

异抗坏血酸稳定亚硫酸盐的制备及其贮存稳定性研究^{*}

(北京化工大学) 熊蓉春 魏刚 张小冬

[摘要] 通过除氧试验和空气氧化试验,研究了异抗坏血酸对亚硫酸盐自动氧化的阻滞作用。结果表明,自由基链反应引发剂铜离子能够加速亚硫酸盐与氧的反应,自由基吸收剂异抗坏血酸能够通过消除亚硫酸盐氧化过程中生成的自由基而抑制反应,水的pH值、碱度和硬度成份则无影响。试验结果为亚硫酸盐氧化的自由基机理提供了有力的证据,也为亚硫酸盐的贮存失效提供了有效的防止方法。

关键词 亚硫酸盐 异抗坏血酸 自由基反应 引发剂 终止剂

中图分类号 TK223.512

1 前言

腐蚀介质处理是六大或七大腐蚀控制方法之一^[1,2],亚硫酸盐法则是介质处理的代表,广泛用于锅炉水处理、油田水处理、污水处理以及许多化工过程的工艺用水处理中,以防止水中溶解氧对金属的腐蚀^[3~5]。

30年代以来,亚硫酸盐法一直是防止锅炉氧腐蚀的重要方法。国家劳动部制定的《低压锅炉水质标准》中,对中、小型低压锅炉或热水锅炉,推荐使用亚硫酸钠除氧^[6]。在美国,凡是生产中需用蒸汽与食品或副食品接触的那些工厂,最好采用亚硫酸盐作为除氧剂^[6]。除了有可能使其分解的超高压锅炉外,对普通高压锅炉、中压锅炉和大容量低压锅炉,最好的防腐方法是:首先用机械除氧器除去水中的大量溶解氧,然后加入亚硫酸钠,使系统中亚硫酸根含量保持在2~7 mg/L^[7]。亚硫酸钠的作用是防止水中残存氧对系统金属的腐蚀。一旦机械除氧器失灵或操作失误,亚硫酸钠还可作为防止氧腐蚀的第二道屏障。对没有安装除氧器的锅炉,可直接采用亚硫酸钠,其用量根据给水溶解氧含量计算,然后再稍增加,以保证系统中亚硫酸根含量。

亚硫酸钠不但是运行锅炉除氧剂,而且是世界通行的停用锅炉湿法保护剂^[8]。锅炉停用期间的腐蚀甚至比运行时更严重,穿孔腐蚀所造成的严重的

大规模的损坏往往是由停用腐蚀引起的^[9]。所以,工业上采用除过氧并加有约200 mg/L亚硫酸钠的碱性除氧水充满锅炉,来达到保护金属的目的。

然而,在实际使用中,亚硫酸盐的防腐性能并不总是令人满意的。已经发现,影响其使用性能的主要因素是贮存失效^[8,9]。但对其氧化机理,至今尚未完全查明^[9]。对其贮存失效,目前尚无简便可行的解决办法^[9,10]。本文针对这两个问题,对异抗坏血酸作为添加剂,进行了试验研究。

2 实验

亚硫酸盐除氧试验和空气氧化试验均在250 mL玻璃烧杯中进行,试液量200 mL。

试验用亚硫酸盐为化学纯亚硫酸钠(SS)。催化亚硫酸盐(CSS)由分析纯五水硫酸铜和SS制得,催化剂用量为SS质量的1%。异抗坏血酸稳定亚硫酸盐(IVcSS)由IVc原粉和SS制得,若非特别指明,IVc用量为SS质量的1%。试验溶液均在密封条件下用去离子水制成,现用现配。

试验开始后,每隔一定时间测定一次试液氧含量或剩余亚硫酸盐含量。水质分析和亚硫酸盐浓度的测定按标准GB1576-1996进行。水溶液中的溶解氧含量用RSS-5100型测氧仪测定。

