

软水中 EPS 对铜管/硅酸盐体系溶解性铜释放影响

李时银

(南京师范大学化学与环境科学学院, 南京 210097)

摘要:以海藻酸钠模拟水体中的 EPS, 研究了软水体系中海藻酸钠对铜管/硅酸盐体系缓蚀效果的影响. 结果表明, 当有低浓度海藻酸钠存在时, 体系中的溶解性铜浓度显著增加, 且老化 1 a 的铜管溶解性铜释放浓度明显高于老化 3 a 和 10 a 的铜管, 释放溶解性铜浓度大小顺序为 $c_{1a} > c_{3a} > c_{10a}$; 但随着海藻酸钠浓度的增加, 老化 1 a 的铜管的溶解性铜释放浓度增加, 而 3 a 和 10 a 铜管的溶解性铜释放浓度减小, 表明水体中 EPS 的存在降低硅酸盐对铜管的缓蚀效果. 在 pH 值 7.5 和海藻酸钠为 16 mg/L 条件下, 不同停留时间溶解性铜释放呈现逐渐增加-降低-逐渐增加的趋势, 表明海藻酸钠、硅酸盐、铜离子和管壁进行了复杂的相互作用. 在低 pH 值条件下, 海藻酸钠对铜管溶解性铜释放影响更加显著, 随着 pH 值增加和铜管老化时间延长, 其溶解性铜释放浓度降低, 表明海藻酸钠对溶解性铜释放影响降低.

关键词:铜管; 软水; 细胞外高聚物; 硅酸盐缓蚀剂; 海藻酸钠

中图分类号: X131.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2008)10-2846-04

Influence of EPS on Silicate Corrosion Inhibition for Copper Pipe in Soft Water

LI Shi-yin

(School of the Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, China)

Abstract: The effects of sodium alginate on silicate corrosion inhibition for copper pipe in simulated soft water were investigated. The results showed that more soluble copper release was occurred when low concentration sodium alginate was in presence. The 1 a aged copper pipe released more soluble copper than the 3 a and 10 a aged copper pipe. The sequence of concentration of soluble copper release was $c_{1a} > c_{3a} > c_{10a}$. However, compared to the low concentration sodium alginate, soluble copper released from the 1 a aged copper pipe increased, and the 3 a and 10 a aged copper pipe were inverse when high level sodium alginate was in presence. These phenomena showed that the effect of silicate corrosion inhibition decreased when extracellular polymer substances was dissolved in soft water. Under the conditions of pH 7.5 and sodium alginate 16 mg/L, soluble copper release tend was gradually increase-decrease-gradually run-up which due to the absorption of sodium alginate on the surface of copper surface and the complex interaction between sodium alginate, silicate and copper ions. 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 1 a copper pipe is higher than that from 3 a and 10 a 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.

Key words: copper pipe; soft water; extracellular polymer substances (EPS); silicate corrosion inhibitor; sodium alginate

微生物吸附在金属表面后, 新陈代谢活动会产生粘稠的细胞外高聚物 (extracellular polymer substances, EPS), EPS 由高聚糖及蛋白质、糖蛋白组成, 有一定的强度和黏度, 在金属表面有较好的附着性, 微生物包藏于 EPS 中, 在金属表面与液体环境之间形成凝胶相, 即生物膜. 海藻酸钠是从褐藻类海带或马尾藻中分离出来的由 L-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^[1-3], 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系统和饮用水系统, 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^[4]. 近年来, 关于水质、管龄、停留时间、缓蚀剂对铜管腐蚀以及腐蚀副产物的释放影响^[5, 6], 是很活跃的研究领域. 为了延缓铜管的腐蚀, 人们常用硅酸盐、磷酸盐等作为缓蚀

剂^[7], 但水体质量对缓蚀剂的使用效率有重要影响, 对于水中无机物对铜管/硅酸盐缓蚀作用以及铜释放影响已有许多报道^[8-11], 而有机物对铜管/硅酸盐缓蚀作用以及铜释放的影响还很少见报道. 因此, 本试验以海藻酸钠模拟 EPS, 研究了在铜管/硅酸盐体系中, 软水中的 EPS 对溶解性铜释放行为的影响.

