

水质对臭氧缓蚀作用的影响研究

王业耀¹, 王占生²

(1. 中国环境科学研究院, 北京 100012; 2. 清华大学环境科学与工程系, 北京 100084)

[摘要] 系统地研究了硬度、碱度、pH值、温度、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 COD_{Cr} 、悬浮物和TDS(总溶解固体)对臭氧缓蚀作用的影响。结果表明, 臭氧具有良好的缓蚀作用, 其缓蚀作用与水质密切相关; 硬度对臭氧的缓蚀作用影响较大, 在硬度为200~300 mg/L时, 臭氧对碳钢表现出良好的缓蚀作用; 温度、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、悬浮物和TDS浓度升高将造成缓蚀率下降。

[关键词] 水质指标; 臭氧; 缓蚀作用

[中图分类号] TG174.42 [文献标识码] A [文章编号] 1005-829X(2002)08-0010-04

Study on the affect of water quality on the corrosion inhibition of aqueous ozone

WANG Ye-yao¹, WANG Zhan-sheng²

(1. Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China;

2. Dept. of Environmental Sci. and Eng., Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The affect of water quality on corrosion inhibition of aqueous ozone has been investigated systematically. The water quality indexes investigated includes hardness, alkalinity, pH, temperature, Cl^- , SO_4^{2-} , COD_{Cr} , SS and TDS. The experiments show that good corrosion inhibition can be achieved and the water quality has great effect on corrosion inhibition ratio in aqueous ozone. The affect of hardness is much greater and aqueous ozone shows much better effect on corrosion inhibition while the hardness is 200~300 mg/L. The ratio of corrosion inhibition decreases while the temperature of the solution goes up and/or the concentrations of SS, SO_4^{2-} , Cl^- and TDS increase.

Key words: water quality index; ozone; corrosion inhibition

自从1970年美国学者Ogden报道了臭氧处理循环冷却水的主要优缺点以来, 人们对臭氧处理循环冷却水开展了大量的研究, 已取得一定成果^[1-5]。但是由于臭氧处理循环冷却水的影响因素很多, 目前还没有全面系统地研究臭氧缓蚀作用影响因素的报道。在臭氧处理循环冷却水的众多影响因素中, 水质指标对臭氧的缓蚀性能影响较大。在循环冷却水系统中, 由于补充水的不同, 必然导致系统中循环水的水质有一定差异。笔者针对循环冷却水的水质特点, 系统地研究了水质指标对臭氧缓蚀作用的影响。

1 试验方法

本研究采用旋转挂片失重法测定金属的腐蚀速率。旋转挂片腐蚀试验法是在试验室给定条件下, 用旋转挂片评定水腐蚀性的试验方法。

研究过程中, 所采用的水为自来水, 水质指标见表1。试验中所要求的水质指标的变化, 通过在自

来水中加入相应药剂实现。文中所采用的金属挂片如无特别说明均为20#碳钢。

表1 自来水水质

Ca^{2+} *	总硬度*	总碱度*	悬浮固体	电导率	pH
89.42 ~ 107.55	137.33 ~ 165.34	130.40 ~ 147.41	未检出 ~ 5.2	290 ~ 320	8.07 ~ 8.45
TDS	Cl^-	SO_4^{2-}	COD_{Cr}	TOC	K^+
180 ~ 200	10.52 ~ 16.07	14.61 ~ 16.57	1.84 ~ 6.96	4.19 ~ 6.45	2.0 ~ 2.2

注: *以 CaCO_3 计; 表中除pH值、电导率($\mu\text{S}/\text{cm}$)外, 其他单位均为mg/L。

1.1 仪器

RCC-1型旋转挂片腐蚀试验仪。

1.2 试验步骤

(1) 按照试验方案, 准备好试验用水和药剂, 并且调节好臭氧发生器。

(2) 在试验用水中加入所要求的药剂, 再用容量瓶量取2000 mL试验用水于2 L烧杯中, 并平稳

地放置于恒温水浴中。

(3) 在需要加入臭氧的烧杯中, 放置一个多孔分布板, 以便引入臭氧气体并用流量计控制流量, 使水中剩余臭氧达到所要求的浓度。除特别说明外, 应避免臭氧和空气的混合气体与金属试片进行直接接触。

