

臭氧对中温循环冷却水系统的缓蚀性能研究^{*}

于玲红 贾翠芹 李卫平 敬双怡

(内蒙古科技大学 能源与环境学院,内蒙古 包头 014010)

摘要: 循环冷却水系统中普遍存在结垢腐蚀现象,目前常用的解决方法是在系统中加入缓蚀阻垢药剂,臭氧(O_3)对循环水冷却系统同时具备阻垢、缓蚀、杀菌等多重功能。采用臭氧处理中温循环冷却水,研究在不同臭氧投加量时系统的腐蚀情况,确定最佳投加量。结果表明:当臭氧投加量为 4.5 mg/L 时,20 碳钢和铸铁的缓蚀能力最佳。20 碳钢腐蚀率最低为 0.228 mm/a,比空白对照组降低了 75%;铸铁的最低腐蚀率为 0.282 mm/a,比空白对照组降低了 61.5%。当臭氧投加量为 9.0 mg/L 时,镀锌试片的腐蚀率在 0.206 ~ 0.275 mm/a,比空白对照组降低了 38.2% 左右,缓蚀效果较为明显。

关键词: 臭氧; 缓蚀; 阻垢; 最佳投加量

DOI: 10.13205/j.hjgc.201505009

CORROSION BEHAVIORS OF OZONE IN WARM-WATER CIRCULATION SYSTEM

Yu Linghong Jia Cuiqin Li Weiping Jing Shuangyi

(School of Energy and Environment, University of Science and Technology Inner Mongolia, Baotou 014010, China)

Abstract: The scaling and corrosion is a common phenomenon in the circulating cooling water system. The method to solve the issue is to add the scaling and corrosion inhibitor. Ozone (O_3) processing method can achieve corrosion and scale inhibitor, disinfection and other multi-function. The paper discussed ozone processing used in warm-water circulation system, and studied the scale and corrosion situation under different quantity of ozone to determine the optimal dosing quantity. The result showed that: When ozone optimum dosage was 4.5 mg/L, 20 carbon steel and cast iron had the best corrosion ability. The lowest corrosion rate of 20 carbon steel was 0.228 mm/a, reducing 75% compared with the blank test; the cast iron was 0.282 mm/a, reducing 61.5% compared with the blank control group. When ozone dosing quantity was 9.0 mg/L, the corrosion rate of galvanized was 0.206 to 0.275 mm/a, going down of 38.2% compared with the blank control group. The corrosion effect was obvious.

Keywords: ozone; corrosion; scale inhibition; the optimal dosing quantity

0 引 言

循环冷却水系统在运行一段时间后,水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子、可溶性固体和悬浮物相应增加,使系统中的设备和管道发生腐蚀、结垢以及滋生细菌等微生物^[1-3]。系统中腐蚀、结垢和微生物相互作用,污垢和微生物黏泥可以引起垢下腐蚀,而腐蚀产物又形成污垢,设备的生命周期缩短,存在安全隐患^[4]。中温水循环系统主要应用于城市集中供暖系统、铁路客车的冬季热泵式空调取暖系统和区域小型锅炉供暖等。

目前,普遍采用的缓蚀方法是加入缓蚀药剂。许

多研究和生产实践表明,在水中加入各种化学药剂,可以达到一定的缓蚀阻垢效果^[4-6]。但是,投加含有大量化学成分的缓蚀药剂后,容易产生副作用和二次污染。而臭氧具有阻垢、缓蚀和杀菌等多项功能,可以达到较高浓缩倍数,甚至达到零排放的标准,有效节约用水量^[7-9],是一种经济环保的水处理药剂。本文利用臭氧代替传统的化学药剂处理中温循环冷却水,研究臭氧在不同条件下的缓蚀效果。

