

摘要

目前大多数中央空调冷却水系统采用的是敞开式循环系统，冷却水在不断循环过程中会产生沉积物的附着、设备的腐蚀以及微生物的大量滋生。目前大多数单位没有针对性、不经常或不对中央空调系统冷却塔进行去污处理或消毒杀菌处理，其水质不能得到保障。而空调冷却水与其它工业冷却水不同，对人体健康有潜在的危险。如适宜在中央空调冷却水系统中生长和繁殖的军团菌有可能导致军团病的发生，所以对空调冷却水进行处理、改善其水质非常必要。臭氧作为一种水处理药剂，具有极强的氧化性，不但可以杀灭细菌，而且能够起到阻垢和缓蚀的作用。

本论文以中央空调循环冷却水为研究对象，进行了臭氧处理空调循环冷却水的实验研究。实验首先测试并分析了中央空调循环冷却水的水质，总结了空调冷却水的水质特点。通过对水中臭氧浓度测定方法的比较，确定了本次实验采用靛红钠法测定水中臭氧浓度。实验过程中，处理水中的臭氧浓度根据氧气流量的不同以及臭氧和水接触时间的不同加以控制。实验研究了不同的氧气流量和不同的接触时间对臭氧缓蚀、阻垢和杀菌效果的影响。同时实验还研究了臭氧分别与缓蚀剂钼酸钠和六偏磷酸钠共同作用时对缓蚀效果的影响，以及臭氧分别与阻垢剂聚丙烯酸和六偏磷酸钠共同作用时对阻垢率的影响。

通过对中央空调冷却水水质分析，得出中央空调循环冷却水中的碱度和硬度都非常高，属于易腐蚀和易结垢型水质。臭氧处理空调冷却水的实验结果表明：（1）臭氧处理中央空调循环冷却水时具有一定的缓蚀效果。当水中臭氧浓度 $[O_3]_c$ 值小于0.5mg/L时，冷却水对设备的腐蚀速率随着臭氧浓度的增加而减小，缓蚀率随着臭氧浓度的增加而增加，缓蚀效果较好。当水中 $[O_3]_c$ 值大于0.5mg/L时，腐蚀速率随着臭氧浓度的增加而增加，缓蚀率随着臭氧浓度的增加而减小。（2）臭氧与钼酸钠共同作用时，两者可以很好的发挥协同作用，比两者单独作用时效果好。臭氧与六偏磷酸钠共同作用下缓蚀效果没有得到提高，两者不能起到协同作用。（3）臭氧不参与水垢的反应，对去除污垢的效果比较明显，阻垢率在20%左右。（4）臭氧和聚丙烯酸共同作用时的阻垢效果较好，阻垢率基本上在65%~85%范围之间，两者可以发挥协同作用。臭氧和六偏磷酸钠共同作用时的阻垢效果比臭氧单独作用时好，比六偏磷酸钢单独作用时差。（5）臭氧具有较好的杀菌效果，杀菌率可达99%以上。

关键词: 臭氧, 氧化, 缓蚀, 阻垢, 杀菌, 空调冷却水

ABSTRACT

Most of systems of central air-conditioning are open circulating cooling water systems. In the circulating process ,the fouling and corrosion is caused, and the microorganism massively multiplies. At present most of central air-conditioning systems are not cleaned and disinfected or sterilized, so the water quality can not be ensured. But the air-conditioning cooling water is different from other industrial cooling water, because it is dangerous to the human body. For instance, legionella growing and breeding in central air-conditioning cooling water system may cause legionnaires' disease, so it is necessary to treat air-conditioning cooling water and improve its water quality. Ozone as the treatment method has very strong oxidation, so it not only can sterilizes but also can reduce scaling and corrosion.

In this paper,taking central air-conditioning cooling water as the object of study, the experiment about central air-conditioning recirculating cooling water treated with ozone has been carried out. In the experiment,water quality of central air-conditioning recirculating cooling water has first been tested and analysed, and the characteristics of water quality of air-conditioning cooling water have been summed up. Comparing with the methods detecting the concentration of ozone in water, the indigo disulphonate method is adopted. In the process of the experiment, the concentration of ozone in water is controled by different oxygen rate of flow and different contact time of ozone and water. The influence of different oxygen rate of flow and different contact time on ozone's effect of anticorrosion, antiscaling and sterilization has been studied. Meanwhile, the influence of the ozone and molybdic acid sodium as well as the ozone and six slanting sodium phosphate on the effect of anticorrosion, and the influence of the ozone and polyacrylic acid as well as the ozone and six slanting sodium phosphate on the effect of antiscaling have also been studied.

Through the analysis to the central air-conditioning cooling water quality, the conclusion is that the alkalinity and hardness of central air-conditioning recirculating cooling water are both very high , so it belongs to the kind of water quality easily to corrode and scale. The experimental results indicated: (1)Ozone has certain effect on anticorrosion in the treatment of central air-conditioning recirculating cooling water. While $[O_3]_{re}$ is less than 0.5 mg/L, the corrosion rate decreases with the increase of ozone's concentration, and the anticorrosion rat

increases with the increase of ozone's concentration ,so the effect of anticorrosion is good. While $[O_3]_{re}$ is more than 0.5 mg/L, the corrosion rate increases with the increase of ozone's concentration, and the anticorrosion rate decreases with the increase of ozone's concentration. (2) When the ozone and the molybdic acid sodium are used in cooling water together, they can cooperate well, so the effect is better than any one of them used alone . When the ozone and the six slanting sodium phosphate are used together , the effect of anticorrosion has not been improved, so they cannot cooperate well. (3) The ozone does not participate in the reaction of scale, but the effect of removing fouling is quite obviously, and the antiscale rate is about 20%. (4) When the ozone and the polyacrylic acid are used together, the effect of the antiscale is good, and antiscale rate is basically between 65% ~85%, so they can cooperate well. When the ozone and the six slanting sodium phosphate are used together ,the effect of antiscale is better than the ozone alone but worse than the six slanting sodium phosphate alone. (5) The ozone has the better sterilization effect, and the sterilization rate can reach to 99%.

Key words: ozone, oxidation, anticorrosion, antiscale, sterilization, air-conditioning cooling water

原创性声明

本人郑重声明：所提交的学位论文是本人在导师的指导下，独立进行研究取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，论文中不含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得山东建筑大学或其他教育机构的学位证书而使用过的材料。对本文的研究作出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人承担本声明的法律责任。

学位论文作者签名：刘艳菊 日期 2007.6.25

学位论文使用授权声明

本学位论文作者完全了解山东建筑大学有关保留、使用学位论文的规定，即：山东建筑大学有权保留并向国家有关部门或机构送交学位论文的复印件和磁盘，允许论文被查阅和借阅。本人授权山东建筑大学可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或其它手段保存、汇编学位论文。

保密论文在解密后遵守此声明。

学位论文作者签名：刘艳菊 日期 2007.6.25

导师签名：李梅 日期 2007.6.25

第1章 绪论

1.1 研究背景

1.1.1 中央空调循环冷却水存在的水质问题

随着我国经济的快速增长和人们对环境要求的提高，中央空调广泛地应用于工作、生活和娱乐等场所。特别是在冬季寒冷、夏季酷热的地区，近几年中央空调设备增加极为迅速。

循环冷却水系统是冷却水系统的一种，又分封闭式和敞开式两种，而敞开式循环冷却水系统以效果好、造价低而广泛应用于工程中。敞开式系统的冷却水用过后需收回循环再用，水的再冷却是通过冷却塔来进行的。冷却水再循环过程中要与空气接触，水量会发生变化，需对系统定量补水，并排出定量的浓缩水。

敞开式冷却塔在运行当中，系统内循环冷却水与空气有大量的接触。水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子，溶解性固体，悬浮物逐渐增加，另外空气中的粉尘、杂物、可溶性气体进入水中使水质发生很大的变化，使系统中产生沉积物的附着、设备的腐蚀以及微生物的大量滋生等问题^[1]。水垢、腐蚀和生物粘泥，三者并不是孤立的，是互相联系和相互影响的，如盐垢和污垢往往结合在一起，结垢和粘泥能引起或加重腐蚀，从而使结垢、腐蚀和微生物繁殖成为空调循环冷却水系统的三大问题。,

在夏秋季节，中央空调冷却水系统不仅有适宜军团菌生长和繁殖的水温，冷却水中含有的无机盐、有机物和微生物也为军团菌提供了营养物质，因此空调冷却水系统是军团菌生长繁殖的重要场所(军团病是微生物学家 Joseph McDade 在 1976 年发现的)^[2]。当冷却塔水被军团菌污染后，通过空调机入口、门窗和通风管等被抽入室内或在冷却塔一定范围内经雾化形成气溶胶，人群经呼吸道吸入而感染，若此时人体抵抗力降低或菌株的毒力增强，就可能导致军团病的发生和流行，将对人类的健康造成严重危害^[3,4]。

1.1.2 中央空调冷却水水质问题造成的危害

循环冷却水系统中主要存在的结垢、腐蚀和微生物繁殖三大问题会对系统造成严重危害^[5,6]。主要危害有以下几个方面。

(1) 降低传热效率

循环冷却水系统用于冷却工艺，进行热量传递是它的根本目的，所以较高的热导率对于发挥系统的作用是十分必要的，而由于水垢腐蚀产物和微生物粘泥的导热率远小于金属，因此它们的存在就大大地降低了系统的传热效率。表 1.1 是一些物质的热导率。

表 1.1 一些物质的热导率

物质种类	热导率[W/(m.K)]	物质种类	热导率[W/(m.K)]
碳素钢	34.9-52.3	腐蚀垢	0.58
铸铁	29.1-58.2	粘泥	0.58
铜	302.4-395.4	碳酸盐垢	0.58-5.8
黄铜	87.2-116.3	生物膜	0.52-0.71

由于传热效率降低而造成投资增加，能量消耗增加，维护清洗费用增加，产品质量降低，设备折旧率高等问题，使工业生产效益下降。据报道，1992 年我国由于以上原因而造成的损失相当于工业生产总值的 0.3%，这还没有包括在工业生产总值中占有一定比例的火电厂、化肥厂、水泥厂、造纸厂等小型乡镇企业和城市供暖所造成的损失。

（2）破坏系统结构

由于腐蚀使金属不断溶解，使输水管壁越来越薄，甚至发生穿孔，使工艺介质外泄，损失物料污染水体，更严重的是由于点蚀、孔蚀使系统结构强度下降，有发生重大事故的隐患。

（3）堵塞管道

由于水垢腐蚀产物特别是微生物粘泥附着在管壁表面会使循环冷却水的流量变小甚至会堵塞整个管道，使流量变为零，严重妨碍了生产的正常运行，迫使停产清洗。

（4）危害健康

免疫力低下的人群，一旦吸入了被军团菌污染的空气，就可能患上一种症状类似肺炎的疾病，称作军团病。在国外一些发达国家，由于现代化程度较高，空调循环冷却水等系统的应用极为广泛，因此军团病的爆发屡见不鲜。如：1976 年，美国“费城军团病事件”，221 人感染，34 人死亡；1985 年，英国历史上遭受最严重的一次军团病袭击，当时 174 人感染，46 人死亡；1988 年，英国广播公司遭遇军团病，50 人感染，3 人死亡；1999 年，荷兰爆发军团病，50 人感染，13 人死亡，2000 年，澳大利亚爆发军团病，包括该国财政部长在内的 80 人感染，2 人死亡等。从这些数字中，可以看出军团菌污染具有极大的潜在危害，一旦军团病大规模爆发，往往伴随着较高的死亡率。由于我国总体