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

实验用水为自配软水, 其基本水质参数参考文献^[12, 13], 用 NaOH 和 HNO₃ 调 pH, 所用化学试剂

收稿日期: 2007-09-28; 修订日期: 2007-12-29

基金项目: 国际铜业协会 (ICA) 项目 (H-AS-01-01)

作者简介: 李时银 (1972 ~), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为水、土壤环境化学, E-mail: lishiyin7@yahoo.com.cn

均为分析纯;根据 APHA 标准方法^[14],溶解性铜是指通过 0.45 μm 混合纤维滤膜的含铜溶液,用 Hitachi model Z-8100 型原子吸收分光光度计测定;TOC 含量使用 SHIMADZU TOC-5000 测定仪测定.铜管(内径 2 cm)购自南京铜材金属市场(含铜 99%),经由实验室接自来水老化 1 a 和 3 a 得到,使用 10 a 铜管由南京大学中美文化研究中心提供.

1.2 实验方法

分别截取等长老化时间(容积约 150 mL)1 a、3 a 和 10 a 的铜管用自来水冲洗备用.分别设置海藻酸钠浓度(0、1、4、16 mg/L,以 TOC 计)和 3 个 pH 水平(6.3、7.5、8.7),并设置平行实验, Na_2SiO_4 浓度控制在 (40 ± 0.02) mg/L(以 Si 计,下同),将含有定量海藻酸钠和 40 mg/L Si 的软水调节 pH 值,灌注铜管,用橡皮塞封住两端,定期取样测溶解性铜含量.

2 结果与讨论

2.1 海藻酸钠浓度对铜管/硅酸盐体系中溶解性铜释放的影响

在 pH 值 7.5 条件下,海藻酸钠浓度(停留时间为 24 h)对铜管-硅酸盐-软水体系中溶解性铜释放的影响见图 1.

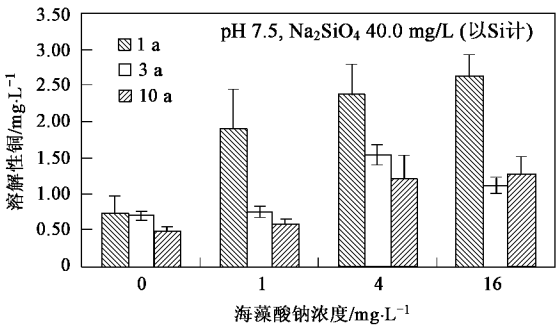


图 1 海藻酸钠浓度对铜管/硅酸盐体系 24 h 后溶解性铜释放的影响
Fig.1 Effect of sodium alginate dose on soluble copper released from copper pipes soft water after 24 h stagnation

由图 1 可知,与不含海藻酸钠体系相比,当有低海藻酸钠存在时,体系中的溶解性铜浓度显著增加,且老化 1 a 的铜管溶解性铜释放浓度明显高于老化 3 a 和 10 a 的铜管,释放溶解性铜浓度大小顺序为 $c_{1a} > c_{3a} > c_{10a}$,表明低浓度海藻酸钠与铜形成配合物导致溶解性铜浓度提高^[15].但随着海藻酸钠浓度的增加,老化 1 a 的铜管的溶解性铜释放浓度增加,而 3 a 和 10 a 铜管的溶解性铜释放浓度减小,这可能是由于在老化 3 a 和 10 a 铜管内壁形成了一层致密的保护膜,保护膜在水中具有低的溶解度,阻止铜

管的进一步腐蚀^[16],高浓度海藻酸钠附着在具有多孔结构的保护膜表面,阻止了 SiO_4^{2-} 与铜的相互作用,因而硅酸盐缓蚀效率降低^[17].

