

注射用水系统中在线红锈监测系统的质量控制

孙永劫，张超

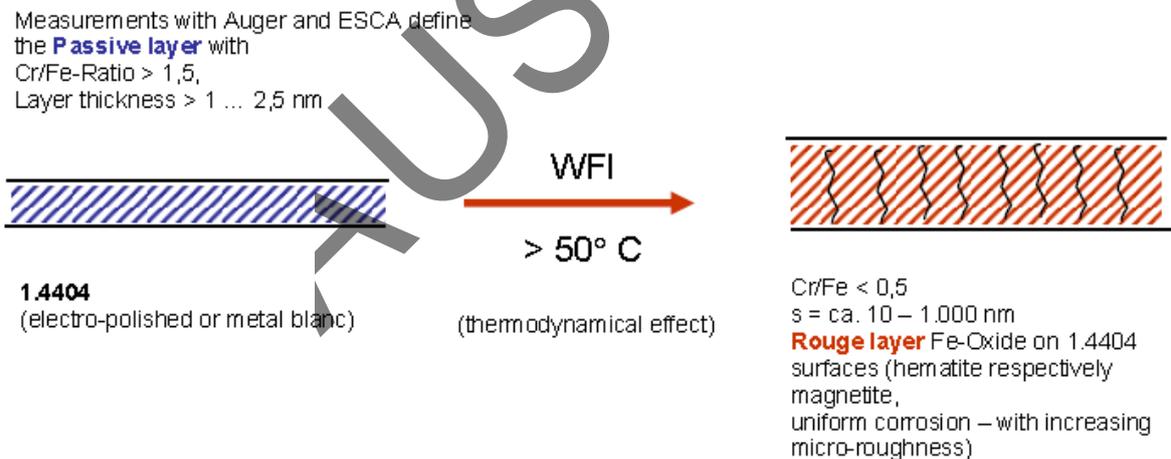
背景

近年来，注射用水系统产生的红锈现象已经被重视，通常该系统由 316L 不锈钢及同等级奥氏体不锈钢制的管件组成，红锈生成后，这些重金属氧化物（氧化铁）颗粒在注射用水系统中形成及扩散进而导致对注射用水质产生的污染，这种现象却是上述几种在线监测设备不能检测到的。通过实验可知，电导测试也不能检测到红锈的生成与红锈颗粒的迁移。

现今唯一可以识别红锈现象方法是目视检查。通过目视检查，可发现局部的附着在管壁上的红锈膜或者在隔膜阀垫片上的红锈沉积。然而，目视检查的前提是需要将系统停运并拆除相应管件，综合时间、效率等因素，这种检测方法难以令人满意。

红锈的监测理念

红锈的形成很大程度改变了初始不锈钢管壁钝化膜的结构，具有渗透性和腐蚀性的氧化铁次生层附着在了不可渗透的稳定的氧化铬钝化保护层上。



此图形象说明了红锈生成后管壁表面的变化，经过电刨的不锈钢管壁表面，保留有富铬保护层，厚度 2.5nm，铬铁比大于 1.5，应用在注射用水中，铬铁比降至小于 0.5，红锈层附着在原有被破坏的富铬层上，厚度达 10-1000nm！

通过 ESCA 光电子能谱和俄歇电子能谱对红锈次生层进行分析，该层主要由极难溶于水的二价铁和三价铁的氧化物颗粒构成，此外，在该次生层中还发现了一定量的铬、镍和钼元素。

根据目前为止的研究，红锈次生层颗粒粒径分布在 0.01 至 5 μm 之间，因此是可视的。通过过滤器或精密测量如激光粒子计数器可对这些颗粒进行定性及定量分析。一般这些颗粒在注

射用水中的含量为 30-60 毫克每升。尽管这些数据远在美国药典（USP）中规定的污染指数下限，但是对这些数据的监测依然非常重要。

洁净流体系统红锈质量控制措施

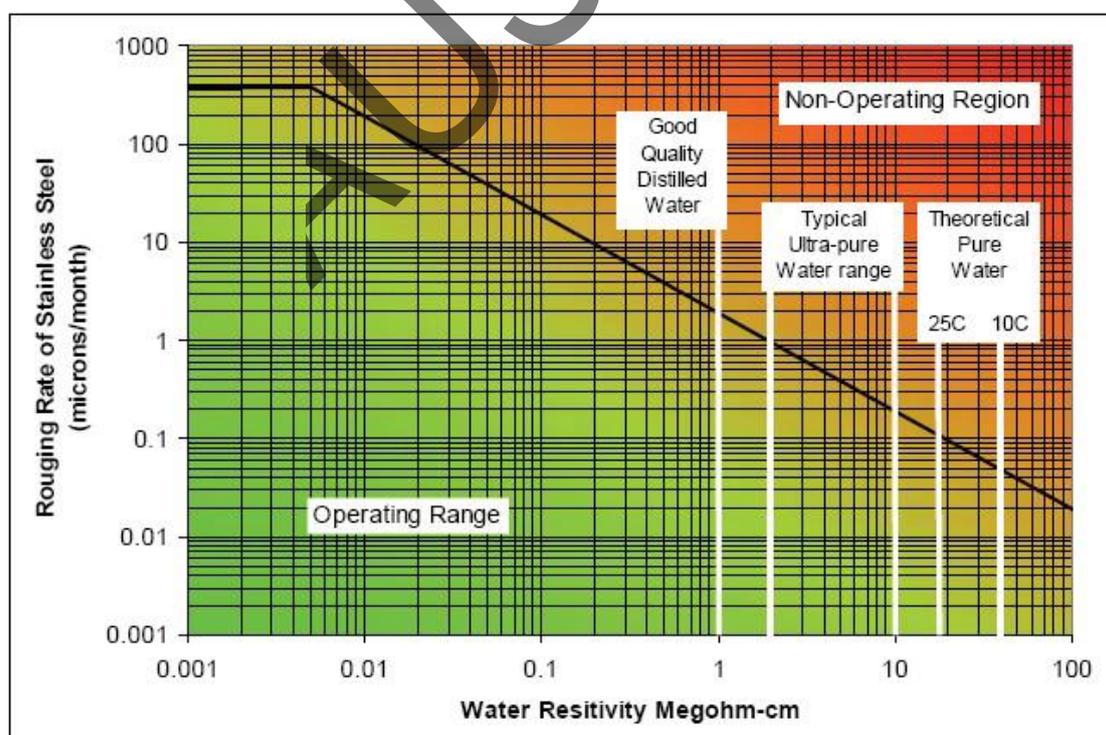
在意识到红锈确实在系统中出现时，可假设该系统（新建/改造/大修后）初始具有完美的富铬钝化膜和流体介质接触。