的经济水平还比较低，因此我国有关军团病大规模爆发的报道极少。但是小规模、小范围的爆发和军团病病例屡有发生，并且已有多起因救治不及而身亡的病例。

1.1.3 中央空调循环冷却水处理现状

中央空调冷却水系统的循环水处理一直是人们争论和探讨的问题，目前国内空调冷却水的处理主要有以下几种方式^[7]。

- (1) 不进行处理或采取简单地排污来控制结垢或腐蚀。
- (2) 补充水进行软化来控制循环水水质。
- (3) 冷却水系统上增设静电水处理器，来防垢、除垢、杀菌和灭藻。
- (4) 在冷却水系统中投加药剂（阻垢、缓蚀、杀菌、灭藻）来控制结垢，腐蚀和微生物的繁殖。

上述几种处理方式存在的问题：

(1) 不进行处理的方式，从表面上看，短时间未见有什么严重的问题。但是，两至三年后，这种错误的运行造成降低传热效率和堵塞管道等严重后果，并且有可能带来不可挽回的严重事故，如果单采取排污，浪费巨大。

(2) 采取软化处理的目的是去除 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子，实践表明带来的不仅初步投资大，运行费用高，而且仍会引起设备和管路的腐蚀、结垢和微生物的繁殖，这是由于水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子减少了，水中溶解氧、 CO_2 、氯离子对金属的腐蚀推动了缓冲作用，水中的铁与溶解氧产生了自催化反应，生成氢氧化亚铁，在溶解氧存在的条件下，氢氧化亚铁在适当的温度下形成了 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 即铁锈。实测表明在北京市自来水中碳钢的腐蚀率为 1.12mm/a，软化水中腐蚀率为 3.27mm/a，对腐蚀物垢样分析中 Fe_2O_3 的含量占 77.6%。

(3) 电水处理器是近几年来在中央空调冷却水循环系统中开始采用的一种水质控制方式。它利用了物理作用的原理，利用静电场进行水处理。但从测试结果来看，除垢效果一般，对缓蚀和杀菌作用，经检测没有变化。此外，该设备价格昂贵。

(4) 在循环冷却水系统中投加阻垢、缓蚀、杀菌、灭藻剂来抑制结垢、腐蚀和微生物的繁殖，阻垢的作用是防止 CaCO_3 的晶核生成，防止 CaCO_3 的晶体生长，分散 CaCO_3 晶体，使其不产生凝聚。缓蚀作用是包括对铁离子的封闭作用和对氢氧化亚铁的分散作用。化学药剂处理方法的操作过程繁琐，且各种药剂在水中进行复配和循环作用时，很可能不只发挥一种效用，有时还会彼此产生副作用，从而降低了药剂的效果；大量药剂的投加亦会带来对环境的二次污染^[8]。

近年来，在循环冷却水中发现了一种对人体有毒害作用的格兰氏阳性病原体((LDB)。从而，使化学药剂处理法受到了极大的挑战，迫使人们努力寻找一种高效的、对环境无毒害的新型水处理药剂^[9]。

1.1.4 臭氧在循环冷却水中的应用

Pryor 认为臭氧能阻垢、缓蚀、杀菌和灭藻^[10]。Eedlstein 等认为臭氧可杀灭空调冷却水循环系统中的军团菌^[11]。在漂白剂、氯、溴、季铵化合物和臭氧五种杀生剂中臭氧的杀菌效果最好，尤其是杀灭军团菌的效果，其它四种杀生剂是无法相比的。据不完全统计，已有近 80 种化学杀虫剂用于杀灭冷却循环水中军团菌及其它细菌，然而效果都不理想^[12]。

臭氧处理法是利用臭氧作为唯一的水处理药剂来达到缓蚀、阻垢、杀菌和灭藻的目的。该方法具有以下几方面优点：

- (1) 臭氧处理的运行费用较低，低于传统化学处理法。
- (2) 可以实现零排放，有效地节约用水。
- (3) 不需加入其它任何化学药品，这样就不会象传统化学药剂处理那样给环境带来污染。
- (4) 不需进行 pH 值控制，根据目前的研究，在臭氧处理系统中，其 pH 值在 7.8-9.0 均不会对系统处理效果带来不良影响。
- (5) 系统中大量的微生物被杀死，使其中生物污垢得到有效控制，并且不可能产生适应臭氧的菌株。
- (6) 系统不产生结垢现象，同时原来形成的垢，在运用臭氧处理后也可被有效地去除。
- (7) 臭氧对系统有良好的缓蚀作用，利用臭氧处理，可以使其腐蚀速度比化学药剂处理小 50% 以上^[13]。

1.2 研究现状

1.2.1 国外研究现状

1785 年，德国人在使用电机时，发现在电机放电时产生一种异味。1840 年法国科学家 (Schonbein) 将此异味确定为 O₃，而命名为 ozone (臭氧)。自此以后，欧洲的科学家率先开始研究臭氧的特性和功用，发现广谱的灭菌效果后，开始工业生产应用。

1902 年, 德国帕德博恩建立了第一座用臭氧处理水质的大规模水厂, 开创了臭氧水处理的先河, 现在世界上已有数千座臭氧水厂。欧美、日本、加拿大等国家的自来水厂应用臭氧已达到普及程度。美国七十年代初开始利用臭氧处理生活污水。美、日、德、法等国家近年来都建立了大规模的臭氧污水处理厂。

20 世纪 70 年代末期, 臭氧被首次应用于冷却塔的水处理, 当时的军团菌正处于民众关注的焦点。从上世纪 80 年代起, 臭氧法处理冷却水技术在欧美等一些发达国家兴起, 大量应用于实际工程中^[14]。70 年代末, 美国进行了大量的循环冷却水的臭氧处理研究。美国学者 Ogden 在 1970 年指出, 由于臭氧是仅次于 F2 的第二强氧化剂, 在水中即使仅有百万分之几, 就可以氧化分解种类繁多的细菌、藻类等有机物和一些还原性无机物^[12]。臭氧的氧化作用比氯气更迅速、更彻底, 且不留任何余味和有害残留物。一般来说, 0.5h 后所加入的臭氧便基本消失。1975 年 Merritt 对臭氧处理循环冷却水进行了研究, 但是, 他仅限于研究臭氧在系统中的杀生作用^[15]。

1976 年美国宇航局(NASA)对下属公司的冷却水处理系统进行研究, 承担这项研究工作的美国喷气推进实验室的研究结果表明, 他们利用臭氧作唯一水处理药剂处理冷却水可以减少排污, 冷却水水质较好, 还可以在较高的浓缩倍数下运行^[16]。

20 世纪 80 年代中期, 美国宇航局在佛罗里达州肯尼迪宇航中心进行了臭氧处理冷却水长达 14 个月的实际运行, 试验证明了臭氧不仅具有杀菌作用, 也有缓蚀和阻垢作用, 并且可以使水质变清^[17]。

1990 年的第 51 届国际水会议上, 美国全国水处理公司的 Pryor 介绍了该公司在最近 3 年内, 利用臭氧处理法成功地处理了 130 多座冷却塔的冷却水^[18]。同时, Pryor 还介绍了 6 个臭氧处理法处理循环冷却水的例子, 其中两个为: (1) 某半导体生产企业的冷却水循环系统。从 1988 年采用臭氧处理法后, 腐蚀速率比原来化学法时降低了 80% 以上、细菌总数减少了 99% 以上。由于系统的浓缩倍数增加, 每年可节约用水 1.32 万 m³ 左右。与化学法相比, 每年节省 19456 美元。(2) 某医院的空调冷却水循环系统。在 1988 年开始采用臭氧处理法, 通入臭氧一周后, 细菌总数比采用化学法时减少 99.9%, 节水 5677 m³, 与化学法相比, 每年节省 4276 美元。

1.2.2 国内研究现状

在国内, 王业耀进行过臭氧处理循环冷却水机理和工艺的研究^[19]。张平进行过臭氧作为循环冷却水中单一水质稳定剂的试验研究, 研究了臭氧的阻垢缓蚀机理以及在不同

浓缩倍数条件下, 臭氧的作用效果比较^[20]。

虽然关于臭氧处理循环冷却水的研究很多, 但是理论上尚未达到成熟阶段, 各研究者得到的结果和所持的观点也有很大差异, 并且臭氧用于空调冷却水的一些基本问题尚不十分明确。目前在国内臭氧还没有应用于冷却水系统, 实验室研究较多, 还没有发现有关臭氧处理中央空调循环冷却水的文献。关于臭氧在循环冷却水中的缓蚀、阻垢、杀菌作用已有一些报道, 但各种观点不一, 使得推广使用受到限制。

1.3 研究意义

我国是个缺水的国家, 人均水资源的拥有量只有世界平均水平的四分之一。在我国城市供水中 80%以上是作为工业用水的, 工业用水量从 20 世纪 80 年代初期的 283.9 亿 m^3/a , 发展到 20 世纪末已超过 1126 亿 m^3/a , 每年工业用水以 6%的速度持续增长^[21]。所以节能节水对工业持续发展有着极其重要的作用。

在工业用水中用量最大的是工业用冷却水, 约占工业用水总量的 90%以上^[22,23]。工业冷却水, 初期采用直流水, 那些水源充足的地方至今仍然采用。用直流水的优点是简单、方便。现在为解决城市供水, 需要节约用水, 继续采用直流水已行不通, 必须代之以循环冷却水。

在发达国家工业用水的重复使用率已达到 80%~90%, 水的浓缩倍率已达到 6~8 倍。而我国的水的利用率平均不 50%, 循环冷却水的浓缩倍率绝大多数在 2~3 倍的水平, 有的甚至在 1.5 倍以下^[24]。并且中国正处于重工业化阶段的加速期, 像冶金、电力、化工、水泥等高耗能产业的每单位产品所消耗的能源, 比世界先进水平高 40%以上, 每万元人民币的国内生产总值所消耗的水资源是世界平均水平的四倍。从节能节水来说, 这是资源的巨大浪费, 同时也加大了对环境水质的污染。因此提高水的利用率, 降低环境污染已成为当今工业水处理的一大课题。

