

实验一 冷却水旋转挂片腐蚀实验

一、实验目的

- 1、掌握工业冷却水中主要的几种离子的分析方法；
- 2、学会 pH 计和浑浊度仪等常用仪器的使用方法；
- 3、掌握冷却水静态阻垢和旋转挂片腐蚀评定原理；
- 4、熟练冷却水静态阻垢和旋转挂片腐蚀评定操作方法和计算。

二、实验原理

1、冷却水中钙离子的测定机理

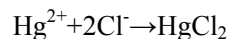
在 pH>12 时，水样中 Mg^{2+} 生成 $Mg(OH)_2$ 沉淀，选用钙黄氯素为指示剂，在 pH>12 时，指示剂本身荧光消失，而 Ca^{2+} 则升具有黄绿色的荧光络合物，为了便于观察终点，加入少量酚酞为补色，用 EDTA 标准液络合滴定 Ca^{2+} 到终止点时，溶液由黄绿色荧光变为荧光消失而带红色。

2、冷却水中镁离子的测定机理

在 pH=10 的氨性缓冲液中，以酸性铬兰 K 为指示剂，以乙二胺四乙酸二钠(EDTA)标准溶液螯合滴定钙镁含量，从中减去钙量即为镁量。

3、冷却水中氯离子的测定原理

硝酸汞与水的氯化物生成难离解的氯化汞



滴定到达终点时，硝酸汞即与指示剂二苯卡巴肼生成紫色络合物。滴定时 PH 值在 3.0~3.5 之间。

4、冷却水中碱度的测定原理

中和 1 升水样至某一指定的 pH 值所需酸的毫克数称为碱度。一般用酚酞作指示剂滴定到 pH 值 8.3 时所测定的碱度为酚酞碱度(P)。它主要归因于水中的 OH^{-} 和 CO_3^{2-} 。以甲基橙作指示剂继续滴定到 pH4.5 时所测的碱度(包括前者酚酞碱度)称为甲基橙碱度(M)。它包括 OH^{-} 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^{-} 以及其它弱酸盐等产生的碱度，所以甲基橙碱度即为总碱度。

5、冷却水中 pH 值的测定原理

电位测定 pH 值是测量指示电极(玻璃电极)与参比电极(饱和甘汞电极)之间的电位差, 参比电极的电位是恒定的, 指示电极的电位随溶液中的 pH 值不同而改变, 因此可以通过测量两电极之间的电位差而准确测量水溶液的 pH 值, 应用 pH 值可以直接测得溶液得 pH 值。

6、冷却水中浊度的测定原理

造成混浊度的主要原因是水中存在许多悬浮物和大小不一的胶体颗粒, 它们都能够散射光线, 水样中的悬浮物与胶体颗粒越多, 散射光越亮。反之水样越清, 散射光越暗。当光源经过散射后, 传过水柱的光线强度减弱, 透射光强度降低, 所以水样越浑浊透光强度越弱, 而散射光线越强, 水样越清, 透光强度越强, 而散射光线则越弱。光电式浊度仪就是利用这个原理将一定的光源照射水样后, 所产生的散射光与透射强度的变化来测定水样的浊度。当光束通过样品时, 光能量就会被浑浊物减弱产生“吸光度”, 其在一定的浊度范围内符合 Lambert-Beer 定律的关系: $A=KCL$ (A—吸光度; C—水样浊度; L—光径长度)

7、冷却水静态阻垢原理

各种阻垢剂添加到冷却水中后, 能使易成垢的 Ca^{2+} 离子保留在水中, 而不加阻垢剂的冷却水加热后 Ca^{2+} 就减少, 对不加阻垢剂和加入阻垢剂的水样同时加热, 促使 CaCO_3 析出, 然后再测定水中的 Ca^{2+} 含量变化, 来作为评定阻垢剂效率的依据。

8、冷却水旋转挂片腐蚀评定原理

失重法是评定金属腐蚀速度的一种经典方法。根据金属腐蚀原理可知, 金属腐蚀过程是金属阳极溶解的过程。因此金属被腐蚀的结果是失去重量。本试验是将本标准碳钢挂片, 悬挂在旋转挂片装置上, 用马达带动装置在水中旋转运动, 以模拟流速, 并添加缓蚀剂, 经过一段时间, 取出测定其重量变化, 计算腐蚀速度。

三、实验设备及材料

1、实验用药品:

盐酸、无水乙醇、六次甲基四胺、氯化钙、碳酸钠、氢氧化钠、乙二胺四乙酸二钠、氨水、氯化氨、氢氧化钾、硝酸。(用分析纯药品即可)阻垢剂和缓蚀剂自配。

2、实验用试片:

普通碳钢。

3、实验用仪器设备:

玻璃恒温水浴、超声波清洗器、电子天平、电吹风、旋转挂片装置、PHS-3C 型精密

pH 计、GDS-3A 光电式浑浊度仪、玻璃电极与甘汞电极、或复合电极等设备；100ml 容量瓶、烧杯、酸碱滴定管；镊子、玻璃棒、洗瓶、干燥器、砂布、酒精棉球等辅助工具与消耗材料。

4、实验用指示剂：

钙黄绿素指示剂、酸性铬兰 K—萘酚绿 B 混合指示剂、甲基橙指示剂。

四、实验方法及步骤

1、南京自来水中钙：

测定南京自来水中钙。

2、冷却水：

根据南京自来水中钙配三倍水。

3、冷却水中钙离子浓度测定：

用移液管吸取 25ml 水样于 250ml 锥形瓶中，加入 20%KOH 5ml，加入 30mg 钙黄素—酚酞指示剂，在黑色背景下用 EDTA 标准液滴定至溶液由黄绿色突然荧光消失，并出现红色时即为终点，记下所消耗的 EDTA 标准液的体积和所取水样的毫升数。

水样中钙离子含量 X(毫克/升)按下式计算：

$$X = \frac{M \times V_1 \times 40.08}{V} \times 1000$$

式中：M—EDTA 标准溶液摩尔浓度

V₁—消耗的 EDTA 标准溶液体积，毫升

V—所取水样体积，毫升

40.08—钙的原子量

4、冷却水中镁离子浓度测定：

吸取 25ml 水样于 250ml 锥形瓶中，加入 10ml 氨性缓冲溶液。加入少量酸性铬兰 K—萘酚绿 B 指示剂。用 EDTA 标准溶液滴定至溶液由酒红色突变为纯蓝色即为终点。记录所消耗的 EDTA 标准溶液毫升数 V₂。

水样中镁离子含量 X(毫克/升)按下式计算：

$$X = \frac{M \times (V_2 - V_1) \times 24.31}{V} \times 1000$$

式中： M—EDTA 标准溶液摩尔浓度

V_1 —滴定钙所消耗的EDTA标准溶液体积，毫升

V_2 —滴定钙镁含量时所消耗的EDTA标准溶液体积，毫升

V—所吸取水样体积，毫升

24.31—镁的原子量

5、冷却水中氯离子浓度测定：

用移液管吸取 50ml水样于 250ml锥形瓶中，加 10 二苯卡巴肼—溴酚兰混合指示剂，用 0.2N HNO₃调节溶液的颜色由蓝色变为黄绿色，再过量 10 滴 0.05N HNO₃，此时溶液应呈黄色，用硝酸汞标准溶液滴定到溶液出现黄色时，缓慢滴定并剧烈摇动至出现不消失的淡紫色即为终点。

水样中氯离子含量 X(毫升/升)按下式计算：

$$X = \frac{M \times V_1 \times 35.45}{V} \times 1000$$

式中： N—硝酸汞标准溶液浓度

V_1 —滴定时所消耗的硝酸汞标准溶液的体积，毫升

V—所吸取水样体积，毫升

35.45—氯的原子量

6、冷却水中碱度的测定：

(1)酚酞碱度的测定

用移液管吸取 50ml 水样于 250ml 锥形瓶中，加 4 滴酚酞指示剂，若水样出现红色，用盐酸标准溶液滴定至红色刚好褪去，记下用量 P(毫升)，如果加入酚酞指示剂后，无红色出现，则表示水样中没有酚酞碱度。

(2)甲基橙碱度的测定

在测定过酚酞碱度的上述水样中，再加入 4 滴溴甲酚绿甲基橙混合指示剂，若水样出现浅绿，用盐酸标准溶液滴定溶液出现浅绿变为浅黄色即为终点，记下消耗盐酸标准溶液总用量 M(毫升)。