1 实验部分

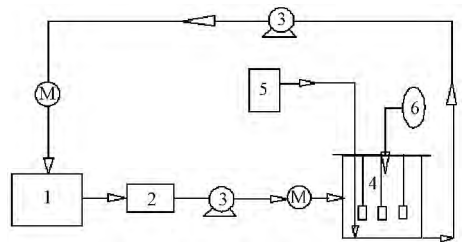
1.1 实验流程

模拟中温循环水系统运行模式,在热交换器中的水经冷却后,通过循环泵进入贮水箱,再通过泵循环

^{*} 内蒙古科技大学创新基金(2009NC057)。

收稿日期: 2014-05-28

至热交换器,形成循环系统,如图1所示。流量设计为 100 L/h, pH 为 6.5, 水温为 60 ~ 80 ℃。为缩短实验周期,在实验中加入一定的氯化钠。



1—热交换器; 2—冷却塔; 3—循环泵; 4—贮水箱;
5—臭氧发生器; 6—补充水

图1 实验流程

Fig. 1 The chart of experiment

1.2 实验方法

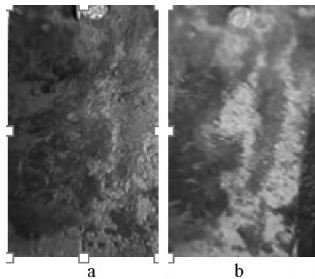
采用国家标准——水处理剂缓蚀性能测定挂片失重法,研究臭氧对循环冷却水的缓蚀效果和机理。参考李梅等人的实验研究方法^[3],系统运行稳定后,在循环水箱中悬挂 20 碳钢、铸铁和镀锌 I 型标准挂片,每组挂片设 3 个平行样。通过改变循环冷却水的臭氧投加量、pH 值和氯离子浓度,研究臭氧的缓蚀性能,实验设计周期为 7 d。

2 结果与讨论

2.1 臭氧投加量对不同材质金属缓蚀效果的影响

2.1.1 20 碳钢挂片的最佳臭氧投加量

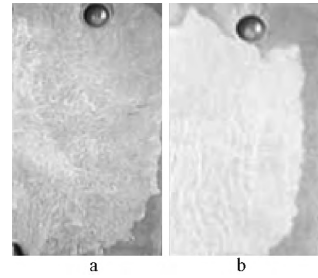
投加臭氧前后,20 碳钢挂片的腐蚀情况影响如图2和图3所示。图2a是在无臭氧投加情况下的腐蚀挂片情形,可以看出,95%以上的表面积覆盖着黑褐色的腐蚀锈,清洗后的挂片,表面上有腐蚀小坑,腐蚀较为明显;而投加臭氧的实验中,挂片的表面上也有一层红褐色和黑褐色的腐蚀产物覆盖,占总面积的75%左右,清洗后的挂片,有腐蚀痕迹,但较无臭氧时的腐蚀较轻。



a—无臭氧; b—投加臭氧

图2 20 碳钢挂片腐蚀情况

Fig. 2 The corrosion situation of 20 carbon steel

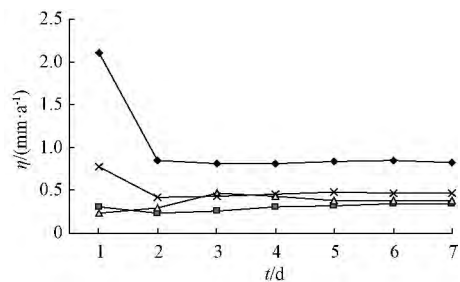


a—无臭氧; b—投加臭氧

图3 清洗后的 20 碳钢挂片腐蚀情况

Fig. 3 The corrosion situation of 20 carbon steel after cleaning

臭氧投加量对 20 碳钢挂片腐蚀率的影响如图4所示。实验初始阶段,在挂片的表面上形成了一层不稳定的腐蚀产物层,腐蚀率急剧下降。随着实验的进行,这部分腐蚀物的脱落、溶解和再生,使腐蚀率下降缓慢,直至趋于平缓。可以看出,投加臭氧后,20 碳钢挂片的腐蚀率与空白实验相比明显降低。这说明实验中由于臭氧与金属表面分子发生氧化还原反应,生成金属氧化物与碳酸钙组成保护膜,这层保护膜对金属的保护作用比由碳酸钙组成的保护膜保护能力强,从而降低了腐蚀速率^[11]。臭氧处理后,20 碳钢挂片的腐蚀率可控制在 0.228 ~ 0.309 mm/a,最佳时比空白组的腐蚀率降低了 75%,防腐蚀效果明显。但不同投加量的臭氧对腐蚀效果的影响差别不大。从经济性方面考虑,且臭氧投加量为 4.5 mg/L 时腐蚀率最低,因此选择最佳臭氧投加量为 4.5 mg/L。