我国从 20 世纪 80 年代初期, 已开始对饮用水消毒和工业废水深度处理加以关注, 目前臭氧多用于城市给水, 污水回用。关于臭氧处理冷却水的研究很少, 在臭氧用于脱垢, 缓蚀灭菌的冷却水处理方面还刚刚开始。在国内大多数空调系统冷却水的处理采用的是化学药剂法, 一般是根据水质情况向冷却水系统添加缓蚀剂、阻垢剂和杀菌剂, 还没有发现臭氧处理空调冷却水的相关文献。由于臭氧法处理的经济性, 可靠性及绝对无毒、无二次污染、就地产生等一系列优点, 臭氧在冷却水处理方面的应用, 在我国是指日可待的。因此研究臭氧在空调循环冷却水中的应用具有十分重要的实际意义。

1.4 研究内容

由于臭氧在应用过程中会产生很少量的化学物质而且无有毒物质排放，使得臭氧在空调循环冷却水处理中可成为高效的水处理药剂。本课题主要研究内容：

(1) 分析中央空调冷却水水质特点。

主要是对济南市多个大型宾馆、超市的中央空调冷却水进行取样，测定水质，归纳总结水质特点。

(2) 比较碘量法和靛红钠法测定水中臭氧浓度准确性和稳定性的试验研究。

(3) 不同臭氧浓度，不同接触时间对缓蚀效果影响的试验研究。

测定在不同臭氧浓度和不同接触时间下臭氧对碳钢的腐蚀速度和缓蚀率，臭氧对钼酸钠和六偏磷酸钠缓蚀效果的影响以及共同作用下的缓蚀效果。

(4) 不同臭氧浓度，不同接触时间对臭氧阻垢效果影响的试验研究。

测定在不同臭氧浓度和不同接触时间下臭氧的阻垢率，臭氧对聚丙烯酸和六偏磷酸钠阻垢效果的影响以及共同作用下的阻垢效果。

(5) 不同臭氧浓度，不同接触时间对臭氧杀菌效果影响的试验研究。

测定在不同臭氧浓度和不同接触时间下臭氧的杀菌率。

1.5 小结

(1) 中央空调循环冷却水系统中存在结垢、腐蚀和微生物繁殖三大水质问题。

(2) 目前大多数单位没有针对性、不经常或不对中央空调系统冷却塔进行处理。

(3) 臭氧处理循环冷却水国外研究较多，国内研究较少。

(4) 本研究主要进行臭氧处理中央空调循环冷却水的实验。

第2章 臭氧阻垢、缓蚀和杀菌机理

2.1 臭氧的基本性质

2.1.1 臭氧的物理化学性质

2.1.1.1 物理性质

臭氧是氧的三原子同素异形体，其三个原子呈三角形排列，其夹角为 $116^{\circ} 49' \pm 30''$ ，O—O 键长为 0.1278 ± 0.0003 mm，具有四种不同的结构形式^[25]。在通常情况下，臭氧是一种有难闻气味的浅蓝色气体，液态时呈深蓝色，固态时呈紫黑色。臭氧的分子式为 O_3 。摩尔质量为 48.00 g/mol。其主要物理性质见表 2.1^[26]。

表 2.1 臭氧的主要物理性质

物理指标	数值
融点(℃)	-192.5 ± 0.4
沸点(℃)	-111.9 ± 0.3
临界温度(℃)	-12.1
临界压力(Pa)	5.35×10^6
临界容积(cm ³ /mol)	111
气体密度(Kg/m ³) (℃,100KPa)	2.144
气体密度(Kg/m ³)(774K)	1728

臭氧能溶于液氨、四氯化碳和氯仿，略溶于水。臭氧在标准压力下的溶解度见表 2.2。

表 2.2 臭氧在标准压力下的溶解度

温度(℃)	0	10	20	30	50	60
溶解度(mLO ₃ /L)	17.4	14.6	9.2	4.7	0.4	0

2.1.1.2 化学性质

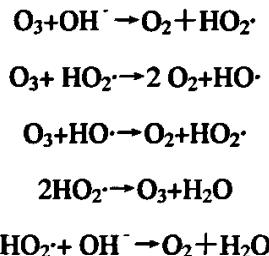
臭氧的化学性质主要表现在臭氧的不稳定性和臭氧的氧化特性两个方面。

(1) 臭氧的不稳定性

臭氧不稳定，常温下可自行分解为氧气，反应如下^[25]。



臭氧在水中的稳定性受水质的影响很大,如在含有杂质的水中,臭氧迅速分解生成氧气。而在二次蒸馏水中,经过85分钟后臭氧的分解率仅为10%。溶于水的臭氧在较短时间内之所以迅速分解为氧气,这是因为臭氧分解反应被氢氧根离子所催化,具体反应历程如下:



溶解状态的臭氧受pH影响很大,酸性时比较稳定,碱性时分解速度加快^[27,28]。

(2) 臭氧的氧化能力.

臭氧的氧化能力极强,其氧化还原电位仅次于F₂,一些氧化剂的电位值见表2.3^[29]。由表2.3可知,其氧化能力是氯气的1.52倍。臭氧作为一种强氧化剂,可以氧化原水中的大部分无机物和有机物,臭氧的这种氧化特点是臭氧在水处理应用中的主要功能。同时,臭氧分解成氧气,所以臭氧是高效的没有二次污染的氧化剂。

表2.3 部分氧化剂的氧化能力

氧化剂	氧化电位(V)	相对氯气的氧化能力
氟气	3.06	2.25
羟基自由基	2.80	2.05
原子氧	2.42	1.78
臭氧	2.07	1.52
双氧水	0.87	0.64
氧气	0.40	0.29

2.1.2 臭氧溶解理论

臭氧溶解于水的理论基础主要是扩散定律和气体传质模型,扩散定律即Fick第一定律和Fick第二定律(也称扩散方程),气体传质模型是以对扩散现象的研究为基础的。臭氧在水中的溶解要借助其扩散才能进行。扩散有两种基本方式:一种完全是由物质分子热运动造成的,即分子扩散。另一种是由于流体的湍流造成的,即湍流扩散,一般把两者统称为对流扩散,并认为可以用同样的数学方程——Fick第一定律予以表达。Fick第

一定律的表达式为：

$$N_{AB} = -D_{AB} \frac{dC_A}{dz} \quad (2-1)$$

式中, N_{AB} 为组分 A 在 B 中的分子扩散速度, 即单位时间内通过垂直于扩散方向 D_{AB} 单位截面积的组分 A 的摩尔数。 D_{AB} 为组分 A 在组分 B 中的扩散系数, 在一定的温度和压力下其数值与浓度几乎无关。 $\frac{dC_A}{dz}$ 为组分 A 沿 z 轴方向(扩散方向)的浓度梯度。Fick 第一定律表示的浓度是不随时间变化的一维扩散速率, 但在实际应用中, 经常是浓度随时间和空间同时变化的扩散过程, 这时要用 Fick 第二定律来描述:

$$D_{AB} \frac{\partial^2 C_A}{\partial z^2} = \frac{\partial C_A}{\partial t} \quad (2-2)$$

该式是 Fick 第二定律的一维模型表达式, 描述单相内浓度随时间 t 和空间 z 的变化规律。对于气液两相间的传质过程, 情况比单相传质过程要复杂得多^[30]。

2.2 循环冷却水中的水质污染

2.2.1 循环冷却水系统中的污垢

循环冷却水系统中的污垢主要是由水中的细菌、霉、藻类等微生物群体与灰尘、泥沙混合在一起形成的泥状污浊物。根据 Epstein 在第六届国际传热大会上提出的污垢分类标准, 污垢主要分为以下六类^[31,32,33]。

(1) 析晶污垢: 指在流动条件下, 呈饱和的流动溶液中的溶解无机盐沉析在换热面上的结晶体。正常溶解度的盐类沉析在冷却面上, 反常溶解度则沉析在加热面上。

(2) 微粒污垢: 指悬浮在流体中的固体微粒在换热面上的积累。包括沉淀物垢和其他机制形成的胶体粒子沉积物。

(3) 化学污垢: 由化学反应形成的换热面上的沉积物。换热面材料本身不参与化学反应。

(4) 腐蚀污垢: 换热面材料本身参与化学反应所产生的腐蚀物的积聚, 这种污垢不仅污染了换热面, 而且还能促使其他潜在污垢物质附着于换热面而形成垢层。

(5) 生物污垢: 宏观生物体和微生物附着于换热面上而形成的, 生物污垢可能产生污泥, 污泥反过来对生物污垢的繁殖提供条件。

(6) 凝固污垢：指纯净液体或多组分溶液的高溶解组分在过冷的换热面上凝固而形成。

上述六种污垢分类是按照污垢沉积的过程分类的，但在实际过程中(1)~(5)类污垢间都有相互促进作用。但是考虑到普通循环冷却水系统中凝固污垢，化学反应污垢发生较少，而且微粒污垢和析晶污垢通常结合在一起，因此污垢可分为三类：水垢、腐蚀垢和微生物垢，以上三种垢的特征如下。

- (1) 水垢：白色或灰白色，质地较坚硬。
- (2) 腐蚀垢：黄色、赤色，质地较疏松。
- (3) 生物垢：绿色、灰色，有臭味或腥味，质地疏松。

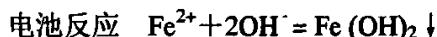
由于实际过程中水质较复杂，在金属表面上沉积的污垢往往不是由单一的一类污垢构成的，而往往是由一种污垢占主要成分的混合污垢。

2.2.2 循环冷却水系统中的腐蚀

循环冷却水在长期使用过程中会对设备产生两类腐蚀：电化学腐蚀和微生物腐蚀[34,35,36,37]。

(1) 电化学腐蚀

在循环冷却水系统中，冷却水在冷却塔中自上而下淋落，要与空气接触，空气中的氧气会溶解在水中，当含有溶解氧的水在循环冷却系统中和金属材料接触时，由于金属表面的不均一性和冷却水的导电性会在金属表面形成许多腐蚀微电池。而在循环冷却水系统中碳钢应用最多，以碳钢为例，微电池的阳极和阴极分别会发生下列的氧化还原反应。

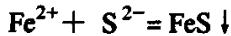
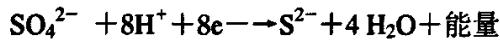


在循环冷却水系统中其他金属如铜的腐蚀也和铁类似。由于以上反应，微电池中阳极区的金属不断溶解而被腐蚀。

(2) 微生物腐蚀

冷却水中通常会含有硫酸根离子，在一般情况下硫酸根离子的性质非常稳定，但是当水中存在“硫酸根还原菌”和氧化酶时，硫酸根离子会参与微生物的新陈代谢而被还原成二价硫离子，二价硫离子能和阳极反应生成二价铁离子形成黑色腐蚀产物硫化亚

铁。主要反应如下。



另外在水中若存在铁细菌，还会使 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} ，而使腐蚀加速形成铁瘤。

2.2.3 微生物滋生和粘泥

冷却水中的微生物一般指细菌和藻类。在新鲜水中，细菌和藻类都比较少，但在循水中，由于养份浓缩，水温升高和日光照射等作用，给细菌和藻类创造了迅速繁殖的条件。大量细菌分泌出的粘液像粘合剂一样，使水中飘浮的灰尘杂质和化学沉淀物等粘附在一起，形成的沉积物粘附在传热器的传热表面或输水管道管壁上。由于在实际过程中，水垢、腐蚀产物和微生物粘泥三者是混合在一起而存在，因此人们通常也把在循环冷却水系统管壁上的沉积物统称为污垢^[20]。

