

亚硫酸盐氧化失效机理研究

熊蓉春 魏刚 陈智生 仲婧宇

(北京化工大学材料保护研究所 北京 100029)

摘要 通过模拟贮存试验,研究了亚硫酸盐失效原因及防止方法.结果表明,目前广泛应用的亚硫酸盐法防止氧腐蚀效果有时不佳的原因主要是亚硫酸盐溶液在贮存期间的自动氧化.水质和 pH 值等条件对自动氧化几乎没有影响,催化剂的加入使贮存稳定性降低.根据实验结果,认为亚硫酸盐的自动氧化是以自由基机理进行的,可通过加入自由基吸收剂防止氧化失效.

关键词 亚硫酸盐 催化亚硫酸盐 稳定亚硫酸盐 自动氧化 机理

学科分类号 O652.3

亚硫酸盐是工业上广泛应用的溶解氧腐蚀防止剂^[1,2].对其防腐蚀效果有时不能令人满意的原因,普遍认为是与氧反应速度过慢所致^[3].虽然有意见认为可能是加入系统前氧化失效^[4~6],但缺乏实验论证.本文将通过模拟实际操作条件,研究亚硫酸盐的贮存氧化,查明影响其防腐蚀效果的真正原因.

1 实验方法

将配制好的亚硫酸盐溶液 200 mL 贮存于 250 mL 玻璃容器中,每隔一定时间测定一次残余亚硫酸盐含量.实验用亚硫酸盐采用化学纯亚硫酸钠(SS).SS 的初始质量浓度为 10%.催化亚硫酸盐(CSS)由 SS 和分析纯 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 制得,二

者质量比为 98.5 : 1.5.稳定亚硫酸盐(SSS)^[6]由 SS 和自由基吸收剂 AD-3(主要成分为焦性没食子酸)制得,二者质量比为 99 : 1.实验用水为自来水(TW)及其软化水(SW)和去离子水(DW),其成分见表 1.水质分析、SS 含量测定及水中溶解氧的测定符合 GB1576-1996 标准.

Table 1 Compositions of tested waters

composition/mmol · L ⁻¹	tap water	soft water	deionized water
total hardness	6.358	0.0441	0
total alkalinity	2.391	2.986	0
dissolved oxygen	8.3	8.3	8.3
pH	7.53	7.78	7.0

2 实验结果

2.1 纯 SS 的空气氧化

图 1 示出当用去离子水配制溶液时,在不密封情况下 SS 剩余浓度随时间变化的试验结

果. 由于所用水几乎不含杂质, 因而图 1 实际上是纯 SS 溶液受空气氧化的结果. 随着存放时间的延长, 溶液中 SS 含量大幅度下降, 说明 SS 溶液在空气中很容易自动氧化. 在本实验条件下, 实验水溶液中溶解氧初始含量只有 1.8 mg, 按化学计量, 这些溶解氧仅能消耗 SS 14.18 mg, 与 SS 实际损失相比仅占 0.07%, 而因空气氧化额外损失的部分则占 99.93%.

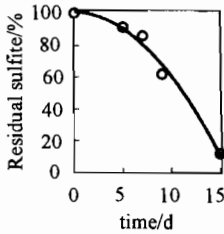


Fig. 1 Sulfite oxidation in deionized water at 25°C

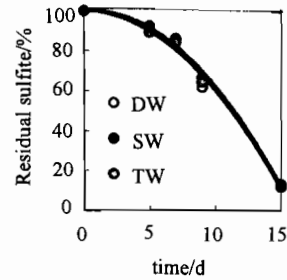


Fig. 2 Effect of water quality on sulfite oxidation at 25°C. SW: soft water, DW: deionized water, TW: tap water

2.2 水质的影响

工业上用来配制 SS 溶液的水往往是自来水及软化水, 因此试验了水质对不密封的 SS 溶液空气氧化的影响(图 2). 在所有情况下, SS 随时间的消耗同采用去离子水时的情况差别不大. 如果不考虑钠离子的影响, 从软化水和去离子水的比较, 可以看出水中阴离子对 SS 空气氧化的作用. 比较自来水和软化水的实验结果, 则可判断 Ca、Mg 离子的影响. 实验结果说明, 水中存在的普通阴离子和 Ca、Mg 等硬度成分离子, 对 SS 的贮存氧化影响不大.

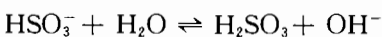
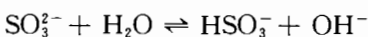
2.3 贮器密封程度的影响

图 3 示出了贮器密封程度对 SS 软化水溶液空气氧化速度的影响. 实验采用敞口和仅保留 $\varnothing 15$ mm 通气孔两种条件. 显而易见, 贮器仅保留通气孔比敞口时 SS 的耗量有所减少.