各种物质对亚硫酸盐氧化的阻滞作用效率(简称阻滞率)按下式计算:

$$I(\%) = C / C_0$$

式中, I 为阻滞率,%; C 为试验后试液中剩余亚硫酸盐含量; C_0 为试验前试液中初始亚硫酸盐含量。

3 试验结果

3.1 IVc对SS除氧速度的影响

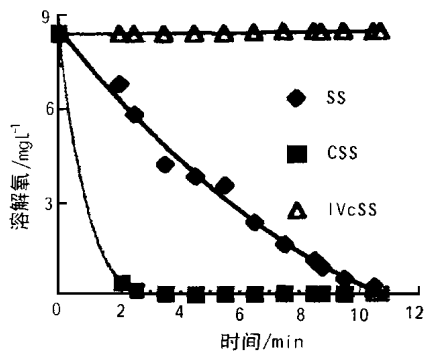


图1 除氧与时间的关系 (20 °C)

能将溶解氧除去, 而 IVcSS 在试验时间内几乎没有起到除氧作用。

3.2 IVc 对 SS 氧化速度的影响

图2为初始质量浓度 10% 的 SS、CSS 和 IVcSS

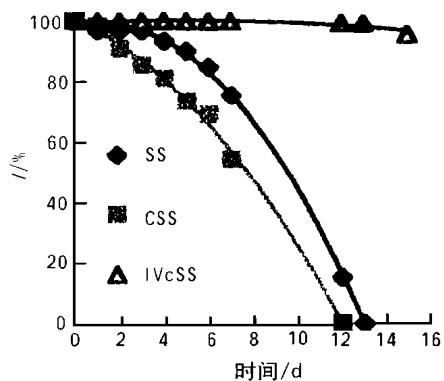


图2 阻滞率与时间的关系 (20 °C)

化而被消耗的量仅为 5%。

3.3 IVc 用量对 SS 抗氧化性能的影响

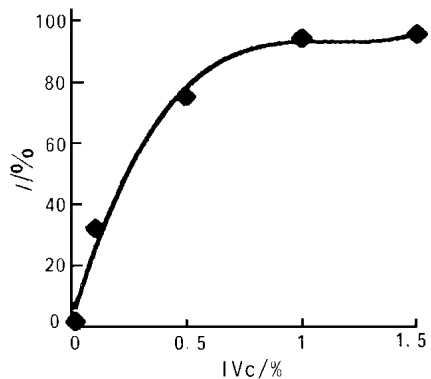


图3 阻滞率与 IVc 用量的关系 (20 °C)

趋势, 当 IVc 用量为 1% 时, 阻滞率可达 95%。

当向去离子水中分别加入 200 mg/L SS、CSS 和 IVcSS 时, 水中氧含量随时间的变化见图 1。可以看出, CSS 在很短时间内已将溶解氧除尽, SS 需要较长时间才能将溶解氧除去, 而 IVcSS 在试验时间内几乎没有起到除氧作用。

的空气氧化试验结果。SS 和 CSS 在空气中自动氧化的速度很快, 分别在 13 天和 12 天后被全部氧化。在同样条件下, IVcSS 在整个试验期间即 15 天后因氧化而被消耗的量仅为 5%。

图 3 为 IVc 用量与 SS 抗氧化性能的关系。可以看出, IVc 的阻滞作用强烈, 0.5% 用量即可有效抑制 SS 的氧化。而且, 随着 IVc 用量增加, 其对 SS 氧化的阻滞率呈上升趋势。

3.4 SS 和 IVcSS 初始浓度与抗氧化性能的关系

实验了不同初始浓度的 SS 的抗氧化性能, 结果见图 4。随着实验用 SS 起始浓度的升高, SS 被完全氧化的时间逐渐延长, 且起始浓度与完全氧化时间呈直线关系。这可能是由于不添加稳定剂时, SS 的氧化受氧扩散控制, 而在各实验浓度下氧向溶液中扩散的速度是大致相同的。

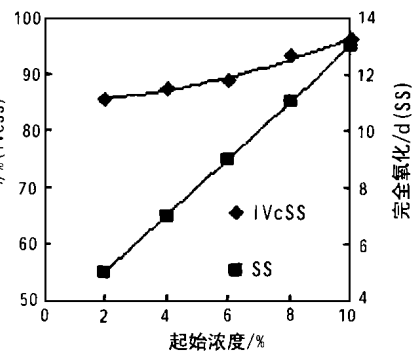


图4 阻滞率与 SS 起始浓度的关系 (20 °C)