(4) 温度达到要求后, 调节臭氧流量以便使臭氧控制在所需的浓度范围内。用塑料螺钉将经过清洗并已称重的金属挂片固定于挂片器上, 并放入试验用水中, 把挂片器轴与电机轴相连, 并记录时间。

(5) 启动电机, 调节至所需的转速。

(6) 试验开始后, 试验用水将被蒸发, 用去离子水补充, 使液位保持在开始时体积, 直至试验结束。

(7) 将金属挂片取出, 经过清洗、干燥后, 称重精确到 0.1 mg。

2 试验结果与讨论

2.1 硬度和碱度对碳钢腐蚀速率的影响

在循环冷却水系统中, 硬度和碱度是两个特别重要的水质指标, 它们反映了水质的腐蚀性能。为综合评估硬度和碱度对臭氧腐蚀速率的影响, 采用不同硬度和碱度的水进行试验, 研究了不同碱度和硬度条件下, 臭氧对金属的腐蚀速率, 结果见表 2。

表 2 硬度和碱度对腐蚀速率的影响

硬度	碱度	试验条件	腐蚀速率/(mm·a ⁻¹)
500	400	空气曝气	0.26
500	400	0.1 mg/L O ₃	0.16
500	400	0.5 mg/L O ₃	0.15
400	300	空气曝气	0.32
400	300	0.1 mg/L O ₃	0.21
300	200	空气曝气	0.46
300	200	0.1 mg/L O ₃	0.31
200	200	0.1 mg/L O ₃	0.33
200	100	空气曝气	0.57
200	100	0.1 mg/L O ₃	0.49
100	100	空气曝气	0.67
100	100	0.1 mg/L O ₃	0.60

注: 试验条件为温度 30 ℃; 转速 86 r/min; 臭氧质量浓度 0.05 ~ 0.1 mg/L; 用 NaHCO₃、Ca(NO₃)₂ 来调节含盐量, 其质量比为 1:1; 硬度和碱度以 CaCO₃ 计, mg/L; 试验时间为 72 h。

由表 2 可以看出, 硬度大于 300 ~ 400 mg/L 的水中, 金属的腐蚀性较低, 臭氧化水中金属材料的腐蚀速率比未加臭氧的水中金属材料的腐蚀速率小。此时, 由于水的硬度较大, 导致金属表面形成一层沉淀膜, 对金属起到了保护作用, 一般能达到工业腐蚀速率标准。在硬度为 200 ~ 300 mg/L 时, 水的腐蚀性属于中等水平, 臭氧对金属材料表现出较好的缓蚀作用, 与未加臭氧的系统相比, 其缓蚀率为 30%

左右。但是, 系统中金属材料的腐蚀速率仍高于一般工业要求。在水的硬度小于 200 mg/L 时, 臭氧系统的缓蚀率不太明显, 此时, 系统中的腐蚀速率远大于一般工业要求。由此可见, 在臭氧处理系统中, 硬度对臭氧缓蚀作用影响较大, 可以通过控制循环水中的硬度来控制金属的腐蚀速率。

2.2 pH 值对碳钢腐蚀速率的影响

水的 pH 值降低, 则阴极去极化作用加强, 使水的腐蚀性增加, 过去人们为了克服系统中的结垢问题, 一般将水的 pH 调至酸性范围, 同时采用缓蚀剂, 以解决水的腐蚀性。而在臭氧处理系统中, 一般不进行 pH 调节。

利用 NaOH 或 H₂SO₄ 调节自来水的 pH 值, 然后进行蒸发浓缩, 浓缩倍数为 2, 冷却后, 测定其 pH 值并进行挂片试验, 试验结果见表 3。

表 3 补充水的 pH 对碳钢腐蚀速率的影响

补充水的 pH 值	8.14					
调节后的 pH 值	6.50	6.90	7.45	8.14	8.50	9.03
浓缩后的 pH 值	8.51	8.51	8.54	8.54	8.57	8.63
腐蚀速率/(mm·a ⁻¹)	0.33	0.33	0.34	0.35	0.34	0.35