在本实验条件下, 贮器中 SS 溶液浓度很高, 可认为溶液内部没有残余溶解氧存在, SS 空气氧化主要集中在 SS 溶液与空气接触的界面上进行, 由于界面上 SS 量大大高于与之反应的氧气量, 所以可以忽略 SS 传质过程对氧化速度的影响. 于是, SS 空气氧化速度主要取决于氧的供应速度、接触界面的面积以及 SS 溶液吸收氧的速度. 在两种实验条件下, 实验所用水质和 SS 相同, 因此, 可以忽略 SS 溶液吸氧速度的影响, 则氧的供应速度和界面面积成为 SS 溶液空气氧化的主要控制因素. 供氧速度和界面面积越大, 空气氧化速度越快, 而贮器仅保留通气孔比敞口时供氧速度和界面面积小得多, 因此有上述实验结果.

2.4 pH 值的影响

当用近中性的去离子水、软化水和自来水配制 SS 溶液时, 溶液的起始 pH 值较高, 这是因为 SS 是一种弱酸强碱盐, 在水中会按下式水解:



随着 SS 的氧化消耗和硫酸钠的生成, 溶液的 pH 值又逐渐降低至中性的水平. 因此, 图 1~图 3 实验结果实际上已包含了 pH 值对 SS 溶液氧化的影响. 为了求得 pH 值作为单独因素的

影响,以分析纯 HCl 和 NaOH 作为 pH 调整剂,试验了明显酸性、中性和碱性水质的作用,其结果如图 4.可见,氧和亚硫酸盐在三种 pH 值条件下的反应速度没有显著差别.

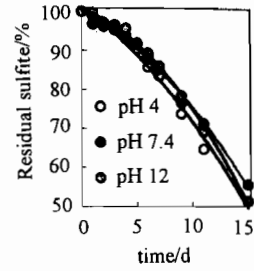
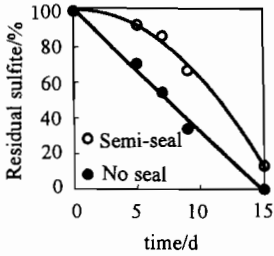


Fig. 3 Effect of sealing lever of the container on sulfite oxidation at 25°C

Fig. 4 Effect of pH value on sulfite oxidation at 25°C

2.5 自由基链反应引发剂的作用

为了考察 CSS 溶液的贮存效果,试验了加有 1.5 mg/L 引发剂 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 的 SS 溶液在仅保留 $\varnothing 5\text{ mm}$ 通气孔情况下的氧化情况,其结果如图 5.铜离子是 SS 溶液与氧反应的有效催化剂,铜离子的引入可以加速系统中溶解氧与 SS 的反应.因此,铜离子也使 SS 溶液的贮存稳定性有所降低.

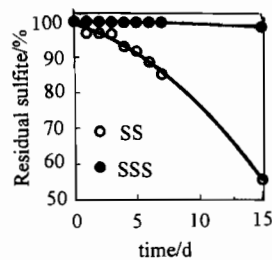
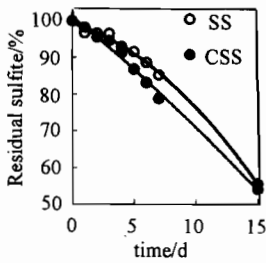


Fig. 5 Effect of catalyst on sulfite oxidation at 25°C

Fig. 6 Effect of stabilizer on sulfite oxidation at 25°C

2.6 自由基吸收剂的作用

图 6 示出 SSS 溶液的贮存试验结果.可以看出,自由基吸收剂 AD-3 对 SS 稳定效果十分显著,经 15 d 空气氧化,SS 浓度几乎不变.

3 讨论

3.1 关于亚硫酸盐的贮存氧化

实验结果表明,除非隔绝氧气或者采用稳定剂,亚硫酸盐的贮存氧化是不可避免的.在现场加药操作中,因为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 d 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^[5]. 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. 在这种情况下, 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, 就会大大增加系统中硫酸根含量而引起不良后果. 因此, 贮存期间的自动氧化是亚硫酸盐失效的根本原因.

位于 d 区的金属, 其离子对氧和亚硫酸盐的反应具有催化作用, 促进亚硫酸盐的贮存氧化失效(图 5).

