-6	2.524 6E-6	516.8	382.8	0.002 141 6	0.001 631	1 194	3.614E+9
G3	333.7	570.9	2.789 4E-5	3.218 2E-5	1 578	2 419	0.001 873 1	0.001 364	1 969	4.642E+13
G4	278.6	501.0	2.424 3E-5	3.766 4E-5	1 077	2 010	0.002 782 8	0.001 527	1 235	4.356E+13

3 结论

① 根据SEM和XRD结果,管道内衬和预氧化作用影响腐蚀形貌和腐蚀元素的组成。无水泥砂浆内衬管道腐蚀形貌更加多样,腐蚀程度严重;而预氧化作用既会强化腐蚀,又会使腐蚀产物转化成更加稳定的成分。

② 根据电化学极化曲线结果,有水泥砂浆内衬管道(G3、G4)的腐蚀电位在60 d内高于无水泥砂

浆内衬管道(G1、G2)的,根据电化学阻抗谱拟合情况,G3、G4管道的 R_f 高于G1、G2管道的 R_f ,说明水泥砂浆内衬对于长距离原水输送管道的腐蚀具有明显保护作用。

③ 相较于未添加次氯酸钠的管道(G1、G3),添加次氯酸钠管道(G2、G4)在60 d内的腐蚀电位较高,但 R_f 和 R_{ct} 值较小,说明氧化剂能显著改变电子转移途径,影响管道的腐蚀过程。

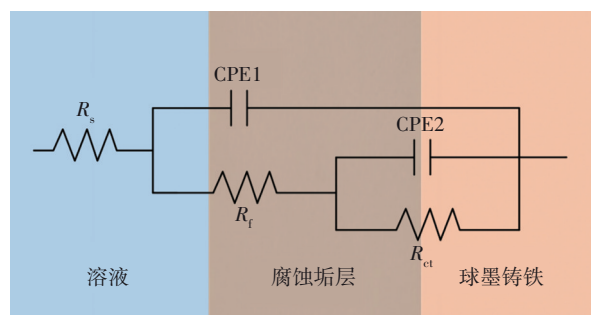


图6 G1、G2、G3、G4管道第30天和第60天的等效电路

Fig.6 Equivalent circuit of G1, G2, G3 and G4 pipelines on the 30th and 60th day

浆内衬管道(G1、G2)的,根据电化学阻抗谱拟合情况,G3、G4管道的 R_f 高于G1、G2管道的 R_f ,说明水泥砂浆内衬对于长距离原水输送管道的腐蚀具有明显保护作用。

③ 相较于未添加次氯酸钠的管道(G1、G3),添加次氯酸钠管道(G2、G4)在60 d内的腐蚀电位较高,但 R_f 和 R_{ct} 值较小,说明氧化剂能显著改变电子转移途径,影响管道的腐蚀过程。

参考文献:

- [1] 沈承金,陈锐,宋宏建,等. 给水管道的内腐蚀安全性评价[J]. 供水技术, 2013, 7(6): 42-45.
SHEN Chengjin, CHEN Rui, SONG Hongjian, *et al.* Safety evaluation of leachate of cement mortar lining in water supply pipeline[J]. Water Technology, 2013, 7(6): 42-45(in Chinese).
- [2] 郭浩,田一梅,张海亚,等. 铁质金属供水管道的内腐蚀研究进展[J]. 中国给水排水, 2020, 36(12): 70-75.
GUO Hao, TIAN Yimei, ZHANG Haiya, *et al.* Research progress on internal corrosion of iron-metal pipes of water distribution systems[J]. China Water & Wastewater, 2020, 36(12): 70-75(in Chinese).
- [3] QIN X Y, ZHUANG Y, MA J, *et al.* Enhanced toxicity effects of iron particles together with PFOA in drinking water [J]. Environmental Pollution, 2022, 311: 119919.
- [4] YANG F, SHI B Y, GU J N, *et al.* Morphological and physicochemical characteristics of iron corrosion scales formed under different water source histories in a drinking water distribution system[J]. Water Research, 2012, 46(16): 5423-5433.
- [5] RAKITIN A R, KICHIGIN V I. Electrochemical study of calcium carbonate deposition on iron. Effect of the anion [J]. Electrochimica Acta, 2009, 54(9): 2647-2654.
- [6] ZHANG H Y, LIU D B, ZHAO L T, *et al.* Corrosion mechanisms of ductile iron pipes in water distribution system: impacts of ionic strength and cement mortar lining coverage[J]. Desalination and Water Treatment, 2020, 197: 237-248.
- [7] ZHANG H Y, ZHAO L T, LIU D B, *et al.* Early period corrosion and scaling characteristics of ductile iron pipe for ground water supply with sodium hypochlorite disinfection[J]. Water Research, 2020, 176: 115742.
- [8] ZHANG H Y, LIU D B, ZHAO L T, *et al.* Review on corrosion and corrosion scale formation upon unlined cast iron pipes in drinking water distribution systems [J]. Journal of Environmental Sciences, 2022, 117: 173-189.
- [9] TANG Z J, HONG S, XIAO W Z, *et al.* Characteristics of iron corrosion scales established under blending of ground, surface, and saline waters and their impacts on iron release in the pipe distribution system [J]. Corrosion Science, 2006, 48(2): 322-342.
- [10] WANG H B, HU C, HU X X, *et al.* Effects of disinfectant and biofilm on the corrosion of cast iron pipes in a reclaimed water distribution system[J]. Water Research, 2012, 46(4): 1070-1078.
- [11] 宋学锋,魏俊发,何廷树,等. 表层处理砂浆中预埋钢筋的腐蚀行为[J]. 硅酸盐学报, 2009, 37(4): 637-641.
SONG Xuefeng, WEI Junfa, HE Tingshu, *et al.* Corrosion behavior of steel reinforcement embedded in cement mortar with surface treatment[J]. Journal of the Chinese Silicate Society, 2009, 37(4): 637-641(in Chinese).
- [12] ZHANG H Y, TIAN Y M, GUO H, *et al.* Electrochemical corrosion of cast iron pipes in reclaimed water containing disinfectant [J]. International Journal of Electrochemical Science, 2018, 13(9): 9069-9084.
- [13] KONG D C, DONG C F, NI X Q, *et al.* Long-term polarisation and immersion for copper corrosion in high-level nuclear waste environment [J]. Materials and Corrosion, 2017, 68(10): 1070-1079.
- [14] 郭浩. 供水管道电化学腐蚀机理研究[D]. 天津: 天津大学, 2016.
GUO Hao. Research on Electrochemical Corrosion Mechanism of Water Supply Pipes[D]. Tianjin: Tianjin University, 2016(in Chinese).

作者简介:郭雅彬(1998-),女,山西运城人,硕士研究生,主要研究方向为原水管道电化学腐蚀。

E-mail:893124413@qq.com

收稿日期:2022-11-14

修回日期:2022-12-06

(编辑:任莹莹)