在各种起始浓度下, IVc 都起到很好的抗氧化作用。而且, 随着 IVcSS 起始浓度升高, 其抗氧化性有所提高。这可能是因为随着 IVcSS 起始浓度从 2% 升高至 10%, 溶液中 IVc 的含量则从万分之二升高至千分之一, 从而提高了抗氧化效果。这与 IVc 用量实验结果一致。

3.5 硬度与 SS 和 IVcSS 抗氧化性能的关系

试验了碳酸氢钠浓度为 500 mg/L, 氯化钙浓度从 100 mg/L 向 1000 mg/L 变化时, 水的硬度对 SS 和 IVcSS 抗氧化性能的影响, 结果见图 5。

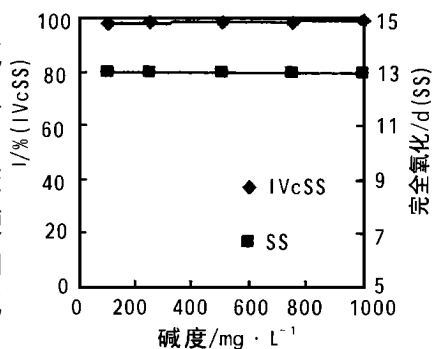


图5 阻滞率与硬度的关系 (20 °C)

在所有实验条件下, 15 天后 IVc 对 SS 氧化的阻滞率均在 98% 以上。可见, 水的硬度对 IVcSS 的抗氧化性实际上没有影响。在同样水质条件下进行 SS 的抗氧化试验时, SS 在 13 天后均被全部氧化, 未发现水硬度对氧化的明显影响。

3.6 碱度与 SS 和 IVcSS 抗氧化性能的关系

图 6 示出当氯化钙浓度为 250 mg/L 时, 水的碱度对 SS 和 IVcSS 抗氧化性能的影响。对 SS 来

说, 在所有碱度下经过 13 天空气氧化后, 水溶液中已检测不到 SS。从实验数据观察, 碱度变化对 IVcSS 的抗氧化性影响亦不明显, IVcSS 在碱度不同的水质中都保持了良好的稳定性。

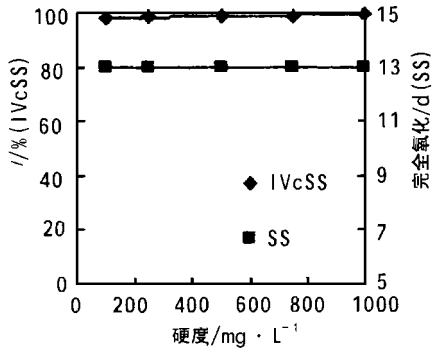


图 6 阻滯率与碱度的关系 (20°C)

3.7 pH 值与 SS 和 IVcSS 抗氧化性能的关系

为了研究 pH 值变化与 IVcSS 抗氧化性的关系。在去离子水中添加定量的硫酸或氢氧化钠, 调 pH 至预定值, 然后再用其配制 SS 和 IVcSS 并进行抗氧化性试验。试验结果列于图 7。

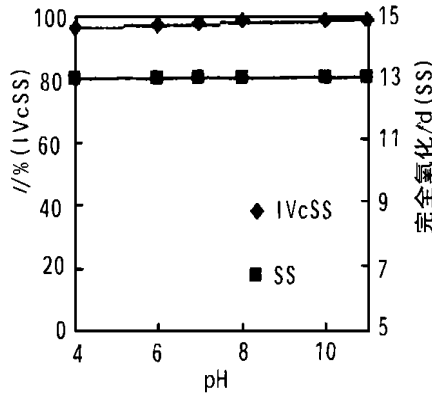


图 7 阻滯率与 pH 值的关系 (20°C)