2.2 停留时间对铜管/硅酸盐体系中溶解性铜释放的影响

在 pH 值 7.5 和海藻酸钠为 16 mg/L 条件下,不同停留时间对铜管/硅酸盐体系中溶解性铜释放的影响见图 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、降低,然后又逐渐增加的趋势,这是由于软水与铜管的相互作用,水体组成发生变化,海藻酸钠与铜产生的络合、溶解、扩散等现象发生^[11],所有这些作用均影响软水体系中溶解性铜的浓度.在初期,溶解性铜释放出现 1 个峰值,且对于老化 1 a 的铜管,其溶解性铜释放峰值高于老化 3 a 和 10 a 的铜管,但峰值出现时间滞后于 3 a 和 10 a 的铜管,且峰值下降幅值最大.表明由于铜管老化时间不同,铜腐蚀副产物其腐蚀表面成分不同,这些腐蚀副产物在水体中的溶解性控制了溶解性铜释放^[18].体系中海藻酸钠的存在,阻止硅酸盐与铜的相互作用,对于老化 1 a 的铜管,其表面腐蚀保护的致密性较差,因此在初期溶解性铜释放增加显著,随着停留时间的延长和溶解性铜释放的增加,硅酸盐与铜发生反应形成溶解性较小的硅酸铜沉淀物,并附着在铜管表面,因此体系溶解性铜浓度出现降低现象^[16].随着停留时间的继续延长,海藻酸钠与后续释放出的溶解性铜进行络合反应,体系溶解性铜浓度又出现增加的趋势.随着软水与铜管的相互作用,水体组成发生变化,海藻酸钠与铜产生的络合、溶解、扩散、沉淀等现象发生^[11],所有这些作用均影响软水体系中溶解性铜的浓度,其具体机制研究还在进行中.

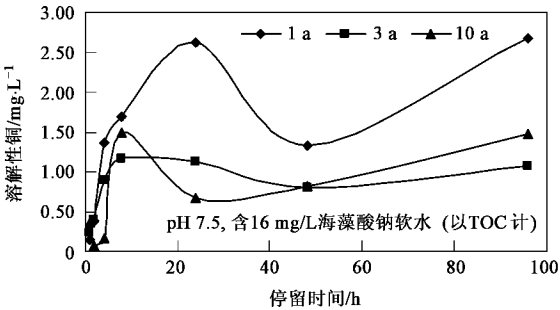


图 2 不同停留时间对铜管/硅酸盐体系溶解性铜释放的影响
Fig.2 Stagnation times versus soluble copper released from copper pipes in soft water with sodium alginate in the presence of silicate inhibitor

2.3 pH 对铜管/硅酸盐体系中溶解性铜释放的影响

在停留时间为 24 h 时和 16 mg/L(以 TOC 计)海藻酸钠条件下,不同 pH 值对铜管/硅酸盐体系中溶解性铜释放的影响见图 3.与不含海藻酸钠体系相比(图 3A)可知,软水中的海藻酸钠明显增加溶解性铜的释放,且在低的 pH 值条件下对溶解性铜释放的影响更加显著,随着铜管老化时间的延长,其溶解性铜释放量降低;随着 pH 值的增加,海藻酸钠对溶

解性铜释放的影响降低.结果表明,由于铜管老化时间不同,铜腐蚀副产物其腐蚀表面成分不同^[7],这些腐蚀副产物在水体中的溶解性受体系 pH 影响较大^[19],而海藻酸钠的存在,阻滞硅酸盐与铜的相互作用以及硅酸铜成膜的致密性,老化时间较长的铜管,其表面有腐蚀副产物形成的保护膜致密性较好,水中 EPS 对铜/硅酸盐体系的溶解性较小.因此,在用硅酸盐对铜管进行缓蚀处理过程中,应考虑用水水质的影响.

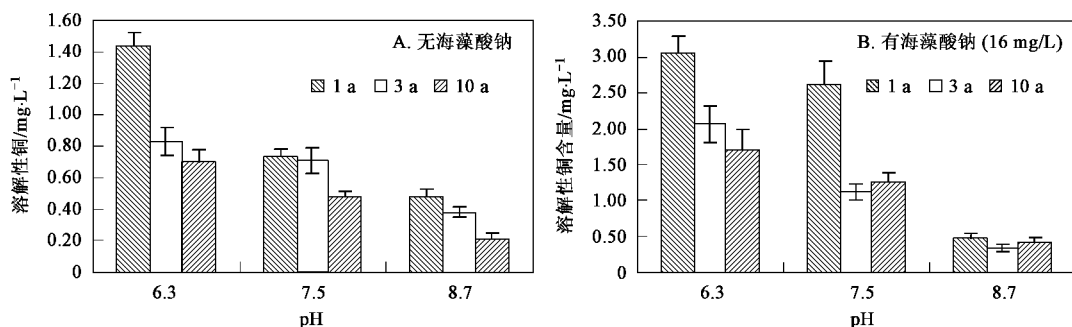


图 3 不同 pH 值时,海藻酸钠对铜管/硅酸盐体系 24 h 后溶解性铜释放的影响

Fig.3 pH values versus soluble copper released from the system of copper pipes and silicate in soft water with or without sodium alginate after 24 h stagnation