2.2.4 循环冷却水系统中的军团菌

军团菌为革兰氏阴性菌，能够生长在水温 20~50℃(最佳生长水温 30~40℃)，pH 值为 2.0~9.5 的水体中。军团菌之所以容易在空调循环冷却水的水体中滋生，因为在冷却塔中有适宜军团菌生长的温度和 pH 值，而且有充足的营养物质。这些系统中往往存在一个适合军团菌生长的复杂的微生物群落，由于水中营养丰富，各种微生物的生长都比较旺盛，会在管道或水箱内表面所出现生物膜，同时也为原生动物的生长提供场所，生长在生物膜内部或寄生在原生动物体内的军团菌，大都可以躲过外界恶劣环境的影响，所以一般杀菌剂对生物膜内的军团菌很难发挥作用^[38]。

2.3 臭氧阻垢、缓蚀和杀菌机理

2.3.1 臭氧氧化反应机理

臭氧化法水处理属气液反应过程，一般认为臭氧化属传质控制或反应控制。对于传质控制过程，根据双膜理论，臭氧在气液两相的传递速率取决于气膜和液膜内的分子扩散的速率。当水中的溶解物与臭氧反应缓慢时，由气相进入液相主体的臭氧传递速率远大于液相主体中臭氧的消耗速率，此时该过程为反应控制。

近年来，已发现许多臭氧化过程实际是介于传质控制与反应控制之间。对于臭氧与水中溶解物的反应动力学，Hoigne 等人^[39]作了比较广泛的研究。他们认为，臭氧化反应

存在两条途径，即臭氧与溶解物的直接反应，或臭氧分解产生羟基自由基而引发的链反应。直接臭氧化反应和自由基型反应的产物一般不相同。当溶液 pH 值高于 7 时，臭氧自分解加剧，自由基型反应占主导地位。一般地，直接臭氧化反应速度慢、选择性高，自由基型反应速度快，选择性低^[40]。

2.3.2 臭氧杀菌灭藻机理

（1）臭氧杀菌机理

臭氧杀菌作用主要是由于臭氧有较高的氧化还原电位，分解后产生的新生氧具有较强的氧化能力。臭氧首先与细胞壁脂类的双键起反应，穿破细胞壁进入细胞内部，作用于外壳脂蛋白和内面的脂多糖，使细胞的通透性发生改变，最后导致细胞融解、死亡。因而可以降解水中多种杂质和杀灭多种致病菌、霉菌、病毒以及杀死诸如饰贝科软体动物幼虫(达 98%)及水生物如剑水蚤、寡毛环节动物、水蚤轮虫等。

早在 1886 年在法国就进行了臭氧杀菌试验。1893 年在荷兰 3m³/h 的净化水厂就投入运行。1906 年法国尼斯(Nice)建成的臭氧处理水厂一直运行到 1970 年。威尼斯水厂被看作是“饮水臭氧化处理诞生地”。1980 年加拿大蒙特利尔建成日供水 230 万吨消耗臭氧 300kg/h 的大型水厂，而其中绝大多数都是在发达国家建设的，发展中国家只有少量小规模应用^[41]。

臭氧杀菌灭藻能力受臭氧浓度、水温、pH 值、水的浊度等因素的影响。一般来说，臭氧浓度越高，杀菌作用越强。随着水温的增加，臭氧的分解速度增加，从而使得杀菌效果也加强。若水温在 4~6℃时臭氧的杀菌效果作用为 1，则在 8~21℃时为 1.6，在 36~38℃时为 3.2。当水的 pH 值高时杀菌效果不好，应增加臭氧的投放量。水的浊度对臭氧杀菌有一定的影响，浊度在 5NTU 以下，则影响不大^[42,43,44]。

（2）臭氧杀菌的特点

① 高效性：臭氧杀菌是以空气为媒质，不需要其它任何辅助材料和添加剂。杀菌进行时臭氧发生器产生一定量臭氧，在相对密封的环境下，扩散均匀，包容性好，克服了紫外线杀菌存在的诸多死角的特点，可达到全方位快速高效的杀菌灭菌目的。另外，它的灭菌广普，既可杀灭细菌繁殖体、芽孢、甲乙型肝炎病毒、真菌和原虫胞体等多种病毒，还可以破坏肉毒杆菌和毒素及立克次氏体等，同时还具有很强的除霉、腥、臭等异味的功能。

② 高洁净性：臭氧快速自然分解为氧的特性，是臭氧作灭菌剂的独特优点。臭氧是

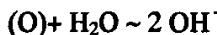
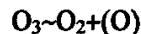
利用空气中氧气产生的,杀菌氧化过程中,多余氧(O)在30min后又结合成氧分子(O₂),不存在任何残留物,解决了杀菌剂方法产生的二次污染问题,

2.3.3 臭氧阻垢机理

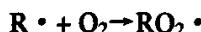
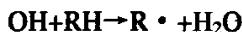
通过对CaCO₃阻垢机理的研究,认为CaCO₃晶体的形成是一个非均匀成核的过程,CaCO₃晶体的生长分为两个阶段。第一阶段是CaCO₃原核的形成,逐步形成速度快,非速度控制步骤;第二阶段是晶核的成长,逐步形成速度较慢,是速度控制步骤,也是抑制剂发生作用的一步。经臭氧处理后,臭氧使得CaCO₃晶体在晶体成长过程中发生位错。随着晶体的缓慢增长,晶体晶格上就可能出现台阶式的螺旋位错,台阶一层一层地堆积。因而,起到阻垢作用。

另一方面,冷却水结垢不单纯是由致垢盐超过其饱和溶解度所造成的,它还与腐蚀的具体过程有着复杂的联系。结垢沉积物不均匀会促进腐蚀,腐蚀也能导致结垢沉积物的增加。另外,微生物的繁殖也促进了冷却水的结垢和腐蚀。

臭氧与水分子接触后,会立即发生还原反应,产生了原子氧(O)和羟基(OH)。



羟基(OH)是一种催化剂,能使有机物发生连锁反应:



因此,臭氧的强氧化性有效地控制了循环水中微生物的生长,减轻了生物污垢及其引起垢下腐蚀。臭氧能氧化垢层基质中有机物成分,使垢层变松脱落,从而引起阻垢的作用^[45,46]。

2.3.4 臭氧缓蚀机理

冷却水系统腐蚀,主要是由于水中存在的溶解氧与金属反应形成的化学和电化学腐蚀。大量研究表明,臭氧具有防腐蚀性,其抑制腐蚀的机理与铬酸盐缓蚀剂的作用大致相似,主要原因是由于冷却水中活泼的氧原子与亚铁离子反应后,在阳极表面形成一层含γ-Fe₂O₃的氧化物钝化膜。这种膜薄、密实且与金属结合牢固,能阻碍水中的溶解氧

扩散到金属表面，从而抑制腐蚀反应进行。同时，由于这种氧化膜的产生，使金属的腐蚀电位向正方向移动，迅速降低了腐蚀速率。使用臭氧后的冷却水系统钢铁的腐蚀速度一般降至标准要求的 $1/2\sim1/3$ ^[45]。

另一方面，臭氧法水处理不需向水中投加药剂，使排污量减少，盐分的浓缩倍数高，循环水的 pH 值维持在 8~9 之间，属于弱碱性，减轻了腐蚀的作用。随着水中 pH 值的增大，碳钢的腐蚀率明显下降。这是因为，当水的 $\text{pH}<5$ 时，由于水中存在的 H^+ 过多，会产生严重的酸性腐蚀现象，而当水的 $\text{pH}=8$ 时，水中的 OH^- 离子增加，在金属表面上形成的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 氧化膜，增加了金属的抗腐蚀性能，降低了腐蚀速度^[47,48]。

2.4 臭氧的应用

臭氧应用最典型、最成功的领域是水处理领域，其在水处理中作为氧化剂、杀菌剂和絮凝剂得到世界的认可。臭氧不仅可以用于饮用水、生活污水、工业废水的处理，还可处理厂矿企业及中央空调中普遍使用的循环冷却水，不仅可以杀死在循环冷却水中存在且对人体危害极大的革兰氏阴性病原体，还具有缓蚀、阻垢、杀菌灭藻、节水、无污染、成本低等诸多优点。

2.4.1 臭氧在水处理方面的应用

1 消毒

臭氧以其强氧化作用来破坏生物细胞中的物质的交换，使活性强的硫化物基团转变为活性弱的二硫化物的平衡受到破坏，氧化微生物细胞的有机物使细胞致死^[49]。

2 去除水中的色和异臭味

(1) 去除水中的色度

饮用水中的色度通常来自水中天然腐殖质的分解，是由化合物的共轭不饱和有机物一色团引起的^[50]。臭氧和不饱和化合物反应，打破不饱和物上的 $\text{C}=\text{C}$ 双键，产生酮、醛、酸类物质。随着共轭体的破坏，颜色随之去除。

(2) 去除水中的异臭味

水中的异臭味多来自有机物，代表性的臭味物质是土臭素和甲基异冰片。臭氧去除水中异臭味的效率非常高，混凝沉淀后异臭味物质浓度降低 85% 左右，再加上生物活性炭处理可达 100% 的去除率^[51]。

3 微污染水源水的净化

鉴于常规处理所不能奏效的微量有机物污染问题。臭氧作为一种强氧化剂，以其可以氧化分解水中的微量有机物，并不产生三卤甲烷类物质的优点，已经越来越多地被应用于受微量有机物污染水源水处理中^[25]。

4 工业废水的处理

在工业废水处理方面，臭氧已应用于炼油废水酚类化合物的去除；电镀含氰废水的氧化；含染料废水的脱色；洗涤剂的氧化；照片洗印漂洗氯化铁废液的回收与再利用等多个方面。

2.4.2 臭氧在冷却水处理方面的应用

1976 年美国宇航局(NASA)对下属公司的冷却水处理系统进行研究。承担这项研究工作的美国喷气推进实验室的研究结果表明^[16]。他们利用臭氧作唯一水处理药剂处理冷却水可以减少排污。冷却水水质较好，并且可以在较高的浓缩倍数下运行。同时，冷凝器不结垢，冷却水中的微生物也大都被杀死，生物污垢得到了有效的控制。说明臭氧不仅具有杀菌作用，也有缓蚀和阻垢作用。

1990 年的第 51 届国际水会议上，美国全国水处理公司的 Pryor 介绍了该公司在最近 3 年内利用臭氧处理法成功地处理了 130 多座冷却塔的冷却水^[18]。结果表明，臭氧可以作为唯一水处理药剂来替代其它传统的水处理药剂。臭氧能阻垢、缓蚀、杀菌和灭藻，能使冷却水系统在高浓缩倍数，甚至在零排放下运行。