水样中酚酞碱度 X(毫克当量/升)按下式计算：

$$X = \frac{P \times N}{V} \times 1000$$

水样中甲基橙碱度 Y(毫克当量/升)按下式计算:

$$X = \frac{M \times N}{V} \times 1000$$

式中: P—以酚酞为指示剂滴定时的盐酸标准溶液体积, 毫升

M—滴定时所消耗的盐酸标准溶液的总容积, 毫升

N—盐酸标准溶液的当量浓度, 毫升

V—水样的体积, 毫升

7、冷却水中 pH 值的测定:

(1)预备:

- ① 安装多功能电极架;
- ② 安装 pH 复合电极于电极架上;
- ③ 拔下电极下端保护套, 拉下电极上端橡皮套露出上端小孔;
- ④ 蒸馏水清洗电极。

(2) 标定

- ① 插入电极→开电源→按“pH/mV”按钮进入 pH 测量状态→按“温度”按钮温度灯亮, 使显示为溶液温度, 按“确认”键, 仪器回到 pH 测量状态;
- ② 插入蒸馏水清洗过的电极于 pH=6.86 的标准缓冲溶液中, 待读数稳定后按“定位”键(此时 pH 指示灯慢闪烁)使读数为该溶液当时温度下的 pH 值(须参见标准缓冲溶液的 pH 值与温度关系对照表), 然后按“确认”键, 仪器进入 pH 测量状态(pH 指示灯停止闪烁);
- ③ 插入蒸馏水清洗过的电极于 pH=4.00 的标准缓冲溶液中, 待读数稳定后按“斜率”键(此时 pH 指示灯快闪烁)使读数为该溶液当时温度下的 pH 值, 然后按“确认”键(pH 指示灯停止闪烁), 仪器进入 pH 测量状态, 标定完成;

注一: 经标定后“定位”键、“斜率”键不能再按, 若触动此键, 此时 pH 指示灯闪烁, 只需按“pH/mV”测量键重新进入 pH 测量即可, 而无须再行标定;

注二: 标定过程中若操作失误或按错键, 可关闭电源, 然后按住“确认”键再开启电源, 重新标定;

(3)测量

- ① 将电极移上, 用蒸馏水清洗电极头部, 再用被测溶液清洗一次;
- ② 被测溶液与标定溶液的温度若相同则跳过本步骤直接进行下面的第“③”步; 若

不同则需进行本步骤。用温度计测出被测溶液的温度值→按“温度”键，使仪器显示为被测溶液的温度值→按“确认”键；

③ 将电极插入被测溶液中，用玻璃棒搅拌溶液使均匀，读出该溶液的 pH 值。

8、冷却水中浊度的测定:

(1) 根据水样浑浊度程度的高低对应选择高浊度水样槽、低浊度水样槽。具体方法是测定浑浊度在 0~30ppm 的水样，需用低浊度水样槽(长水样槽)，测定高浊度水样(20~100ppm)，用高浊度水样槽(短水样槽)；

(2) 低浊度(0~30ppm)水样的测定：

(a)将零浊度水注入水样槽(水应淹没两光学玻璃)放入试样室(水槽有号码的一面对着测量室右端)，盖上盖板，调节面板上“调零”旋钮，将指针调至零刻度，取出水样槽；

(b)将被测水样注入水样槽，放入试样室，盖上盖板即可读数。

(3) 高浊度(20~100ppm)水样的测定：

(a)将零浊度水注入水样槽(水槽有号码的一端对着测量室右端)，然后将 20ppm 基准板插入水样槽右端，将水样槽放入试样室中间，盖上盖板，调节面板上“调零”旋钮，将指针调至下刻度线 20 处，取出水样槽；

(b) 取出 20ppm 基准板，将被测水样注入水样槽，然后将水样槽放入试样室中间，盖上盖板即可读数。

(4)关机。

注意：一、水样温度与室温相差较大时，光学玻璃产生的雾气必须用干布擦净，并迅速测定；

注意二、应用被测水样洗涤水样槽后，方可进行测定，以免影响测定精度；

注意三、零浊度水可用二次蒸馏水或符合要求的去离子水；

注意四、20ppm 基准板上的调节螺丝不准擅自松动，否则影响高浊度测量精度；

注意五、注入零浊度水调节面板上“调零”旋钮时，如指针向右偏无反应(即光路关闭)，可手动连续按测量室右下方的小轴。

9、冷却水静态阻垢

在 100ml容量瓶中，加入冷却水，再加入一定量的阻垢剂(注：一只不加阻垢剂作为空白)，用冷却水稀释至刻度，摇匀，一起放入已恒温的水浴中(50℃)恒温 24 小时后取出，冷却至室温，过滤后吸取 25ml滤液于三角瓶中，加入适量蒸馏水，用EDTA标准液络合滴定法测定Ca²⁺含量。并按下式计算阻垢率：

$$\text{阻垢率}\% = \frac{V_1 - V_0}{V_T - V_0} \times 100\%$$

式中：V₁—溶液加有阻垢剂时，滴定 25ml 水样所消耗的 EDTA 标准溶液体积(ml)