3 结论

(1)当有低海藻酸钠存在时,铜管/硅酸盐体系中溶解性铜浓度显著增加,且老化 1 a 的铜管溶解性铜释放浓度明显高于老化 3 a 和 10 a 的铜管,释放溶解性铜浓度大小顺序为 $c_{1a} > c_{3a} > c_{10a}$;但随着海藻酸钠浓度的增加,老化 1 a 的铜管的溶解性铜释放浓度增加,而 3 a 和 10 a 铜管的溶解性铜释放浓度减小,表明海藻酸钠的存在降低硅酸盐对铜管的缓蚀效果.

(2)在 pH 值 7.5 和海藻酸钠为 16 mg/L 条件下,在不同停留时间下溶解性铜释放呈现逐渐增加-降低-逐渐增加的趋势.

(3)在低的 pH 值条件下,海藻酸钠对铜管溶解性铜释放的影响更加显著,随着铜管老化时间的延长,其溶解性铜释放量降低,表明海藻酸钠对溶解性铜的释放影响降低.结果表明海藻酸钠、硅酸盐与铜离子、铜管壁之间进行复杂的络合、吸附作用,从而影响硅酸盐缓蚀膜的形成,因此,在用硅酸盐对铜管进行缓蚀处理时,应考虑用水水体中微生物分泌物(EPS)的影响.

参考文献:

[1] 刘盛华,吴成泰.含辅酶人工酶研究进展[J].化学通报,1998,

4: 1-5.

- [2] Wallace W H, Rice J F, White D C, *et al.* Distribution of alginate genes in bacterial isolates from corroded metal surfaces [J]. Microb Ecol, 1994, **27**: 213-223.
- [3] Geesey G G, Mittelman M W, Iwaoka T, *et al.* Role of bacterial exopolymers in the deterioration of metallic copper surfaces [J]. Mater Perform, 1986, **25**: 37-40.
- [4] Angell P, Chamberlain A H L. The Role of Extracellular Products in Copper Colonization [J]. Int Biodeterior, 1991, **27**: 135-143.
- [5] 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 [J]. Corr Sci, 1998, **40**(9): 1479-1489.
- [6] Boulay N, Edwards M. Role of Temperature, Chlorine, and Organic Matter in Copper Corrosion By-product Release in Soft Water [J]. Wat Res, 2001, **35**(3): 683-690.
- [7] Edwards M, Hidmi L, Gladwell D. Phosphate inhibition of soluble copper corrosion by-product release [J]. Corr Sci, 2002, **44**: 1057-1071.
- [8] Dodrill D, Edwards M. Corrosion Control on the Basis of Utility Experience [J]. J AWWA, 1995, **89**(7): 74-85.
- [9] Rehring J, Edwards M. Copper corrosion in potable water systems: impacts of natural organic matter and water treatment processes [J]. Corrosion, 1996, **52**: 307-317.
- [10] Korshin G V, Perry S A, Ferguson J F. Influence of NOM on copper corrosion [J]. J AWWA, 1996, **88**: 36-47.
- [11] Schock M R, Lytle D A, Clement J A. Effects of pH, Carbonate,

Orthophosphate and Redox Potential on Cuprosolvency [A]. In: National Association of Corrosion Engineers-Corrosion[C]. Orlando FL, 1995. 610-629.

[12] 李时银,倪利晓,王海涛,等. 软水中富里酸对铜管/磷酸盐体系溶解性铜释放影响[J].中国环境科学, 2003, 23(3):240-242.

[13] Arens P, Tuschewitzki G, Wollman M, et al. Indicators for microbiologically induced corrosion of copper pipes in a cold-water plumbing system[J]. Int J Hyg Environ Med, 1995, 196: 444-454.