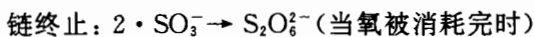
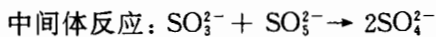
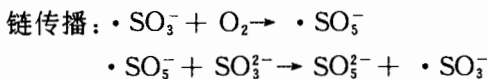
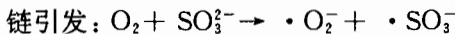
3.2 亚硫酸盐失效的防止

根据亚硫酸盐失效的原因, 可采用 3 种防止或减轻失效的方法. (1) 采用亚硫酸盐防腐时, 最好是随用随配; (2) 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. 对催化亚硫酸盐的贮存, 应采取更严格的密封措施; (3) 试验结果(图 6)表明, 采用稳定剂来防止亚硫酸盐贮存氧化的技术方案是可行的. 稳定剂 AD-3 具有用量小, 对亚硫酸盐稳定效果好以及稳定期长等特点, 对于工业上广泛存在的难以实现亚硫酸盐现配现用的场合, 用稳定亚硫酸盐代替亚硫酸盐是最方便经济的选择.

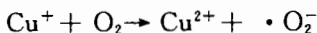
3.3 关于亚硫酸盐的氧化机理

直到现在, 关于亚硫酸盐和氧的反应机理仍未查明. 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 50 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^[7].

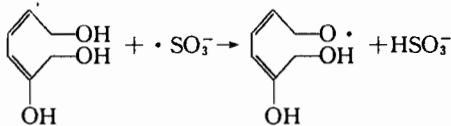
我们的实验结果表明, 在一定的供氧速度下, 亚硫酸钠氧化速度与溶液的 pH 值、水中存在的 Ca、Mg 离子以及普通阴离子等无关, 但自由基链反应引发剂 Cu^{2+} 有催化作用, 自由基链反应终止剂 AD-3 有阻滞作用. 由此可以证实, 亚硫酸盐的氧化是以自由基机理进行的. 在试验条件下, 自由基链反应可能按下述过程进行.

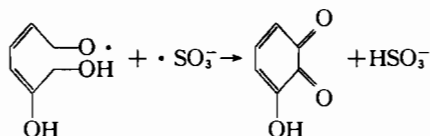


加入铜离子催化剂, 使自由基生成的速度加快:



金属催化剂的性能与结构有着密切的关系, 但人们对这一关系的认识, 目前尚处于半经验阶段. 添加 AD-3 后, SS 与氧的反应受到抑制. 其抑制机理可能是, AD-3 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,使自由基链传播中断,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 结 论

1 关于亚硫酸盐防腐效果有时不佳的原因,主要是由于亚硫酸盐的贮存氧化失效.在实验条件下,亚硫酸盐因贮存而自动氧化的量占 99.93%,起有效防腐作用的量仅占 0.07%.水质和 pH 值等条件对亚硫酸盐的贮存氧化几乎没有影响,铜离子等 d 区元素则有促进作用.

2 亚硫酸盐的空气氧化按照自由基反应机理进行,这可由下述实验事实证实:典型的链反应引发剂能有效地催化亚硫酸盐和氧的反应,典型的自由基吸收剂能终止反应.

3 稳定亚硫酸盐可从自由基吸收剂制得.在模拟工业现场条件下进行的一系列试验结果表明,稳定亚硫酸盐具有很好的贮存稳定性,它能够方便、经济、有效地解决亚硫酸盐的氧化失效问题.

参考文献

- 1 鲍其鼎. 工业水处理, 1994, 14(2):4
- 2 GB1576—1996
- 3 Uhlig H H. Corrosion and Corrosion Control. John Wiley & Sons. Inc., 1985. 278
- 4 Lunden K C. Corrosion/86, Paper, No. 180
- 5 US 3,899,293
- 6 熊蓉春. 管道技术与设备, 1995, (5):8
- 7 Wilkinson P M. Chemical Engineering Science, 1993, 48 (5):933

DEGRADATION FAILURE OF SULFITE AND ITS PREVENTION

XIONG Rongchun, WEI Gang, CHEN Zhisheng, ZHONG Jingyu

(Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

ABSTRACT The cause of degradation failure of sulfite and its prevention have been studied by simulative storage experiment. The results showed that the degradation failure for anti-corrosion of sulfite was due to the autoxidation of aqueous sulfite during its storage. Water quality and pH value had little effect on the autoxidation. And adding of catalyst led to the decrease of its storage stability. It is concluded that the autoxidation of sulfite is based on free radical chain mechanism and can be prevented by adding free radical absorber.

KEY WORDS sulfite catalyzed, sulfite stabilized, sulfite autoxidation/mechanism