可以看出, 当不加 IVc 时, SS 溶液在各种实验 pH 值下的抗氧化性能均不好。在 13 天后, 溶液中剩余 SS 浓度已降到零。不同 pH 值时的实验结果差别不大。

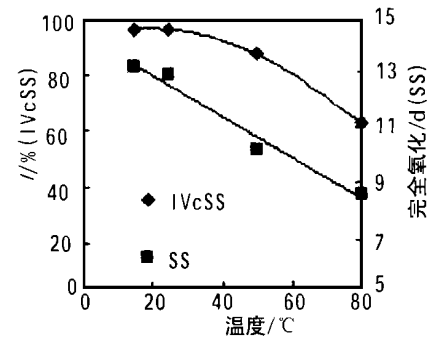


图 8 阻滯率与温度的关系

pH 值的变化对 IVcSS 的抗氧化性影响也不显著。在不同 pH 值的水质中, IVcSS 均具有很好的稳定性能。

3.8 温度与 SS 和 IVcSS 抗氧化性能的关系

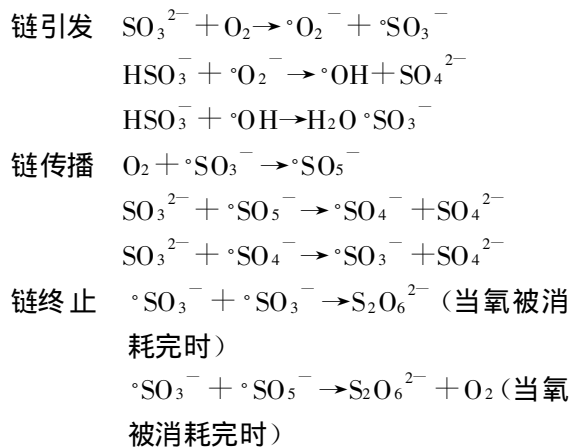
在不同温度下测定了 SS 和 IVcSS 的抗氧化性能, 结果见图 8。在所有温度下, SS 溶液的抗氧化性能都不好, 且随着温度的升高而降低。当温度从 15°C 升高至 80°C 时, IVcSS 溶液的抗氧化性能明显降低。不过, IVcSS 溶液在一般贮存温度下均有很高的抗氧化能力。即使在 80°C 下, 经过 15 天氧化之后, 剩余 SS 含量仍在 60% 以上。

4 讨论

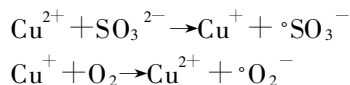
4.1 关于 SS 与氧反应的机理

目前, 对亚硫酸盐的氧化反应机理尚存在着不同意见。正如 P. M. Wilkinson 在 1993 年指出的那样, 各种催化剂对亚硫酸钠氧化速度的影响已经研究了五十多年, 尽管如此, 已发表的动力学数据仍有许多不尽人意之处, 对亚硫酸钠的氧化反应机理还没有完全搞清楚^[10]。

从添加剂的结构和主要性能看, 铜是周期表 d 区元素, 具有可变化价, 铜离子可作为自由基链反应引发剂。IVc 具有活泼羟基, 可作为自由基吸收剂。试验结果说明, 自由基链反应引发剂能够加速 SS 与氧的反应, 自由基吸收剂能够减缓反应, 而普通物质例如硬度成分、碱度成分、硫酸及氢氧化钠则几乎没有影响。由此即可证实, 亚硫酸盐与氧的反应是以自由基机理进行的。在试验条件下的反应可能是:

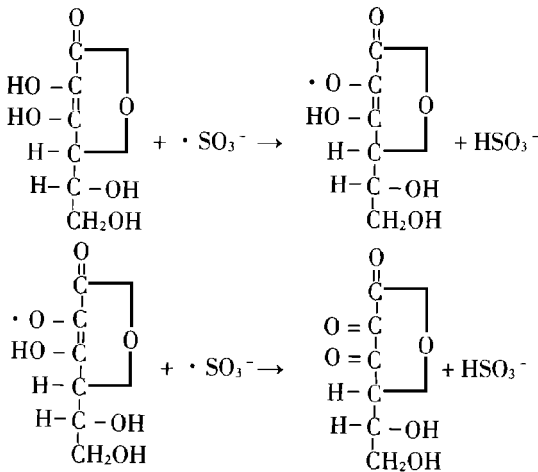


铜离子的催化机理是参与链引发, 使自由基生成的速度加快:



添加 IVc 后, SS 与氧的反应受到抑制。其抑制机理可能是, IVc 分子中含有活泼羟基基团。在 SS

溶液中,这些基团优先吸收在链引发步骤中产生的自由基,生成较稳定的链终止产物:



由于反应的进行,自由基链传播中断,氧化反应几乎不再发生。所以,该实验提供了存在链历程的强有力证据。

4.2 关于SS的自动氧化

在所有实验条件下,SS的抗氧化性都很差,这对SS的贮存是很不利的。

在现场加药操作中,因为现场条件所限或者为了方便,人们往往将化学药品提前配成溶液,这些溶液足够7~15天甚至更长时间使用。在许多场合,人们首先把溶液在室内配好,然后再运往现场使用,溶液的贮存期更长^[12]。在贮存期内,要做到贮器完全密封是非常困难的,多数现场都不具备条件。在这种条件下,亚硫酸盐溶液必然会发生空气氧化而失效。如果将这种溶液仍按原推荐用量加入系统,就必然达不到应有的防腐效果;如果按亚硫酸盐的有效含量加入系统,就会大大增加系统中硫酸根含量而引起不良后果。

5 结论

(1)亚硫酸盐在空气中很容易发生自动氧化而失效。氧化速度随温度的升高而加快。水的pH

值、硬度成份和碱度成份则无明显影响。在试验温度和水质条件下,敞口存放的亚硫酸盐溶液在15天内即被完全氧化。因此,采用亚硫酸盐防腐时,最好是随用随配。当不得不贮存亚硫酸盐溶液时,一定要采用严格的密封措施。

(2)在一般贮存温度下,异抗坏血酸IVc对亚硫酸盐自动氧化的阻滞率达95%,且不受水的pH值、硬度成份和碱度成份等因素的影响。因此,异抗坏血酸IVc可作为亚硫酸盐贮存时的氧化失效防止剂。

(3)试验结果表明,自由基链反应引发剂能够加速亚硫酸盐与氧的反应,自由基吸收剂能够阻滞反应,水的pH值、硬度成份和碱度成份等则无明显影响。这一试验结果为亚硫酸盐氧化的自由基机理提供了又一有力证据。

参考文献

- 1 魏宝明. 金属腐蚀理论及应用. 北京: 化学工业出版社, 1995: 259.
- 2 Fontana M G, Greene N D 著. 腐蚀工程. 左景伊译. 北京: 化学工业出版社, 1982: 192.
- 3 Uhlig H H. Corrosion and corrosion control. John Wiley & Sons, Inc., 1985: 278.
- 4 中华人民共和国国家标准 GB 1575-1996, 低压锅炉水质. 国家技术监督局发布, 1996-06-17.
- 5 Xiong Rongchun, Wei Gang. Anticorrosion mechanism of sulfite. Book of 15th Int. Conf. on Chem. Edu., Cairo, 1998: 137.
- 6 德鲁化学公司编. 工业水处理原理. 崔更生译. 北京: 冶金工业出版社, 1984: 151.
- 7 АКОЛБЗИН П А. 热动力设备金属的腐蚀与保护. 沈祖训译. 北京: 水利电力出版社, 1988: 179.
- 8 Thompson A W. Corrosion/86. The International Corrosion Forum 1986. Paper No. 174.
- 9 魏刚. 停用锅炉的腐蚀与防护. 锅炉供暖, 1994 6(1): 9.
- 10 Wilkinson P M. The kinetics of uncatalyzed sulfite oxidation. Chemical Engineering Science, 1993, 48(5): 993.
- 11 Dulop A K. Autoxidation of sulfite. Corrosion, 1981, 37: 270.
- 12 Bush Harley E. Method for Inhibiting The Corrosion of Iron And Alloys Thereof in An Aqueous Environment with Sulfite Compositions. US 3, 899, 293. 1975.

