

软水中 EPS 对铜管/磷酸盐体系溶解性铜释放的影响^{*}

李时银^{1* *} 倪利晓² 李来发¹ 孙 成³

(1 南京师范大学化学与环境科学学院, 南京, 210097; 2 河海大学, 南京, 210098; 3 南京大学, 南京, 210093)

摘 要 以海藻酸钠模拟水体中的细胞外高聚物(EPS), 研究软水体系中海藻酸钠对铜管/磷酸盐缓蚀行为的影响, 结果表明: 低浓度海藻酸钠能明显提高软水铜管磷酸盐体系中溶解性铜的释放, 从而降低磷酸盐对铜管的缓蚀效果, 而且从新管释放的溶解性铜远高于老化 6 个月、12 个月和 10 年的铜管, 释放溶解铜的顺序为 $C_{\text{new}} > C_{6\text{m}} > C_{12\text{m}} > C_{10\text{y}}$; 随着海藻酸钠含量的增加, 溶解性铜的释放浓度降低, 但仍高于对照试验. 在低 pH 条件下, 海藻酸钠对溶解性铜的释放影响显著, 从新管释放的溶解性铜浓度低于老化 6 个月、12 个月和 10 年的铜管. 这可能是由于不同老化时间的铜管其腐蚀表面的组成不同, 水质 pH 值明显影响这些腐蚀副产物的溶解性铜释放; 在不同停留时间内, 随着水体组成的变化, 溶解性铜的释放浓度不断发生变化, 表明海藻酸钠与铜离子形成的络合物影响磷酸与铜的相互作用, 从而影响磷酸盐对铜管的缓蚀效果.

关键词 铜管, 软水, 细胞外高聚物, 磷酸盐缓蚀剂.

微生物吸附在金属表面后, 在新陈代谢过程中会产生粘稠的细胞外高聚物(EPS), 微生物包藏在 EPS 中, 在金属表面与液体环境之间形成凝胶相, 即生物膜. 海藻酸钠是从 *P. atlantica* (一种海洋细菌) 中分离出来的由甘露糖基和 α -L-葡萄糖基通过 1—4 糖苷链连结而成的线状共聚物^[1], 与 EPS 具有类似性质.

铜管由于其优良的传热、耐腐蚀性能而被广泛用于机械冷却和饮用水系统, 然而, 水质的变化对铜管的腐蚀影响很大, 特别是在软水中, “蓝水”现象较严重^[2]. 近年来, 关于水质、管龄、停留时间以及缓蚀剂对铜管的腐蚀以及腐蚀副产物的释放影响^[3, 4]是研究很活跃的领域. 为了延缓铜管的腐蚀, 常用磷酸盐作为缓蚀剂, 但水体质量对缓蚀剂的使用效率有重要影响. 关于水中无机物对铜管/磷酸盐的缓蚀作用以及铜释放的影响已有许多报道^[5, 6], 但水中有机物对铜管缓蚀效果的影响还少见报道.

本文以海藻酸钠模拟 EPS, 研究了铜管/磷酸盐体系中, 软水中的 EPS 对溶解性铜释放行为的影响.

1 实验方法

铜管(含铜量 99%, 长约 10m, 内径 2cm)实验前用自来水和丙酮清洗, 用自配软水分别进行 14 天、6 个月和 12 个月腐蚀老化, 定期更换新水. 截取等长不同老化时间的铜管(容积约 150ml), 分别设置海藻酸钠浓度(0, 1, 4, 16 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$, 以 TOC 计)和 3 个 pH 水平(6.3, 7.5, 8.9), 并设置平行实验, Na_2HPO_4 浓度控制在 1.0 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ (以 P 计), 用含有定量海藻酸钠和 1 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ P 的软水调节 pH 值, 灌注铜管, 并用橡皮塞封住两端, 定期取样测定溶解性铜含量.

2 海藻酸钠浓度以及停留时间对铜管-磷酸盐-软水体系中溶解性铜释放的影响

在 pH 7.5 和停留时间为 24h 的条件下, 海藻酸钠浓度对溶解性铜释放的影响见图 1. 由图 1 可知, 与不含海藻酸钠的体系相比, 低浓度海藻酸钠体系中溶解性铜的浓度显著增加, 且新铜管溶解性铜的释放浓度高于老化 6 个月、12 个月和 10 年的铜管; 但随着海藻酸钠浓度的增加, 溶解性铜的释放量减小, 这可能是由于在老化 6 个月和 12 个月的铜管内壁形成了一层保护膜, 保护膜在水中具有低的溶解度, 阻止铜管进一步腐蚀, 海藻酸钠与铜离子形成的络合物沉积在铜管表面, 阻止了 PO_4^{3-}

2004 年 2 月 16 日收稿.

* 国际铜业协会(ICA)资助项目(H-AS 0F01). * * 通讯联系人.