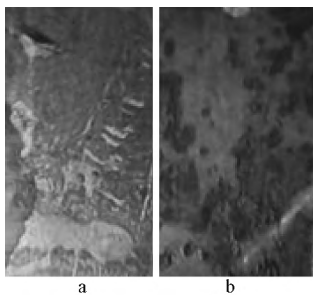
—●—0 mg/L; —■—4.5 mg/L; —▲—9 mg/L; —×—13.5 mg/L

图4 臭氧投加量对 20 碳钢腐蚀率的影响

Fig. 4 The relations between ozone dosing and 20 carbon steel corrosion rate

2.1.2 铸铁挂片的最佳臭氧投加量

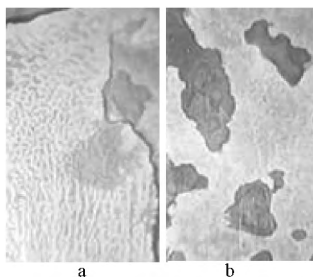
投加臭氧前后,铸铁挂片的腐蚀情况如图5和图6所示。由图可以看出:在无臭氧投加时,铸铁挂片的表面上有较厚的红褐色腐蚀产物,最上面有一层浅绿色的覆着层;而加入臭氧后的挂片上有几处明显的局部腐蚀产物聚集和一层绿色覆盖。通过清洗后的挂片腐蚀情况对比可看出,无臭氧投加时的腐蚀较为



a—无投加臭氧; b—投加臭氧

图5 铸铁挂片的腐蚀情况

Fig. 5 The corrosion situation of cast iron



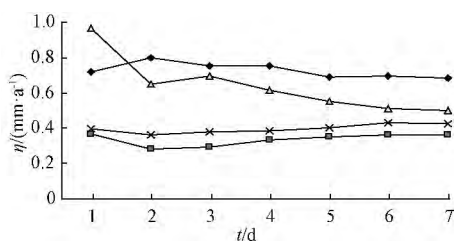
a—无投加臭氧; b—投加臭氧

图6 清洗后铸铁挂片腐蚀情况

Fig. 6 The corrosion situation of cast iron after cleaning

严重。

铸铁挂片腐蚀率与投加臭氧量的关系如图7所示。与空白组相比,投加臭氧后铸铁挂片腐蚀率明显降低,腐蚀率呈缓慢下降至相对平缓趋势。投加臭氧后,臭氧与金属表面Fe原子发生氧化还原反应,在挂片的表面形成一层致密的稳定性强的氧化物钝化膜,阻碍了氧腐蚀和垢下腐蚀的反应途径。铸铁的腐蚀率可控制在0.282~0.694 mm/a,4.5 mg/L时腐蚀率最低为0.282 mm/a,比空白组降低了61.5%左右。加入高浓度臭氧,多余的臭氧分解产生氧气与不同价态的Fe发生氧化反应,氧腐蚀较严重,因此确定臭氧最佳投加量为4.5 mg/L。



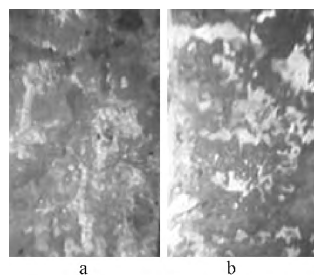
—●—0 mg/L; —■—4.5 mg/L; —▲—9 mg/L; —×—13.5 mg/L