[14] APHA. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater [M]. (20th ed.). Maryland, Baltimore, United Book Press, 1998.

[15] Edwards M, Sprague N. Organic matter and copper corrosion by-product release: a mechanistic study [J]. Corr Sci, 2001, 43: 1-18.

[16] Edwards M, Hidmi L, Gladwell D. Phosphate inhibition of soluble copper corrosion by-product release [J]. Corr Sci, 2002, 44: 1057-1071.

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

[18] Hidmi L, Edwards M. Role of Temperature and pH in Cu(OH)₂ Solubility [J]. Environmental Science and Technology, 1999, 33 (15): 2607-2610.

[19] Hidmi L, Edwards M, Shock M. Proceedings of the 1999 AWWA National Conference AWWA [C]. Denver, CO, 1999.

《环境科学》征稿简则

1. 来稿报道成果要有创新性,论点明确,文字精炼,数据可靠.全文不超过 8000 字(含图、表、中英文摘要及参考文献).国家自然科学基金项目、国家科技攻关项目、国际合作项目或其它项目请在来稿中注明(在首页以脚注表示).作者投稿时请先登陆我刊网站(www.hjkx.ac.cn)进行注册,注册完毕后以作者身份登录,按照页面给出的提示信息投稿即可.
2. 稿件请按 GB 7713-87《科学技术报告、学位论文和学术论文的编写格式》中学术论文的规范撰写.论文各部分的排列顺序为:题目;作者姓名;作者工作单位、地址、邮政编码;中文摘要;关键词;中图分类号;英文题目;作者姓名及单位的英译名;英文摘要;关键词;正文;致谢;参考文献.
3. 论文题目应简练并准确反映论文内容,一般不超过 20 字,少用副标题.
4. 中文摘要不少于 300 字,以第三人称写.摘要内容包括研究工作的目的、方法、结果(包括主要数据)和结论,重点是结果和结论.英文摘要与中文对应,注意人称、时态和语言习惯,以便准确表达内容.
5. 前言包括国内外前人相关工作(引文即可)和本工作的目的、特点和意义等.科普知识不必赘述.
6. 文中图表应力求精简,同一内容不得用图表重复表达,要有中英文对照题目.图应大小一致,曲线粗于图框,图中所有字母、文字字号大小要统一.表用三线表.图表中术语、符号、单位等应与正文一致.
7. 计量单位使用《中华人民共和国法定计量单位》(SI).论文中物理计量单位用字母符号表示,如 mg(毫克),m(米),h(小时)等.科技名词术语用国内通用写法,作者译的新名词术语,文中第一次出现时需注明原文.
8. 文中各级标题采用 1,1.1,1.1.1 的形式,左起顶格书写,3 级以下标题可用(1),(2)……表示,后缩 2 格书写.
9. 文中外文字母、符号应标明其大小写,正斜体.生物的拉丁学名为斜体.缩略语首次出现时应给出中文全称,括号内给出英文全称和缩略语.
10. 未公开发表资料不列入参考文献,可在出现页以脚注表示.文献按文中出现的先后次序编排.常见文献书写格式为:
期刊:作者(外文也要姓列名前).论文名[J].期刊名,年,卷(期):起页-止页.
图书:作者.书名[M].出版地:出版社,年.起页-止页.
会议文集:作者.论文名[A].见(In):编者.文集名[C].出版地:出版社(单位),年.起页-止页.
学位论文:作者.论文名[D].保存地:保存单位,年份.
报告:作者.论文名[R].出版地:出版单位,出版年.
专利:专利所有者.专利题名[P].专利国别:专利号,出版日期.
11. 来稿文责自负,切勿一稿多投.编辑对来稿可作文字上和编辑技术上的修改和删节.在 3 个月内未收到本刊选用通知,可来电询问.对未刊稿件一般不退,请作者自留底稿.
12. 投稿请附作者单位详细地址,邮编,电话号码,电子邮箱等.编辑部邮政地址:北京市 2871 信箱;邮编:100085;电话:010-62941102,010-62849343;传真:010-62849343;E-mail: hjkx@rcees.ac.cn;网址:www.hjkx.ac.cn