2.5 小结

- (1) 臭氧的化学性质主要表现在稳定性和氧化特性两个方面。
- (2) 循环冷却水中的水质污染主要有污垢、腐蚀、微生物滋生和粘泥以及军团菌。
- (3) 臭氧的杀菌作用主要是由于臭氧的强氧化能力。臭氧阻垢机理是臭氧能氧化垢层基质中有机物成分，使垢层变松脱落。臭氧缓蚀机理是由于冷却水中活泼的氧原子与亚铁离子反应后，在阳极表面形成一层含 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的氧化物钝化膜。
- (4) 臭氧主要作为氧化剂、杀菌剂和絮凝剂应用在水处理领域。

第3章 实验设计与过程控制

3.1 实验原水

3.1.1 原水来源

本实验分别从山东省高级人民法院、华能大厦和银座商城三个单位的中央空调冷却水系统取水样，取水时间在9月中旬到11月中旬。每个系统分两个取样点取水，每个取样点各取水一次，对每一次的取水分别测定水质情况，以分析中央空调循环冷却水的水质特点。山东省高级人民法院和华能大厦的循环冷却水系统在运行过程中都没有经过任何处理，银座商城的循环冷却水系统在运行过程中投加了缓蚀剂和阻垢剂。

3.1.2 原水水质

所测水质指标有总碱度，总硬度， Ca^{2+} ，浊度，总铁，pH值，电导率， SO_4^{2-} ， Cl^- ，对每个系统的两次取水所测得的水质指标分别取平均值，数据如表3.1。

表 3.1 原水水质

水质指标	总碱度 (mg/L)	总硬度 (mg/L)	Ca^{2+} 硬度 (mg/L)	pH	电导率 (mS/cm)	浊度 (NTU)	Cl^- (mg/L)	总 Fe (mg/L)	SO_4^{2-} (mg/L)
法院	235.59	1369.09	518.40	8.10	5.79	1.26	206.13	0.78	471.49
华能	283.78	1448.84	543.27	8.05	4.94	0.85	231.87	0.82	442.36
银座	105.14	425.56	195.48	8.52	9.58	6.75	146.31	0.23	152.34
测定方法	指示剂法	EDTA滴定法	EDTA滴定法	玻璃电极法	电导仪	浊度仪	硝酸银滴定法	邻菲罗啉分光光度法	EDTA滴定法
注：*以 CaCO_3 计 **以 Cl^- 浓度计									

从表3.1可以看出，法院和华能的中央空调循环冷却水的水质指标情况基本相近，硬度和碱度都非常高，属于易结垢易腐蚀型水质，如果不进行处理，对设备的腐蚀，结垢会非常严重。银座的中央空调循环冷却水的水质指标中硬度和碱度比较低，这与加了处理药剂有关。由此可以看出，不经过处理的中央空调循环冷却水的水质情况具有一定

的共性。本论文的所有实验均以法院的中央空调循环冷却水为原水。

3.2 实验设计

3.2.1 工艺流程

工艺流程见图 3.1。

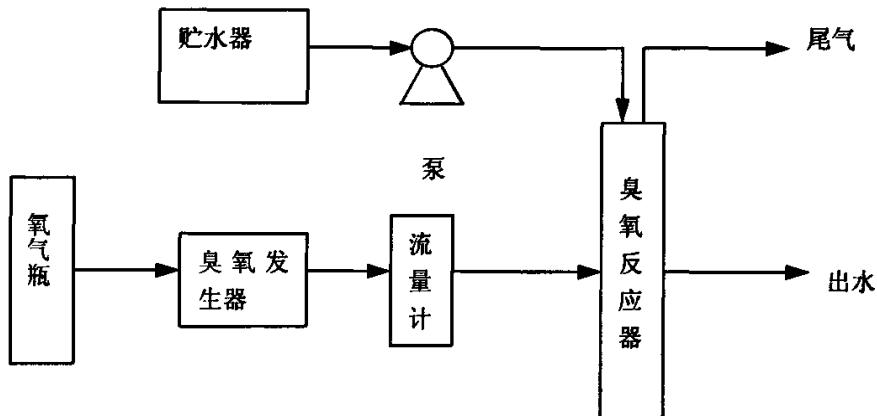


图 3.1 实验流程图

操作步骤：

- (1) 由提升泵把贮水器中的原水打入臭氧反应器；
- (2) 接通臭氧发生器电源，打开氧气罐；
- (3) 通过流量计控制氧气的流量；
- (4) 开启臭氧发生器；
- (5) 从通入臭氧开始计时取样测量。

3.2.2 实验装置

实验装置组成见图 3.2。

臭氧发生器：氧气源，产气量 1g/h，济南三康科技有限公司生产。

臭氧反应器容积为 15L，上部进水，并且上部接一排尾气管。反应器内下部装有一曝气头，使臭氧与氧气的混合气体与水充分混合。

提升泵，用来把贮水器中的水抽入臭氧反应器。

贮水器容积 20L，用于贮水和放置提升泵。

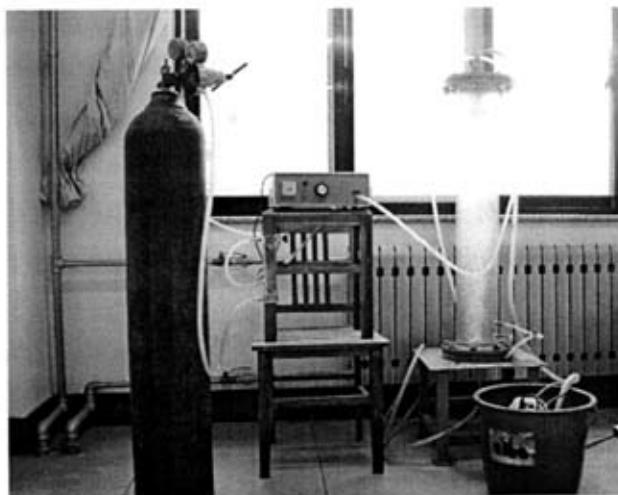


图 3.2 实验装置

3.2.3 实验内容

臭氧处理循环冷却水时具有缓蚀、阻垢和杀菌等效果，但是在不同条件下，其效果不同。本实验主要研究内容：

(1) 在相同的条件下分别用碘量法和靛红钠法测定水中臭氧浓度，比较其准确性和稳定性。

(2) 不同臭氧浓度和不同接触时间对臭氧缓蚀作用的影响，以及臭氧和其它缓蚀剂联合作用的效果。本实验采用 $0.02, 0.03, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10\text{m}^3/\text{h}$ 六种不同的 Q_{O_2} 值，分别测定时间 t 为 $5, 10, 15, 20, 30, 40\text{min}$ 时碳钢的腐蚀速率和缓蚀率。

(3) 影响臭氧阻垢的因素很多，本课题研究了不同臭氧浓度和不同接触时间对臭氧阻垢作用的影响，以及臭氧和其它阻垢剂联合作用的效果。本实验采用 $0.02, 0.03, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10\text{m}^3/\text{h}$ 六种不同的 Q_{O_2} 值，分别测定在时间 t 为 $5, 10, 15, 20, 30, 40\text{min}$ 时臭氧的阻垢率。

(4) 测定在不同臭氧浓度和不同接触时间下臭氧的杀菌率。

3.2.4 实验过程控制

臭氧投加量不同，水中剩余臭氧浓度值 ($[\text{O}_3]_{\text{re}}$) 则不同，从而意味着臭氧的阻垢、缓蚀和杀菌效果不同。不同的臭氧投加量用不同的水中 $[\text{O}_3]_{\text{re}}$ 值来确定，水中 $[\text{O}_3]_{\text{re}}$ 值在实验中根据氧气流量的不同加以控制。本实验采用 $0.02, 0.03, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10\text{m}^3/\text{h}$

六种不同的 QO_2 值。

3.3 实验方法

3.3.1 水质指标的测定

3.3.1.1 总硬度的测定

(1) 测定方法

本实验总硬度的测定采用 EDTA 滴定法, 方法如下:

吸取水样 50mL, 移入 250 mL 锥形瓶中, 加入 5 mL 氨-氯化铵缓冲溶液, 2~4 滴铬黑 T 指示剂, 用 0.01mol/LEDTA 标准溶液滴定至由酒红色变为纯蓝色即为终点。

(2) 计算方法

水样中总硬度 X (mg/L, 以 $CaCO_3$ 计), 按下式计算。

$$X = \frac{V \times M \times 100.08}{V_w} \times 1000 \quad (3-1)$$

式中: V 为滴定时 EDTA 标准溶液消耗体积, mL; M 为 EDTA 标准溶液浓度, mol/L; V_w 为水样体积, mL; 100.08 为 $CaCO_3$ 摩尔质量, g/mol^[52]。

3.3.1.2 总碱度的测定

(1) 测定方法

碱度分为酚酞碱度和甲基橙碱度, 甲基橙碱度也称总碱度。

酚酞碱度的测定:

吸取 100mL 水样于 250mg/L 锥形瓶中, 加三滴酚酞指示剂, 若不显色, 说明酚酞碱度为零, 若显色, 用 0.1mol/L 盐酸标准溶液滴定至红色刚好褪去为终点, 记录盐酸标准溶液用量 V_1 。

总碱度的测定:

在测定酚酞碱度后的水样中, 再加入 1 滴甲基橙指示剂, 继续用 0.1mol/L 盐酸标准溶液滴定至刚好出现橙红色为终点, 记录盐酸标准溶液用量 V_2 。

(2) 计算方法

水样中酚酞碱度 P (mg/L, 以 $CaCO_3$ 计), 按下式计算。

$$P = \frac{V_1 \times M \times \frac{100.08}{2}}{V_w} \times 1000 \quad (3-2)$$

式中: V_1 为用酚酞指示剂时, 滴定所消耗盐酸标准溶液的体积, mL; M 为盐酸标

准溶液摩尔浓度, mol/L; 100.08 为 CaCO_3 摩尔质量, g/mol; V_w 为水样体积, mL。水样中总碱度 T (mg/L, 以 CaCO_3 计), 按下式计算。

$$T = \frac{V_2 \times M \times \frac{100.08}{2}}{V_w} \times 1000 \quad (3-3)$$

式中: V_2 为用甲基橙指示剂后, 滴定所消耗盐酸标准溶液的体积, mL; 其余同公式 (3-1) [52]。

3.3.2 腐蚀实验

3.3.2.1 试验方法

缓蚀实验是采用静态挂片失重法测定臭氧对金属的腐蚀速率。静态挂片失重法是用静态挂片来评定水腐蚀程度的试验方法。该法是将金属试片悬挂在静止的水溶液中, 通过严格控制规定的试验条件, 来评价臭氧处理冷却水的缓蚀效果。这是目前我国最常用的方法。它可以定量测定均匀腐蚀速度, 直观地了解腐蚀现象、腐蚀类型、点蚀深度、垢层和污泥沉积情况。