(复 编)

更 正

本刊1998年第6期第441页作者,杨钊应为杨创。1999年第1期47页作者李维特的职称应为教授。特向作者致歉。

——编辑部

Storage System [刊, 中] /Fang Guiyin (China National University of Science & Technology) //Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. —1999, 14 (2). —92~94

The dynamic characteristics of an ice direct storage system is analyzed with a relevant physical model being set up. With the help of this model obtained is the variation of the ice storage radius and cold storage rate with time. The model forecast values agree relatively well with the measured ones. This model can be used for providing a theoretical basis for the design and optimization of ice direct storage systems. **Key words:** air conditioning cold storage, ice direct storage system, dynamic characteristics

异抗坏血酸稳定亚硫酸盐的制备及其贮存稳定性研究=Preparation of Isoascorbic Acid Stabilized Sulfite and a Study of Its Storage Stability [刊, 中] /Xiong Rongchun, Wei Gang, Zhang Xiaodong (Beijing Chemical Engineering University) //Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. —1999, 14 (2). —95~98

The inhibition of isoascorbic acid on sulfite automatic oxidation was studied by way of oxygen removal and air oxidation tests. The investigation results show that Cu^{2+} as a radical chain reaction initiator can accelerate the reaction of sulfite with oxygen. The isoascorbic acid as a radical absorbent can inhibit the reaction by removing the free radical produced in the sulfite oxidation process. Water pH value, hardness and alkalinity do not exercise any influence on the reaction. The test results provide an important evidence for the free radical chain mechanism of sulfite oxidation and also an effective method for preventing sulfite failure during its storage. **Key words:** sulfite, isoascorbic acid, free radical chain reaction, initiator, absorbent

富氧膜技术及其装置试验研究=An Experimental Study of Oxygen-rich Membrane Technology and Related Equipment [刊, 中] /Lin Xiangdong, Chen Xinghai, Huang Fei (Harbin 703 Research Institute) //Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. —1999, 14 (1). —99~101

Based on the performance testing of an oxygen-rich membrane device the authors give a comprehensive review concerning the effect of oxygen-rich concentration and oxygen-rich air production rate under various operating regimes on the oxygen-rich membrane device performance and operating conditions (pressure ratio, air supply rate and operating temperature). Discussed are some problems during the practical application of such devices. In addition, an analytical study is conducted of the merit of combustion supporting effect of oxygen-rich air from the combustion technology viewpoint. **Key words:** membrane method of oxygen enrichment, device, performance test, combustion technology

多压凝汽器在 200MW 汽轮机组中的应用=The Use of a Multi-pressure Condenser in a 200 MW Steam Turbine Unit [刊, 中] /Ding Xuejun, Feng Huiwen (Central China University of Science & Technology), Hu Pingfang (Wuhan Municipal Construction Institute) //Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. —1999, 14 (2). —102~105

Described in this paper are the specific features of a multi-pressure condenser and its energy-saving fundamentals. An analysis is given of the application prospects of such condensers in 200 MW units. A triple-pressure condenser has been designed with its energy-saving effectiveness calculated. In addition, the authors also discussed the possibility of modification of a condenser to triple-pressure for a 200 MW unit currently in operation. It is shown that the use of triple-pressure condensers in a region with a high water temperature or in the case of a cooling tower being employed can lead to an enhanced economical operation of the power plants. **Key words:** multiple-pressure condenser, steam turbine, economy

管内强化对流换热的热力经济性分析=Thermodynamic Performance Analysis of In-tube Intensified Convective Heat Transfer [刊, 中] /Wu Huiying (Shanghai Jiaotong University), Shu Fang (Nanjing Architectural Engineering Institute) //Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. —1999, 14 (2). —106~107

In the light of the simultaneous increase of in-tube heat transfer and resistance the authors on the basis of Webb's s index performed an evaluation of the complex thermodynamic performance of heat transfer and flow re-