随着时间推移，这个理想的初始钝化膜的化学动态平衡被逐渐瓦解，保护层慢慢被破坏，并滋生出氧化铁次生层。

这个进程常伴随一系列管壁内表性能的改变：

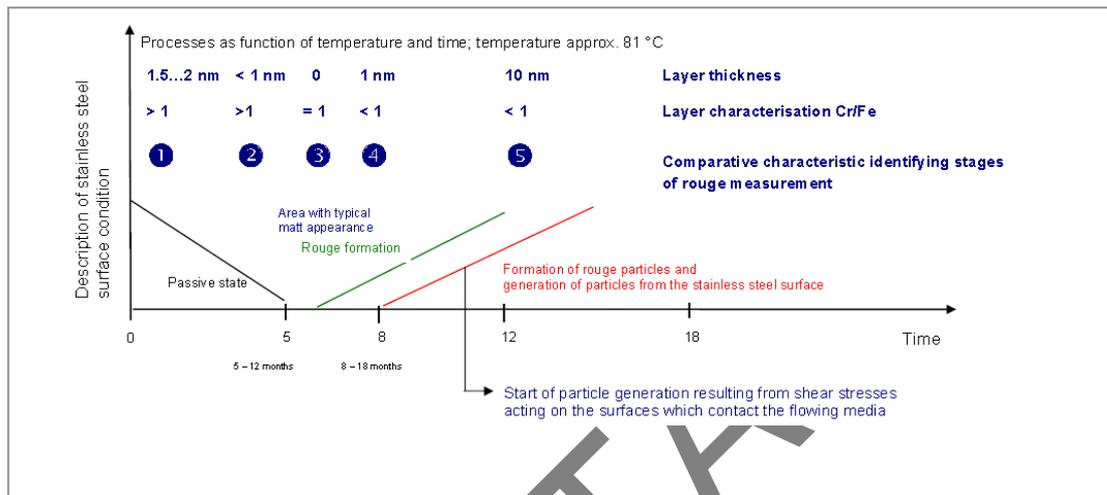
- 表面颜色由无色透明变为红棕色
- 管壁电导与电阻发生质变和量变
- 表面形态发生改变
- 表面微观形貌发生改变
- 表面光学反射特性发生变化
- 抗腐蚀性衰减
- 局部电势发生改变

鉴于主要由温度影响的红锈形成机制可被理解为：缓慢的富铬钝化层的瓦解，氧化铁次生层的生成并最终形成红锈颗粒全面腐蚀层，我们可假设红锈颗粒（危害性极大）的生成及迁移是以氧化铁次生层的生成为前提的。因此，能够及时准确显示其全程形成机制的检测设备帮助在最佳时机制定应对策略的角度来讲是非常有价值的。



由下图看出，不锈钢钝化膜初始厚度为 1.5-2nm，铬铁比大于 1；

随着时间推移，富铬层厚度变薄，运行时间大约为 5 个月时，逐渐小于 1nm，铬铁比略有下降，但仍大于 1（实际发生周期为 5-12 个月）；
 大约运行至 6 个月时，不锈钢表面铬氧化成分膜基本消失，形成独立氧化铬与氧化铁成分，铁氧化物次生层开始形成，铬铁比此时为 1；
 至 8 个月，次生层厚度达到 1nm，随着氧化铁的积累，加之管壁表面与流体之间的接切应力，开始有可见的宏观氧化铁颗粒出现，铬铁比小于 1,;（实际发生周期为 8-18 个月）
 运行至 12 个月，红锈颗粒已有一定量的分布并发生迁移，红锈次生层厚度达到 10nm，铬铁比小于 1。



总结

上述红锈形成及迁移进程图是通过粒子计数及过滤技术实现的，然而粒子计数器只能提供有关粒子数量的数据信息，不能提供关于粒子种类、性质及组分的信息；残余过滤技术可在区分颗粒种类（如氧化铁粒子与硅元素粒子）方面提供帮助。

借助上述各种监测方法，使精确检测红锈形成、判定红锈颗粒形成时间以及及时作出有效应对策略成为可能。因此，我们认为红锈监测系统理应被纳入注射用水系统必备检测单元的行列中，为红锈的生成提供实时监测，确认系统除锈周期，以避免发生因注射用水水质污染产生的质量问题。