注: 试验条件为温度 30 ℃; 转速 86 r/min; 试验时间 72 h; 臭氧质量浓度 0.05 ~ 0.1 mg/L。

在臭氧处理系统中, 一般采用天然水为补充水, 天然水在臭氧氧化过程中, pH 值一般略有降低。但是, 在系统的运行过程中, 由于蒸发浓缩作用, 使水中的 HCO₃⁻ + CO₃²⁻ 浓度成倍增加, 所增加的值远远大于由于臭氧氧化造成的 pH 降低的值, 因此, 只要补充水的 pH 大于 6.5, 系统就不会受影响。

2.3 温度对碳钢腐蚀速率的影响

在相同剩余臭氧浓度、不同温度条件下, 碳钢的腐蚀速率见表 4。

表 4 温度对碳钢腐蚀速率的影响

温度/℃	30	40	50	60
腐蚀速率/(mm·a ⁻¹)	0.32	0.44	0.52	0.64

注: 试验条件为温度 30 ℃; 转速 86 r/min; 试验时间 72 h; 臭氧质量浓度 0.05 ~ 0.1 mg/L, 60 ℃ 时, 臭氧加入量为 2 ~ 3 mg/(L·h)。

由表 4 可见, 随着温度的升高, 金属的腐蚀速率加快。因为温度升高时, 臭氧分解速率加快, 水中剩余臭氧浓度降低, 使臭氧的缓蚀能力下降, 同时, 氧气阴极腐蚀作用随着温度升高而加快, 导致腐蚀速率增加。

2.4 氯离子对碳钢腐蚀速率的影响

在臭氧化水中,氯离子对金属腐蚀速率影响试验结果见表5。

表5 Cl^- 对碳钢腐蚀速率的影响

项目	数据			
Cl^- 质量浓度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	30	40	50	60
腐蚀速率/($\text{mm} \cdot \text{a}^{-1}$)	0.34	0.44	0.52	0.64

注:试验条件为温度30℃;转速86 r/min;试验时间72 h;臭氧质量浓度0.05~0.1 mg/L;用NaCl调节 Cl^- 浓度。

由表5可见,对于20#碳钢来说,氯离子浓度增加,将导致腐蚀速率加快。因为氯离子具有较高的离子极化度,很容易产生离子极化,极化后的氯离子具有较高的极性和穿透能力。高极性的氯离子很容易被金属表面吸附,从而强烈地推动金属表面的电子交换反应,加速电极反应过程,导致腐蚀作用加强。

2.5 SO_4^{2-} 对碳钢腐蚀速率的影响

在冷却水中, SO_4^{2-} 的浓度也较高。由于其离子极化度较低,一般情况下,可以认为 SO_4^{2-} 无危害,不作为控制指标。因此,在冷却水处理中,如需要调节pH值,一般采用硫酸来调节。然而, SO_4^{2-} 对循环水也有一定的影响,主要表现: SO_4^{2-} 含量增加,水的电导率升高; SO_4^{2-} 浓度过高,有可能引起硫酸钙沉淀; SO_4^{2-} 是硫酸盐还原菌的营养源。因此,在循环冷却水处理中,也应该考虑水中 SO_4^{2-} 浓度。在相同臭氧浓度条件下, SO_4^{2-} 对腐蚀速率的影响见表6。

表6 SO_4^{2-} 对碳钢腐蚀速率的影响

项目	数据				
SO_4^{2-} 质量浓度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	100	500	1 000	1 500	2 000
腐蚀速率/($\text{mm} \cdot \text{a}^{-1}$)	0.34	0.44	0.52	0.78	0.82

注:试验条件为温度30℃;转速86 r/min;试验时间72 h;臭氧质量浓度0.05~0.1 mg/L;用 Na_2SO_4 调节 SO_4^{2-} 浓度。

由表6可见, SO_4^{2-} 浓度增加,腐蚀速率增加。因为当 SO_4^{2-} 浓度增加时,水中总离子浓度增加,电导率增加,使去极化作用加强,使腐蚀速率增加。