与铜的相互作用, 因而使磷酸盐缓蚀效率降低^[7].

在 pH 7.5 和海藻酸钠为 $4\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 的条件下, 不同停留时间下溶解性铜的释放如图 2 所示, 铜管中溶解性铜的释放过程是由开始浓度的逐渐增加到趋于平衡, 这是由于软水与铜管的相互作用, 水体组成发生变化, 海藻酸钠与铜产生络合、溶解、扩散等现象的发生^[6], 所有这些作用均影响软水体系中溶解性铜的浓度. 随着停留时间的延长, 溶解性铜的最大释放浓度出现在 24h 后, 且随管龄时间的延长而降低, 这是由于不同老化时间的铜管, 铜腐蚀副产物的腐蚀表面成分不同, 这些腐蚀副产物在水体中的溶解性控制溶解性铜的释放.

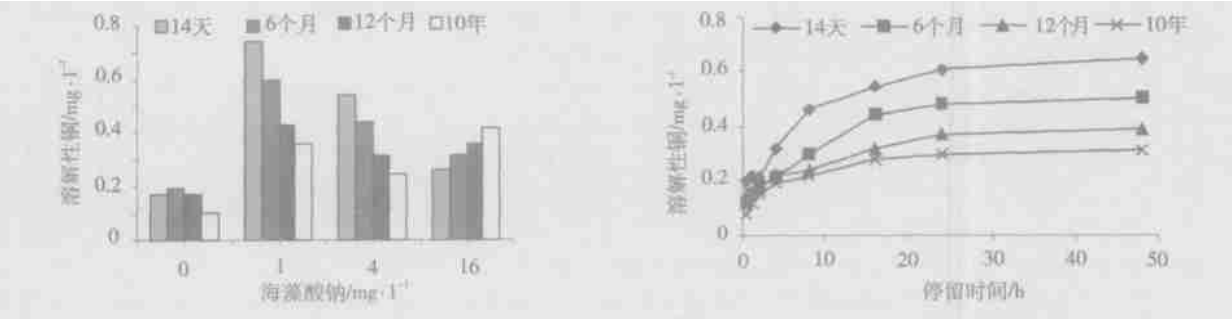


图 1 海藻酸钠浓度对铜管/磷酸盐体系溶解性铜释放的影响

图 2 不同停留时间对铜管/磷酸盐体系溶解性铜释放的影响

Fig 1 Effect of sodium alginate dose on soluble copper released from copper pipes in soft water

Fig 2 Stagnation times versus soluble copper released from copper pipes in soft water with sodium alginate

3 不同 pH 条件下, 海藻酸钠对铜管/磷酸盐体系中溶解性铜释放的影响

停留时间为 16h 时, 不同 pH 条件下海藻酸钠($4\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$, 以 TOC 计)对铜管/磷酸盐体系中溶解性铜释放的影响见图 3. 由图 3 可知, 与不含磷酸盐的体系相比, 软水中的海藻酸钠明显增加溶解性铜的释放, 且在低 pH 值条件下对溶解性铜的释放更加显著; 随着 pH 值的增加, 海藻酸钠对溶解性铜释放的影响降低; 在 pH 6.3 的条件下, 从新管释放的溶解性铜明显低于老化 6 个月和 12 个月的铜管, 这可能是由于 PO_4^{3-} 易与 Cu^{2+} 在铜管壁表面形成致密的保护膜, 使溶解性铜的释放降低, 对于老化 6 个月和 12 个月的铜管, 由于内壁保护膜的形成(其主要成分为 $\text{Cu}(\text{OH})_2$), 影响 PO_4^{3-} 与铜离子作用形成保护膜的致密性, 而且 pH 改变对保护膜的溶解性影响较大^[8], 对于老化 10 年的铜管, 由于腐蚀表面组成不同, 溶解性铜释放存在显著差异.

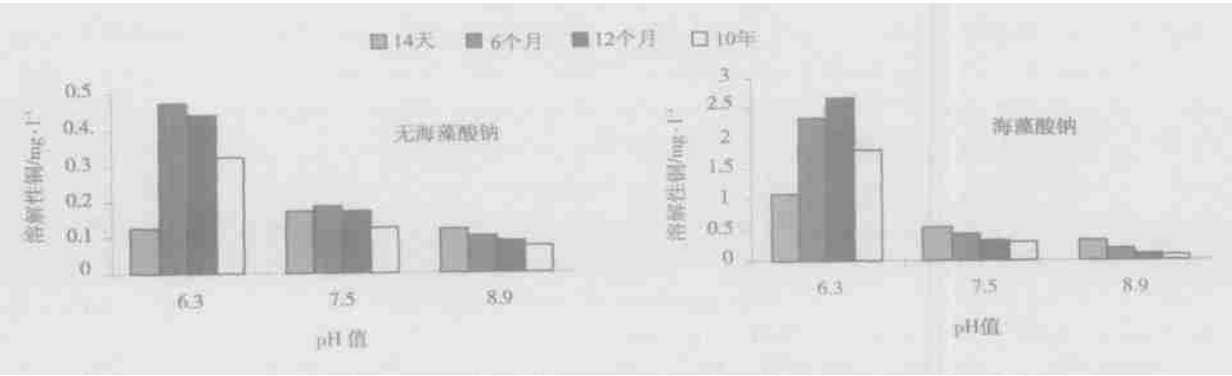


图 3 不同 pH 值时海藻酸钠对铜管/磷酸盐体系溶解性铜的释放的关系

Fig 3 pH values versus soluble copper released from copper pipes in soft water with or without sodium alginate in the presence of orthophosphate