图7 臭氧投加量对铸铁挂片腐蚀率的影响

Fig. 7 The relations between ozone dosing and cast iron corrosion rate

2.1.3 镀锌挂片的最佳臭氧投加量

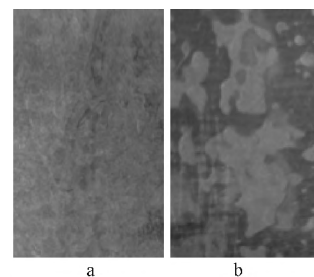
投加臭氧前后,镀锌挂片的腐蚀情况如图8和图9所示。由图可以看出:在无臭氧投加时,镀锌挂片的表面上有黑色腐蚀物和白色结晶物附着;加入臭氧后,其覆盖程度明显降低。清洗后,镀锌挂片均有不同程度的腐蚀痕迹,比较可知,投加臭氧的挂片腐蚀程度较轻,说明臭氧具有一定的缓蚀效果。



a—无投加臭氧; b—投加臭氧

图8 镀锌挂片的腐蚀情况

Fig. 8 The corrosion situation of galvanized



a—无投加臭氧; b—投加臭氧

图9 清洗后镀锌挂片的腐蚀情况

Fig. 9 The corrosion situation of galvanized after cleaning

臭氧投加量对镀锌试片腐蚀率的影响如图10所示。研究表明,环境因素改变,镀锌钢锈层的变化和其耐蚀性能会受到一定影响^[2]。与外界环境接触,在镀锌钢表面会形成一层腐蚀产物锈层,锈层下的腐蚀是持续时间最长、最主要的腐蚀形态。当无投加臭氧时镀锌层破坏后,腐蚀率逐渐提高。与空白实验相比,投入臭氧的前期,臭氧对镀锌层破坏严重,腐蚀率偏高。镀锌层被破坏后,金属钝化,且在镀锌层表面产生轻微的盐结晶现象,起到一定的缓蚀作用。臭氧投加量偏低和偏高时,氧化物膜和氧腐蚀的速率达不到稳定,臭氧分解产生的氧与金属接触,腐蚀加剧。当臭氧投加量为9.0 mg/L时,恰好2种作用达到相对稳定,腐蚀率控制在0.206~0.275 mm/a。因此,臭氧投加量为9.0 mg/L时,腐蚀率最低为0.206 mm/a,比空白组腐蚀率降低了38.2%,防腐效果最好。

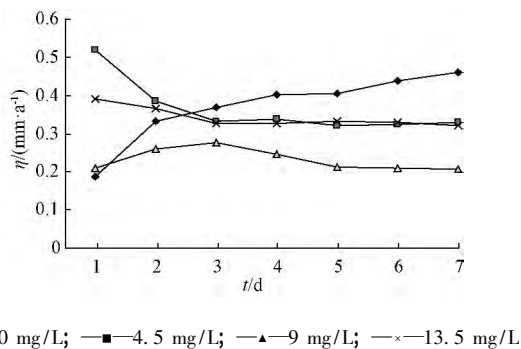


图 10 臭氧投加量对镀锌片腐蚀率的影响

Fig. 10 The relations between ozone dosing and corrosion situation of galvanized

2.2 投加臭氧形成钝化膜实验

在电热恒温水浴锅中,同一高度悬挂具有代表性的 20 碳钢 I 型标准试片 4 组,通入充足的臭氧 (O_3),投加持续时间为 15 min,其中 2 组继续悬挂,另外 2 组试片取出放置于空的大烧杯中,同时做 4 组空白对照实验。实验结果如图 11 所示。

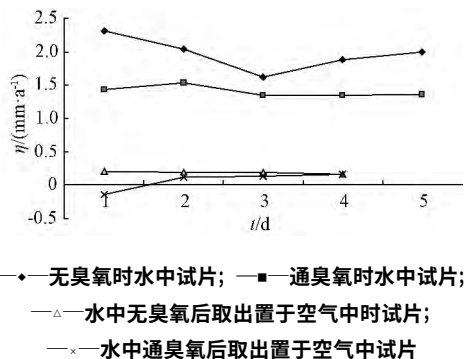


图 11 20 碳钢的腐蚀率

Fig. 11 Corrosion rate of 20 carbon steel

实验表明,臭氧具有一定的缓蚀作用。从图 11 可以看出:臭氧的缓蚀作用十分显著,缓蚀效果可达 30% 左右。在水中无臭氧时,随着实验时间的延长,开始 3 d 时,挂片的腐蚀率显著降低,3 d 后达到腐蚀率的最低值,总体呈下降趋势。原因分析:从实验挂片的外观上,挂片表面覆盖一层腐蚀产物,随着腐蚀产物的积累,溶解氧与金属接触的路径受阻,对试片起到一定保护作用。由臭氧的防腐蚀机理可知^[8],投加臭氧后,由于臭氧与金属表面分子发生氧化还原反应,在试片的表面形成一层致密的氧化物膜。由于臭氧半衰期短,水中溶解氧逐渐增加,以对流和扩散方式,使水中的氧通过水层和紧贴金属表面上的一层静止水层到达金属表面,过程快且顺利,使得氧向金属表面输送的速率与氧在金属表面的还原速率相差