2.6 COD_{Cr} 对碳钢腐蚀速率的影响

COD_{Cr} 浓度增加,表示水中有机物浓度增加。有机物浓度增加,臭氧的分解速率加快,导致臭氧的消耗量增加,从而使处理成本增加。因此,对于臭氧处理循环水系统,补充水的 COD_{Cr} 值越低越好,这样,系统中臭氧的耗量将降低。

采用葡萄糖调节自来水的 COD_{Cr} 值,测定其对20#碳钢的腐蚀速率,见表7。

表7 COD_{Cr} 对碳钢腐蚀速率的影响

项目	数据			
COD_{Cr} 质量浓度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	10	20	30	40
腐蚀速率/($\text{mm} \cdot \text{a}^{-1}$)	0.35	0.32	0.37	0.36

注:试验条件为温度30℃;转速86 r/min;试验时间72 h;臭氧质量浓度0.05~0.1 mg/L;用葡萄糖调节 COD_{Cr} 。

由表7可见,当臭氧浓度相同时,金属的腐蚀速率几乎不受 COD_{Cr} 影响。但是,要维持相同的剩余臭氧浓度,需投加的臭氧量将增加,从而使处理成本增加。同时, COD_{Cr} 增加,也使循环水中容易滋生微生物,使系统中的微生物较难控制。

2.7 悬浮固体对碳钢腐蚀速率的影响

在循环冷却系统中,由于空气中的尘土和砂粒会通过冷却塔进入循环冷却水中,伴随冷却水的浓缩作用,将会使水中的悬浮固体浓度增加。悬浮固体在低流速处,可能沉积下来,形成疏松多孔的沉积物。这些沉积物所覆盖的金属将与周围的金属形成浓差电池,造成局部腐蚀。悬浮物浓度减少,将相应地减少局部腐蚀。不同悬浮物浓度条件下金属的腐蚀速率见表8。

表8 悬浮固体对碳钢腐蚀速率的影响

项目	数据			
悬浮固体质量浓度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	10	40	60	100
腐蚀速率/($\text{mm} \cdot \text{a}^{-1}$)	0.39	0.51	0.92	1.31

注:试验条件为温度30℃;转速86 r/min;试验时间72 h;臭氧质量浓度0.05~0.1 mg/L;用高岭石调节悬浮固体浓度。

由表8可见,当悬浮物浓度增加时,金属腐蚀速率增加。因为悬浮物沉积在金属表面上,引起局部腐蚀,导致腐蚀速率增加。悬浮物浓度越大,腐蚀速率越大。实际运行中,补充水中的悬浮物浓度越低越好。

2.8 TDS浓度对碳钢腐蚀速率的影响

在相同臭氧浓度,不同的TDS条件下,臭氧对20#碳钢的腐蚀速率见表9。

表9 TDS对碳钢腐蚀速率的影响

项目	数据			
TDS/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	500	1 000	2 000	3 000
腐蚀速率/($\text{mm} \cdot \text{a}^{-1}$)	0.50	0.73	0.77	0.96

注:试验条件为温度30℃;转速86 r/min;试验时间72 h;臭氧质量浓度0.05~0.1 mg/L;用NaCl、 NaNO_3 、 Na_2SO_4 调节TDS,其质量比为1:1:1。

由表9可见,当TDS增加时,金属的腐蚀速率增加。因为TDS增加,导致水的电导率增加,从而

加速去极化作用,造成腐蚀速率增加。

2.9 水质指标对碳钢腐蚀速率的综合影响

为了综合研究水质指标对腐蚀作用的影响,先对自来水进行了浓缩试验,浓缩至 6.78 倍(以 K^+ 计)后,再分别用自来水和浓缩水进行腐蚀试验。自来水和浓缩后水的水质指标见表 10。

表 10 自来水和浓缩后试验水的水质指标 mg/L

项目	自来水	浓缩水
总硬度*	147.02	375.49
总碱度*	126.41	249.46
Ca^{2+} 硬度*	97.93	97.39
COD _{Cr}	1.97	10.47
Cl^-	11.58	60.22
TDS	150.43	457.20
油	0.06	0.14
悬浮固体	未检出	2.5