3.3.2.2 实验仪器

水浴锅, 试杯 (2000mL 普通烧杯), 杯壁有试液总量和 2/3 试液总量两条液位刻度线。

3.3.2.3 试片及其处理方法

(1) 试片

试片采用 A₃, I 型碳钢标准试片, 试片标准尺寸为: 50mm × 25mm × 2mm。

(2) 试验前后试片的处理

试片在试验前浸入无水乙醇中清洗, 然后在移入无水乙醇中浸泡片刻除水, 取出试片, 用滤纸吸干, 放入干燥器中保存 24h 后, 用分析天平精确称重, 准确至 0.1mg。

试后取出试片后 10% 盐酸 + 0.5% 乌洛托平酸溶液清洗, 酸洗后立即用自来水冲洗, 再用无水乙醇清洗, 然后用滤纸吸干, 放入干燥器保存待称重。干燥好的试片用分析天平称重, 准确度应和试前一致。

试后要仔细观察和记录试片表面的腐蚀形态和特征, 发现有点蚀时要注意蚀坑的大小、形状、数目和分布情况, 测出最大和最小坑深^[52]。

(3) 试片腐蚀状况

试片经腐蚀后形状如图 3.3, 有的腐蚀程度大, 有的腐蚀程度小。

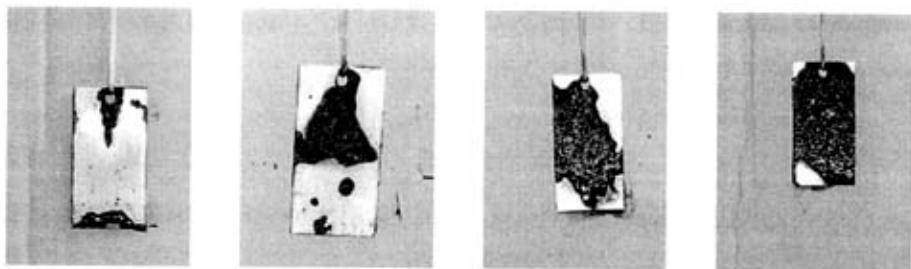


图 3.3 腐蚀后的挂片

3.3.3 阻垢实验

3.3.3.1 试验方法

阻垢试验采用的是碳酸钙沉积法，碳酸钙沉积法是在 80℃试验温度下，试验用水蒸发至 1.5 倍，达到 pH 值升高和钙离子和碳酸氢根离子浓度增至 300 毫克/升以上，恒温静置 10 小时后，分析测定澄清液中的钙离子含量，以评定臭氧的阻垢性能。

3.3.3.2 试验仪器

水浴锅，试杯（1000mL 普通烧杯）。

3.3.4 细菌总数的测定

3.3.4.1 测定方法

细菌总数是指 1mL 水样在营养琼脂培养基中，于 37℃培养 24 小时后所生长的腐生性细菌菌落总数，它是有机物污染程度的指标，也是卫生指标，测定步骤如下。

（1）营养琼脂培养基制备，具体方法参见文献^[53]。

（2）水样的稀释

① 选择稀释度

循环冷却水中细菌总数的测定要求为 3~5 个稀释度，本试验采用 4 个稀释度。

② 水样的稀释

以无菌操作方法吸取 10mL 充分混合的水样，注入盛有 90mL 灭菌水的三角瓶中，混匀成 1: 10 的稀释液。吸取 1: 10 的稀释液 1mL 注入盛 99mL 灭菌水的试管中，混匀成 1: 100 稀释液。按同法一次稀释成 1: 1000, 1: 10000 的稀释液。吸取不同浓度的稀释液时必须更换吸管。

③ 操作方法

以无菌操作方法用 1mL 灭菌吸管吸取充分混匀的水样，注入灭菌平皿中，倾注约 15 mL 已融化并冷却到 45℃左右的营养琼脂培养基，并立即旋摇平皿，使水样与培养基充分混匀。每个水样应倾注两个平皿。待琼脂冷却凝固后，翻转平皿，使底面向上，置于 37℃恒温培养箱内培养 24 小时，进行菌落计数。

3.3.4.2 试验仪器

高压灭菌器，培养箱，培养皿，试管，吸管，锥形瓶，烧杯。

3.3.5 水中剩余臭氧浓度的测定

影响臭氧处理循环冷却水处理效果的主要因素就是水中剩余臭氧浓度 ($[O_3]_{re}$)，寻求能够有效地缓蚀、阻垢和杀菌的最佳臭氧浓度是控制处理过程的关键^[54]。由于臭氧分子极不稳定，以及水中可能存在其它氧化剂，使得水中 $[O_3]_{re}$ 的测定有很大的困难，本试验用靛红钠法和碘量法两种方法测定水中 $[O_3]_{re}$ 。

3.3.5.1 靛红钠法

(1) 测定原理与方法

靛红钠法测定 $[O_3]_{re}$ 是采用靛蓝类化合物——靛红钠比色的方法，在分光光度计上测定的^[55]。在靛红钠中存在发色团 $=C=O$ ，与苯环， $-C=C-$ 键构成共轭体系，从而形成了发色体，呈现出颜色。在被臭氧氧化后， $-C=C-$ 键断裂，而 $=C=O$ 存在，且又

形成一个新的羰基，但颜色消退。且靛红钠中的 $-C=C-$ 键对臭氧具有高度的反应活性，使得臭氧集中攻击 $-C=C-$ 键，而不是与一级中间产物进一步反应。因此，靛红钠可用来测定水中残余的臭氧浓度，且其最大吸收峰位置不随臭氧的深度而改变。

本实验配制 10mg/L 靛红钠溶液，采用光程为 1cm 的玻璃比色皿，以蒸馏水作参比，进行扫描，得到图 3.3 的光谱图。

从图 3.3 中可以看出，靛红钠的吸

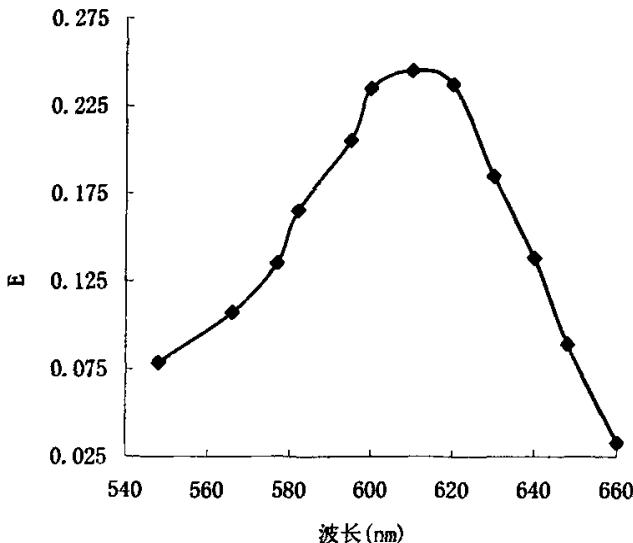


图 3.4 靛红钠吸收峰曲线

收峰在 610nm 处, 选定 $\lambda = 610\text{nm}$, 在分光光度计上进行靛红钠浓度为 1, 3, 5, 8, 12, 16, 20, 24mg/L 的吸光度测定, 其吸光度值如表 3.2。

表 3.2 靛红钠溶液的光密度

C (mg/L)	1	3	5	8	12	16	20	24
光密度 E	0.037	0.091	0.144	0.23	0.362	0.479	0.59	0.70

按比尔定律, 回归浓度和 E 之间的直线方程为方程 (3-4) 和 (3-5)。

$$C = K \cdot E \quad (3-4)$$

$$K = \sum_{i=1}^n E_i C_i / \sum_{i=1}^n E_i^2 \quad (3-5)$$

由本实验得:

$$[O_3]_{re} = 6.064(E_1 - E_2) \quad (3-6)$$

(2) 测定结果

由于臭氧发生器是氧气源的, 因此氧气的流量决定了臭氧的产量。同时臭氧在水中的溶解受很多因素的影响, 如: 接触时间, 水质等。本实验通过改变氧气的流量值 (Q_{O_2}) 和连续通臭氧的时间 (臭氧和水接触时间) 来测定水中 $[O_3]_{re}$ 值。 Q_{O_2} 取 0.02, 0.03, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10 m^3/h 六种不同的值, 接触时间 t 取 5, 10, 15, 20, 30, 40min 六个不同的值。测定结果如图 3.5 和图 3.6。图 3.5 是 Q_{O_2} 为一定值时, 水中 $[O_3]_{re}$ 值随着时间的变化曲线, 图 3.6 是时间为一定值时, 水中 $[O_3]_{re}$ 值随着 Q_{O_2} 值的变化曲线。

由图 3.5 可知, 在氧气的流量值一定时, 水中 $[O_3]_{re}$ 都是随着时间的延长而增加, 并且增加的幅度变缓, 最后都趋于稳定, 即使在 Q_{O_2} 为 0.10 m^3/h 时, t 为 40min 时水中的臭氧浓度值也不到 0.1 mg/L。说明在 Q_{O_2} 一定时, 臭氧在水中的剩余浓度有一最大值, 时间继续延长, 水中 $[O_3]_{re}$ 并不再增加。由图 3.6 可得, 在相同时间下, Q_{O_2} 值增加时, 水中 $[O_3]_{re}$ 也增加。不论时间为多少, 当 Q_{O_2} 值为 0.08 和 0.1 m^3/h 时, 水中 $[O_3]_{re}$ 值几乎相等。由此说明, 在时间一定时, 水中 $[O_3]_{re}$ 值随着 Q_{O_2} 的增加都趋于某一值。由以上可得, 水中 $[O_3]_{re}$ 值并不是随着时间或者 Q_{O_2} 的增加就无限的增加, 而是最后趋于某一稳定值。