综上所述, 软水中的海藻酸钠明显影响铜管/磷酸盐体系中溶解性铜的释放, 低浓度海藻酸钠明显能提高软水-铜管-磷酸盐体系溶解性铜的释放, 从而降低了磷酸盐对铜管的缓蚀效果, 且从新管释

放的溶解性铜远高于老化 6 个月、12 个月和 10 年的铜管，释放溶解性铜的顺序为 $C_{\text{new}} > C_{6\text{m}} > C_{12\text{m}} > C_{10\text{y}}$ ；随着海藻酸钠含量的增加，溶解性铜的释放浓度降低，但仍高于对照试验。在低 pH 条件下，海藻酸钠对溶解性铜的释放影响显著，从新管释放的溶解性铜浓度低于老化 6 个月、12 个月和 10 年的铜管，这是由于不同老化时间的铜管其腐蚀表面的组成不同，水质 pH 值明显影响这些腐蚀副产物溶解性铜的释放；在不同停留时间内，随着水体组成的变化，溶解性铜的释放浓度不断发生变化，表明海藻酸钠与铜离子、铜管壁之间进行复杂的络合、吸附作用，从而影响磷酸盐缓蚀膜的形成。

参 考 文 献

[1] 刘盛华, 吴成泰, 含辅酶人工酶研究进展. 化学通报, 1998, 4 1—5

[2] Angell P, Chamberlain A H L, The Role of Extracellular Products in Copper Colonization. *Int. Biodeterior.* , 1991, 27 135—143

[3] Broo A E, Berghult B, Hedberg T, Copper Corrosion in Water Distribution System——The Influence of Natural Organic Matter (NOM) on the Solubility of Copper Corrosion Products. *Corro. Sci.* , 1998, 40 (9): 1479—1489

[4] Boulay N, Edwards M, Role of Temperature, Chlorine, and Organic Matter in Copper Corrosion By Product Release in Soft Water. *Wat. Res.* , 2001, 35 (3): 683—690

[5] Dodrill D, Edwards M, Corrosion Control on the Basis of Utility Experience. *J. AWWA* , 1995, 89(7): 74—85

[6] Schock M R, Lytle D A, Clement J A, Effects of pH, Carbonate, Orthophosphate, and Redox Potential on Cuprosolvency. The NACE, Corrosion, 1995, paper N610, 29 pages

[7] Schock M R, Lytle D A, Clement J A, Effect of pH, DIC, Orthophosphate and Sulfate on Drinking Water Cuprosolvency EPA/ 600/ R- 95/085, USEPA, Washington D C, 1995

[8] Hidmi L, Edwards M, Shock M, Proceedings of the 1999 AWWA National Conference AWWA, Denver, Co

INFLUENCE OF EPS ON ORTHOPHOSPHATE CORROSION
INHIBITION FOR COPPER PIPE IN SOFT WATER

LI Shi-yin¹ NI Li-xiao² LI Lai-fa¹ SUN Cheng³

(1 School of the Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, Nanjing, 210046;
2 Hehai University, Nanjing, 210098; 3 Nanjing University, Nanjing, 210093)

ABSTRACT

The effects of sodium alginate on orthophosphate corrosion inhibition for copper pipe in simulated soft water were investigated. The results showed that more soluble copper release was occurred in low levels for sodium alginate. The 2-week aged copper pipe released more soluble copper than the 6, 12-month and 10-year aged copper pipe. The sequence of concentration of soluble copper release was $C_{\text{new}} > C_{6\text{m}} > C_{12\text{m}} > C_{10\text{y}}$. When the initial pH value was low, compared to the system of no sodium alginate, the soluble copper release distinctly increased in the presence of sodium alginate. The amount of soluble copper released from new copper pipe is lower than that from 6, 12-month and 10-year aged copper pipe, which due to the different components of copper corrosion by-products on the surface of different aged copper pipes and the different solubility of different corrosion by-products. The effects of different stagnation times on the concentration of soluble copper release were highly variable which due to the absorption of sodium alginate on the surface of copper surface and the complex between sodium alginate and copper ions.

Keywords: copper pipe, soft water, EPS, orthophosphate corrosion inhibitor.