注:※表示以 $CaCO_3$ 计。

水质分析发现,钙、镁的浓缩倍数小于非沉淀离子 K^+ 、 Cl^- 的浓缩倍数,这表明浓缩作用后,冷却水中出现沉淀并且水质处于过饱和状态。

在腐蚀试验中,研究了臭氧对腐蚀速率的影响,试验结果见表 11。

表 11 不同水质条件下 20# 碳钢的腐蚀试验结果

试验水质	自来水	浓缩水 + 0.05 mg/L O_3	浓缩水 + 空气曝气
腐蚀速率 / ($mm \cdot a^{-1}$)	0.52	0.23	0.36
缓蚀率/%	-	54.9	30.1

注:试验条件为温度 30 °C; 转速 86 r/min; 试验时间 72 h。

表 11 表明,臭氧具有较好的缓蚀作用,臭氧的缓蚀作用与水质有关。当水处于结垢状态时,金属表面形成碳酸钙垢,这层垢对金属起到一定的保护

作用。试验表明,自来水浓缩后,缓蚀率达 30.1%,投加臭氧后,由于能形成一层由金属氧化物和碳酸钙组成的混合保护膜,因此,缓蚀率升高。

3 结语

在循环冷却水水质条件下,臭氧具有较好的缓蚀作用。臭氧的缓蚀作用与水质有关,硬度对臭氧的缓蚀作用影响较大,当硬度为 200~300 mg/L 时,臭氧对金属材料表现出极好的缓蚀作用;温度升高,腐蚀速率升高; Cl^- 、 SO_4^{2-} 、悬浮物、TDS 浓度升高将造成缓蚀率下降。当循环水处于微结垢状态时,投加臭氧后,由于能形成一层由金属氧化物和碳酸钙组成的混合保护膜,因此,缓蚀率将升高。

[参考文献]

- [1] 王业耀,等. 臭氧处理循环冷却水的应用与研究[J]. 现代化工, 1995,15(8):9.
- [2] 王业耀,等. 臭氧处理循环冷却水的研究[J]. 给水排水,1996, 22(2):28.
- [3] Baldwin L V, et al. The investigation application of ozone for cooling water treatment[C]. IWC-1985-36.
- [4] Richard J S, et al. A comprehensive investigation on application of ozone in cooling water systems - correlation of bench-top, pilot scale and field application data [J]. Ozone Science and Engineering, 1993,15:47.
- [5] Pryor A, et al. Economics and performance of cooling tower ozonation: six cases histories[C]. IWC-1990-15.

[作者简介] 王业耀(1965—),1995年毕业于清华大学环境工程系,博士,副研究员。电话:010-84915176, E-mail: yeyaowang@yahoo.com.

[收稿日期] 2002-02-21

国际水会议 (IWC) 论文摘要

如何将悬浮固体控制在离子交换树脂 (IER) 压实床系统内——KAI-UWE HOEHN, 等. IWC-2000-42

近 10 年来,欧美许多国家和地区在其脱盐装置中出现了使用逆流压实床系统。但人们担心这种系统对悬浮固体的控制敏感,特别是对颗粒的过滤能力不高。本文旨在回答这种系统周期性出现的上述敏感性问题,以及在过量的悬浮固体过滤条件下如何保持系统的高可靠性和高性能问题。

蒸汽冷凝液的生物预处理——P. TEMPLE BALLARD, 等. IWC-2000-44

电厂的水处理对于开发者十分关键,特别是在水源短缺的情况下。本文介绍了得克萨斯东南沿海的一套热电联合装

置通过革新的工艺满足了这种挑战。返回的凝结液在进行普通的物理-化学法处理之前进行生物曝气过滤处理,生成高质量的锅炉给水,用于发生蒸汽和发电。

为去除弱离子化杂质的 EDI 的运行——JOHN H. BARBER, GLENN TOWN, 等. IWC-2000-46

举例说明了 EDI (电去离子) 在用于脱盐和去除弱离子化杂质中运行参数的影响,弱离子化杂质的去除对于电厂和半导体生产用超纯水是非常重要的。讨论了流速、电流和给水组成等 EDI 工艺参数的作用和相互关系,并通过称之为 E 因子的参数予以定量。

(以上由纪永亮供稿)