较小,依靠浓差极化作用产生的腐蚀作用降低。

在水中通入充足的臭氧,取出置于空的大烧杯中,1 d 后取出 1 组挂片,挂片表面光滑,金属光泽稍暗淡。经过酸洗—无水乙醇浸泡—碱性钝化—无水乙醇清洗后,除去挂片表面上的微生物附着物,烘干后测量,质量比实验前增加 0.009 g,腐蚀率为 -0.1339 mm/a ,清洗干净后的空白组挂片,表面有几处极小的点蚀,时间越久,表面的凹凸感越明显。说明由于臭氧的强氧化性在挂片上形成一层钝化膜,使得金属挂片的腐蚀效果降低。

实验结果表明:在生产实践中,如供暖供水系统在非使用期,针对系统中锅炉与管道系统的材质,可以在系统中贮水后,投加适量臭氧,使之形成钝化膜,然后排空系统,进行防腐维护。

2.3 氯离子对实验影响分析

氯离子 (Cl^-) 是一种能促进金属腐蚀的离子。为了研究当 Cl^- 单独存在时,对腐蚀的影响,配制不同浓度的 NaCl 溶液进行挂片腐蚀实验。经过 72 h 的实验周期, Cl^- 对试片的腐蚀情况如图 12 和图 13 所示。从图 12 可以看出: Cl^- 的腐蚀主要以点蚀为主,挂片金属表面不光滑,表面上有大小不一的凹点,这是因为 Cl^- 具有较高的极性和很强的穿透性,大量 Cl^- 聚集在蚀孔,使局部呈强酸性,金属腐蚀迅速增大,形成了严重的点蚀^[12]。

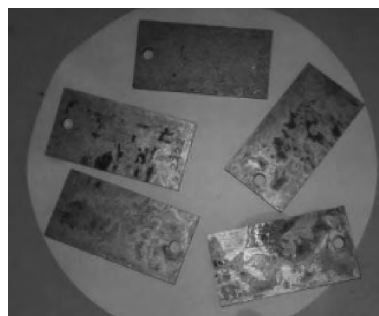
图 12 Cl^- 对腐蚀情况的影响

Fig. 12 The effect of Cl^- on corrosion conditions

采用失重法对从不同浓度的氯离子溶液中取出的 20 碳钢试样进行腐蚀率计算,其结果见图 13。由图 13 可见:20 碳钢在不同的高氯离子浓度的溶液中均有较强的腐蚀作用。在 Cl^- 浓度相对较低时,其腐蚀速率逐渐增加,在 200 mg/L 时腐蚀速率最大,为 2.177 mm/a 。随着 Cl^- 浓度的不断上升,腐蚀率总体呈缓慢下降趋势,在 600 mg/L 时达到最低值,为 1.8223 mm/a 。当 Cl^- 浓度相对较高时,腐蚀率变化

幅度较小。结果表明:氯离子可加快腐蚀的反应速度,尤其是局部腐蚀。因此,实验中腐蚀率要比GB 50050—2007《工业循环冷却水处理设计规范》中碳钢标准值0.125 mm/a 偏高。