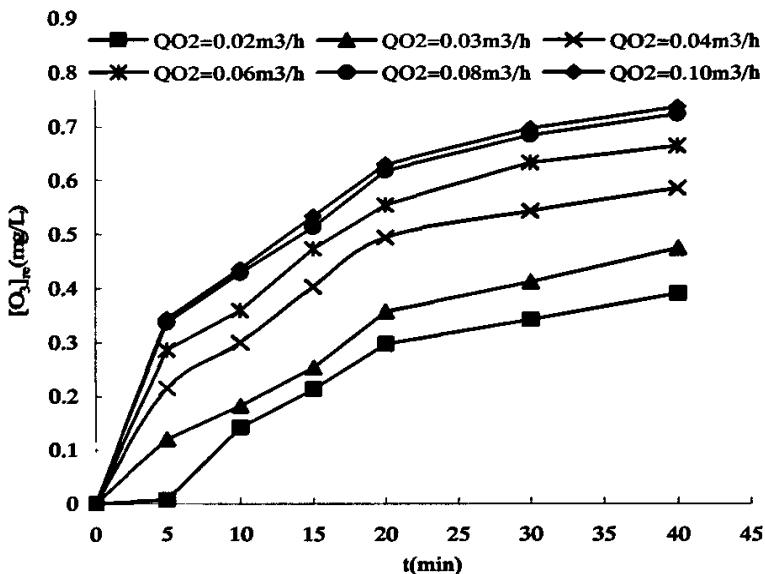
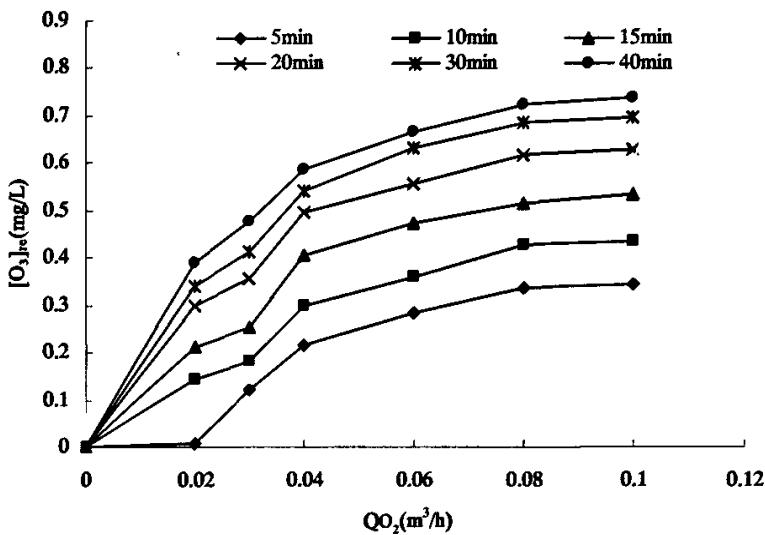
图 3.5 在不同 QO_2 值下水中臭氧浓度随时间的变化曲线

图 3.6 在不同接触时间下水中臭氧浓度随时间的变化曲线

3.3.5.2 碘量法

碘量法在 1959 年被美国国家环保局所采用，作为监测大气中臭氧浓度的标准方法^[56]。目前在国内碘量法也作为监测大气中臭氧浓度的标准方法。

(1) 方法原理概要

强氧化剂臭氧 (O_3) 与碘化钾 (KI) 水溶液反应生成游离碘 (I_2)，臭氧同时还原为氧气。在取样结束并对溶液酸化后，用 0.1000mol/L 硫代硫酸钠 ($Na_2S_2O_3$) 标准溶液并以淀粉溶液为指示剂对游离碘进行滴定，根据硫代硫酸钠标准溶液的消耗量计算出臭氧

量。其反应式为：



(2) 试验程序及方法

量取 20mL 的碘化钾溶液，倒入 1000mL 的量筒中，再加入 350mL 蒸馏水，取水样后立即加入 5mL(1+5)硫酸溶液 (使 pH 值降至 2.0 以下)并摇匀，静置 5min。用 0.1000mol/L 的硫代硫酸钠标准溶液滴定，待溶液呈浅黄色时加入淀粉溶液几滴(约 1mL)，继续小心迅速的滴定至颜色消失为止。记录硫代硫酸钠标准溶液用量。

(3) 臭氧浓度的计算

碘量法中臭氧浓度的计算公式：

$$CO_3 = A_{Na} \times B \times 24000 / V_0 \quad (3-9)$$

式中： CO_3 为臭氧浓度，mg/L； A_{Na} 为硫代硫酸钠标准溶液用量，mL； B 为硫代硫酸钠标准溶液浓度，mol/L； V_0 为臭氧化气体取样体积，mL。

(4) 测定结果与分析

本方法也是通过改变 QO_2 值和连续通臭氧的时间来测定水中 $[O_3]_{re}$ ，试验条件同靛红钠法。与靛红钠法的测定结果对比如图 3.7。图 3.7 中的 (a) (b) (c) (d) (e) (f) 是 QO_2 值为 0.02, 0.03, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10m³/h 时，用靛红钠法和碘量法测得的水中 $[O_3]_{re}$ 随时间的变化曲线。

由图 (a) 可看出，在 $QO_2=0.02m^3/h$ 时，用碘量法测得的水中 $[O_3]_{re}$ 值随着时间的增加而增加，且增加的速度快，30min 时趋于稳定，在 40min 时达到最大值 0.9 mg/L 左右。用靛红钠法测得的水中 $[O_3]_{re}$ 值在 5min 之前增加较慢，5min 之后增加较快，随着时间的延长水中 $[O_3]_{re}$ 值趋于最大值 0.4 mg/L 左右。两种方法所测结果相差较大。

由图 (b) 可看出，在 $QO_2=0.03m^3/h$ 时，用碘量法测得的水中 $[O_3]_{re}$ 值在 20min 时即达到最大值 1.6mg/L 左右，随着时间的增加，水中 $[O_3]_{re}$ 值变化不大，并且有时降低。用靛红钠法测得的水中 $[O_3]_{re}$ 值随着时间的增加变化比较平缓，最大值为 0.5 mg/L 左右。两种方法所测结果的变化趋势相差较大。

由图 (c) 可看出，在 $QO_2=0.04m^3/h$ 时，用碘量法测得的水中 $[O_3]_{re}$ 值在 10min 前增加不明显，在 10min 后增加的速度比较快，随着时间的延长并不趋于某一值。用靛红钠法测得的水中 $[O_3]_{re}$ 值的变化趋势同 $QO_2=0.03m^3/h$ 时，增加比较缓慢，最后趋于最大值 0.6 mg/L 左右。

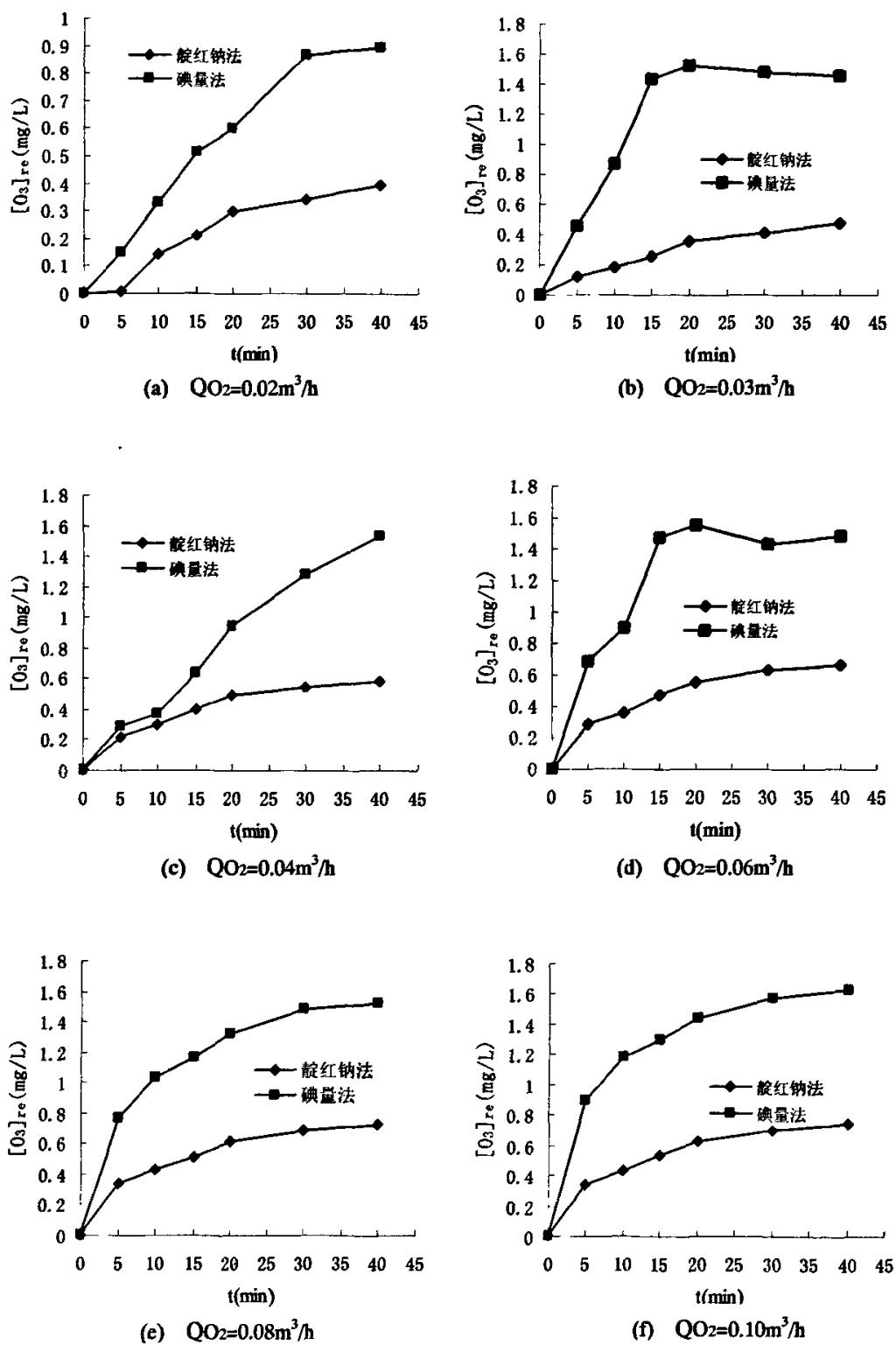


图 3.7 碘量法和蒙红钠法测得水中臭氧浓度结果比较

由图 (d) 可看出, 在 $QO_2=0.06m^3/h$ 时, 用碘量法测得的水中 $[O_3]_{re}$ 值在 20min 前增

加较快, 20min 时达到最大值 1.6 mg/L 左右, 20min 后随着时间的延长时增时减, 变化不稳定。用靛红钠法测得的水中 $[O_3]_{re}$ 值的变化趋势同 $QO_2=0.04m^3/h$ 时, 增加比较缓慢, 最后趋于最大值 0.7 mg/L 左右。

由图 (e) 可看出, 在 $QO_2=0.08m^3/h$ 时, 用碘量法测得的水中 $[O_3]_{re}$ 值随着时间的增加而增加, 变化稳定, 最后达到最大值 1.6 mg/L 左右。用靛红钠法测得的水中 $[O_3]_{re}$ 值的变化趋势同 $QO_2=0.06m^3/h$ 时, 增加比较缓慢, 最后趋于最大值 0.75 mg/L 左右。

由图 (f) 可看出, 在 $QO_2=0.10m^3/h$ 时, 用碘量法测得的水中 $[O_3]_{re}$ 值变化趋势同 $QO_2=0.08m^3/h$ 时, 最后达到最大值 1.7 mg/L 左右。用靛红钠法测得的水中 $[O_3]_{re}$ 值的变化趋势同 $QO_2=0.08m^3/h$ 时, 增加比较缓慢, 最后趋于最大值 0.75 mg/L 左右。

由图 3.7 可得, 用碘量法测定水中 $[O_3]_{re}$ 值时, 在 QO_2 值一定时, 大部分情况下水中 $[O_3]_{re}$ 随着时间的增大而增加, 但是有时也减小, 并且增加的速度时快时慢, 测定结果变化很不稳定。而用靛红钠法测得的水中 $[O_3]_{re}$ 值变化都很稳定, 都随着时间的延长而增加, 最后都趋于某一最大值。最大值不超过 0.8 mg/L 左右, 而在相同条件下用碘量法比用靛红钠法测得的水中 $[O_3]_{re}$ 值高, 水中 $[O_3]_{re}$ 值最高可达 1.7 mg/L 左右。