V₀—溶液不有阻垢剂时，滴定 25ml水样所消耗的EDTA标准溶液体积(ml)

V_T—滴定总钙所消耗的EDTA标准溶液的体积(ml)，即取上述 0.1MCaCl22ml用蒸馏水稀释到 100ml，再在其中吸取 25ml，用EDTA标准溶液滴定所消耗的体积(ml)。

10、冷却水旋转挂片腐蚀评定：

- (1) 挂片前处理：将标准挂片浸于水溶液前，检查试片表面应无明显的划痕、裂纹和斑点。用游标卡尺精确地测其尺寸，然后用洗涤剂擦洗，水冲洗。再用无水乙醇擦洗。除去表面油脂，用电吹风干燥，将试片置于干燥器中，冷却至室温后，用分析天平称重，记下挂片重量(W₁)。
- (2) 正常运行：将试片固定再旋转挂片装置上，浸于试验水中进行旋转，控制挂片再水中旋转速度在 0.5 米/秒左右，水浴加热至 50℃时进行 72 小时的腐蚀试验。
- (3) 试片后处理，将已腐蚀的试片取出后，至于阻化盐酸溶液中，用棉球将腐蚀产物仔细地擦洗，直至裸露出金属基体为止，然后后用水冲洗，并用 0.2NNaOH溶液中和，再用水冲洗。然后用乙醇擦洗，用电风吹干，置于干燥器中冷却至室温，用分析天平称重，记下挂片重量(W₂)

$$\text{腐蚀速度(克/米}^2\cdot\text{时)} = \frac{W_1 - W_0}{F \cdot t} \times 100\%$$

式中： W₁—挂片未腐蚀前的重量(克)

W₂—挂片腐蚀后并经过处理的重量(克)

F—挂片表面积(米²)

t—挂片被腐蚀时间(小时)

在评定缓蚀效果时，同时作空白对照(不加缓蚀剂)，并按照下式计算缓蚀率

$$\text{缓蚀率}\% = \frac{K_1 - K_2}{K_1} \times 100\%$$

式中： K₁—不加缓蚀剂时的腐蚀速度

K₂—加入缓蚀剂时的腐蚀速度

五、实验报告要求

- 1、 将实验数据填入实验报告。
- 2、 根据南京自来水中钙、镁离子和碱度的测定的数据，计算出南京自来水中钙、镁离子浓度和碱度。
- 3、 根据对配制的冷却水中钙、镁离子和碱度的测定的数据，计算出配制的冷却水中钙、镁离子浓度和碱度。
- 4、 根据对配制的冷却水中氯离子测定的数据，计算出配制的冷却水氯离子浓度。
- 5、 按照 pH 值和浊度的测定方法将测定配制的冷却水中的 pH 值和浊度值记录下来。
- 6、 根据冷却水静态阻垢实验数据计算出阻垢率。
- 7、 根据冷却水旋转挂片腐蚀实验数据计算出腐蚀速率与缓蚀率。
- 8、 简述 P 碱度和 M 碱度的概念

六、注意事项

- 1、 玻璃电极的球泡较薄，必须轻拿轻放，安装时玻璃泡必须比甘汞电极陶瓷芯稍高一些，以免在搅动时碰坏，清洗后，只能用滤纸吸干，以免擦破。
- 2、 使用电子天平称重时一定要清零。
- 3、 在配水时，钙、镁离子和碳酸氢根离子要分开放，要分别测定钙、镁离子和碱度，在将两部分放在一起之前，需将缓蚀阻垢剂加入。

七、思考题

在配水时，为何要将钙、镁离子和碳酸氢根离子要分开放？要分别测定钙、镁离子和碱度，在将两部分放在一起之前，需将缓蚀阻垢剂加入？

(执笔人:周永璋)