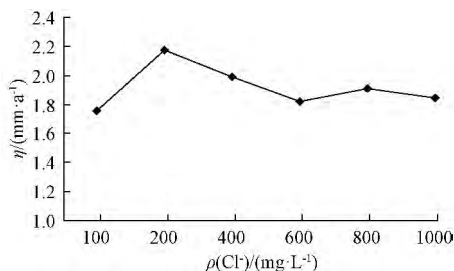


图 13 Cl^- 质量浓度与腐蚀率的关系

Fig. 13 The relationship between Cl^- content and corrosion rate

2.4 溶解盐与腐蚀率的关系

实验中加入了溶解性盐,通过含盐量随金属挂片的腐蚀速率的变化规律,研究溶解盐对腐蚀行为的影响。溶解盐和腐蚀率的关系如图 14 所示,含盐量的曲线变化与金属试片的腐蚀速率改变成正相关,含盐量降低,腐蚀率降低;含盐量增加,腐蚀率也相应增高。

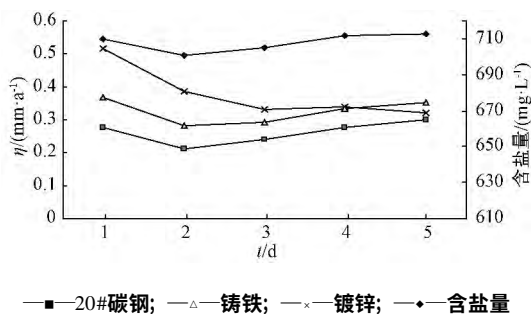


图 14 含盐量与腐蚀率的关系

Fig. 14 The relationship between salt content and corrosion rate

3 结 论

1) 当臭氧浓度为4.5 mg/L时,20 碳钢和铸铁的腐蚀率最低,20 碳钢腐蚀率最低为0.228 mm/a,比空白对照组实验降低了75%;铸铁的最低腐蚀率为

0.282 mm/a,比空白组降低了61.5%。当臭氧浓度为9.0 mg/L时,镀锌试片腐蚀率最低为0.206 mm/a,比空白组降低了38.2%左右,缓蚀效果较为明显。

2) 缓蚀能力的强弱与臭氧浓度、含盐量和金属材料有关。

3) 不同的氯离子浓度对20 碳钢均有较强的腐蚀:200 mg/L时腐蚀率最大,为2.177 mm/a;600 mg/L时腐蚀率最低,为1.8223 mm/a。

参考文献

- [1] 黄建军,李育宏. 臭氧技术在循环冷却水处理中的应用 [J]. 供水技术,2009,3(1):27-31.
- [2] Esra Ilhan-Sungur, Cotuk Ays In. Microbial corrosion of galvanized steel in a simulated recirculating cooling tower system [J]. Corrosion Science,2010,52(1):161-171.
- [3] 李莎. 供水管道管壁腐蚀及摩阻系数研究 [D]. 重庆:重庆大学,2013:15-28.
- [4] 张天胜,张浩,高红. 缓蚀剂 [M]. 北京:化工工业出版社,2008:1-6.
- [5] Shi Wenyan, Ding Cheng, Yan Jinlong, et al. Molecular dynamics simulation for interaction of PESA and acrylic copolymers with calcite crystal surfaces [J]. Desalination, 2012(2):8-14.
- [6] 李黎明,徐群杰,靳雪,等. 缓蚀剂在火电厂热力设备防腐中的应用 [J]. 上海电力学院学报,2012,28(6):553-556.
- [7] 董培庆,邱真真,杨林. 臭氧处理循环冷却水节能减排效益分析 [J]. 环境科学与技术,2011,34(6):202-205.
- [8] 刘艳菊,李梅,张兆海,等. 臭氧氧化技术在循环冷却水处理中的应用 [J]. 山东建筑大学学报,2006,21(5):438-441.
- [9] 李梅,刘艳菊. 臭氧处理中央空调冷却水的试验研究 [J]. 给水排水,2008,34(2):84-87.
- [10] 王业耀,王占生. 水质对臭氧缓蚀作用的影响研究 [J]. 工业水处理,1996,22(8):10-13.
- [11] 刘栓,孙虎云,孙立娟. 电化学腐蚀行为的影响 [J]. 功能材料,2013,44(6):858-861.
- [12] 刘文霞,孙成. 土壤中阴离子对碳钢腐蚀的影响 [J]. 全面腐蚀控制,2006,20(6):10-13.

第一作者:于玲红(1967-),女,教授,主要研究方向为水污染控制工程。ylh0730@163.com