由臭氧发生器厂家提供的资料: 1g/h 产量的臭氧发生器使水中的臭氧浓度值最高不超过 1 mg/L, 以及由图 3.7 所得结果可得, 用碘量法测定水中臭氧浓度时, 测定结果不稳定, 而且测定结果值偏大, 准确性差。这是由于这种方法测得的结果中不仅包括臭氧, 还包括双氧水和臭氧分解产物及臭氧与其它物质反应形成的氧化性产物。

通过两种测定方法的比较, 本实验选用靛红钠法测定水中臭氧浓度。

3.4 小结

(1) 不经处理的中央空调循环冷却水的碱度和硬度都非常高, 属于易腐蚀和易结垢型水质。

(2) 在实验中不同的臭氧投加量用不同的水中 $[O_3]_{re}$ 值来确定, 水中 $[O_3]_{re}$ 值根据氧气流量的不同加以控制。

(3) 缓蚀实验采用静态挂片失重法, 阻垢试验采用碳酸钙沉积法。

(4) 在相同条件下测定水中臭氧浓度 ($[O_3]_{re}$) 靛红钠法比碘量法更准确更稳定。

第4章 实验结果及分析

4.1 缓蚀实验及结果分析

4.1.1 试验步骤

- (1) 按照试验方案准备好试验用水, 调好臭氧发生器。
- (2) 反应器中通入臭氧后开始用烧杯取 2000mL 水样, 为保证实验结果准确, 在每个烧杯中悬挂 3 个相同的试片 (计算时取平均值), 放入水浴锅中。
- (3) 试验开始后, 烧杯中试液不断被蒸发和浓缩, 当液位下降到总体积的 2/3 时 (浓缩倍数为 1.5), 要不断补充蒸馏水, 使液位保持在试液总量的 2/3 刻度线附近, 直至试验结束。
- (4) 试验时间为 72 小时, 从试片挂入温度为 50±1℃ 的试液中起计算时间。72 小时后结束试验, 取出试片, 清洗后称重。

4.1.2 平均腐蚀速率和缓蚀率的计算

(1) 平均腐蚀速率

对每个试杯中的三个试片计算平均腐蚀速率, 对腐蚀失重超过平均值±10%的试片舍掉。平均腐蚀速率可以用毫克/(分米²·天) (mdd)、毫米/年(mm/a)和密耳/年(mpy)表示, 平均腐蚀速率用下式计算^[57]。

$$F = \frac{C \cdot \Delta W}{A \cdot T \cdot \rho} \quad (4-1)$$

式中: F 为腐蚀速度; C 为计算常数, $2.40 \times 10^6 \times \rho$; ΔW 为试件的腐蚀失重 (g); A 为试件的面积 (cm²); T 为腐蚀试验时间 (h); ρ 为试件材料的密度 (kg/m³)

(2) 缓蚀率

缓蚀率是缓蚀剂抑制金属腐蚀的效率, 物理意义为与空白时相比, 添加缓蚀剂后金属腐蚀速度降低的百分率。计算公式如下。

$$\varepsilon = \frac{V_0 - V}{V_0} \times 100\% \quad (4-2)$$

式中: ε 为缓蚀剂的缓蚀率, %; V_0 为无缓蚀剂 (空白) 时金属的腐蚀速度; V 为

有缓蚀剂时金属的腐蚀速度。式中 V_0 和 V 的单位必须一致^[58]。

4.1.3 试验结果与分析

影响臭氧缓蚀的因素很多,本课题研究了不同臭氧浓度和不同接触时间下臭氧对碳钢腐蚀作用的影响,以及臭氧和其它缓蚀剂联合作用的效果。

臭氧投加量不同,水中剩余臭氧浓度值($[O_3]_{re}$)则不同,从而意味着缓蚀效果不同。不同的臭氧投加量用不同的水中 $[O_3]_{re}$ 值来确定,水中 $[O_3]_{re}$ 值在实验中根据氧气流量的不同加以控制。本实验采用0.02, 0.03, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10m³/h六种不同的 Q_{O_2} ,分别测定在时间t为5, 10, 15, 20, 30, 40min时碳钢的腐蚀速率和缓蚀率。同时做空白试验,原水在不加臭氧的条件下,腐蚀速率值为73.42mdd。

4.1.3.1 臭氧对碳钢腐蚀速率的影响

(1) 在不同 Q_{O_2} 值下碳钢的腐蚀速率

在 Q_{O_2} 值一定时,不同接触时间下碳钢的腐蚀速率结果如图4.1。图4.1中的(a) (b) (c) (d) (e) (f)分别是 Q_{O_2} 值为0.02, 0.03, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10m³/h时,碳钢的腐蚀速率随接触时间的变化曲线。

由图(a)可看出, $Q_{O_2}=0.02m^3/h$ 时,开始时腐蚀速率值为55mdd左右,说明臭氧对碳钢腐蚀比较严重,随着接触时间的增加,碳钢的腐蚀速率逐渐减小,当t=30min时碳钢的腐蚀速率的降低速度变缓,在40min时为35mdd左右。说明臭氧具有一定的缓蚀效果。

由图(b)可看出, $Q_{O_2}=0.03m^3/h$ 时,在5min时,碳钢的腐蚀速率为50mdd左右,但随着时间的延长,腐蚀速率减小的比较快,到30min时腐蚀速率即为35mdd左右,到40min时降低到30mdd左右,说明臭氧具有较好的缓蚀效果。

由图(c)可看出, $Q_{O_2}=0.04m^3/h$ 时,随着时间的增加碳钢的腐蚀速率并不是逐渐减小的。当t=20min时腐蚀速率是逐渐减小的,20min时为最小值33mdd左右。在t=20min时随着时间的增加,碳钢的腐蚀速率也增加。说明并不是接触时间越长臭氧的缓蚀效果越好。

由图(d)可看出, $Q_{O_2}=0.06m^3/h$ 时,当t=15min时腐蚀速率很快从43mdd减小到15mdd左右,缓蚀效果明显。但是t=15min时随着时间的增加,碳钢的腐蚀速率也增加,

而且增加的速度比较快。在 40min 时腐蚀速率值为 40mdd 左右, 和开始 5min 时的腐蚀速率值相近。说明在一定的接触时间下臭氧具有较好的缓蚀效果。

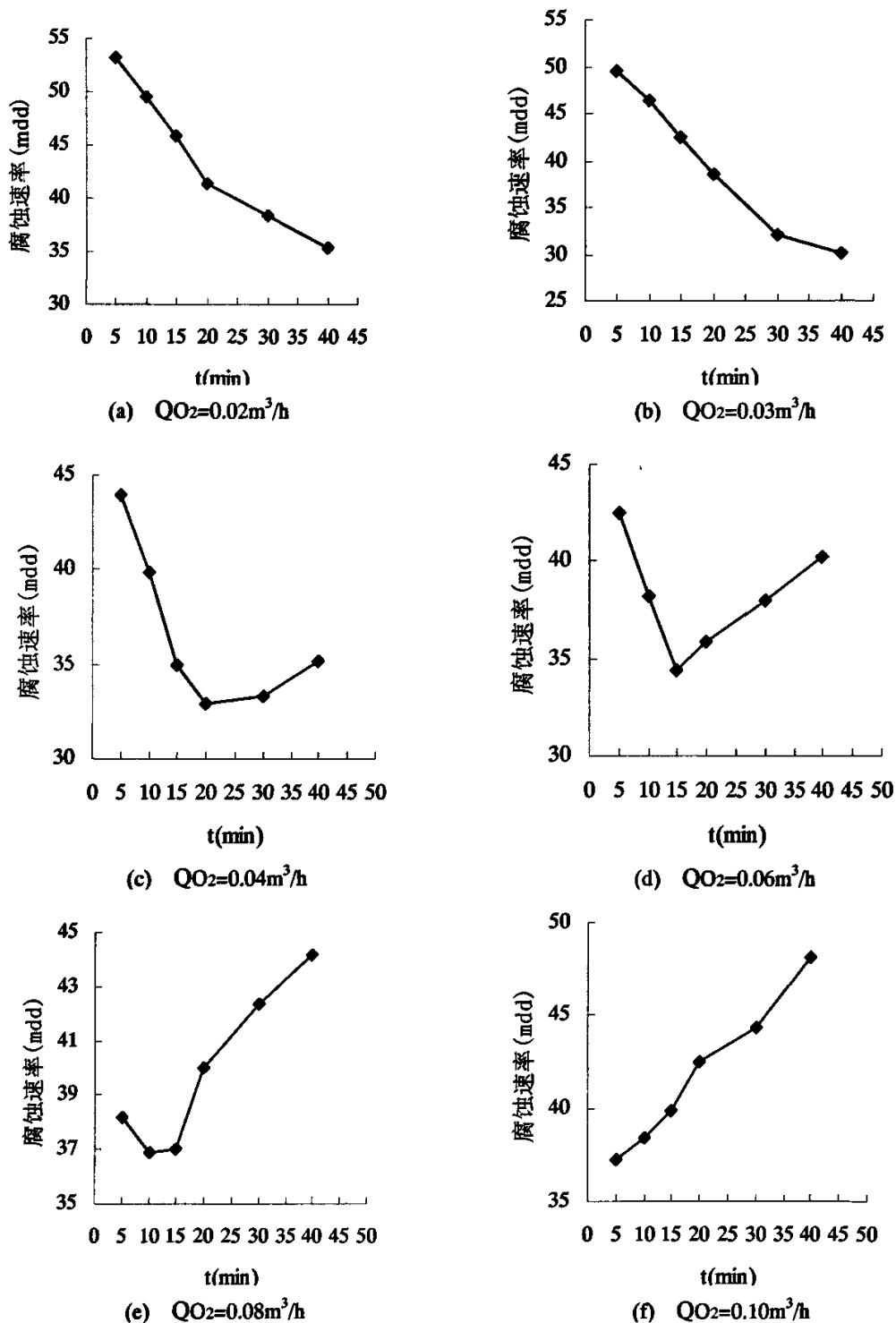


图 4.1 不同 QO_2 值时碳钢的腐蚀速率随时间的变化曲线

由图(e)可看出, $Q_{O_2}=0.08m^3/h$ 时, 5min 时碳钢的腐蚀速率值为 38 mdd 左右, 15min 时为 35 mdd 左右, 当 $t=15min$ 时随着时间的增加, 碳钢的腐蚀速率也逐渐增加, 在 40min 时腐蚀速率值达 45mdd 左右, 比 5min 时的腐蚀速率值高。说明臭氧在 15min 之前的缓蚀效果比较明显, 之后随着时间的延长缓蚀效果较差。

由图(f)可看出, $Q_{O_2}=0.10m^3/h$ 时, 随着时间的增加, 碳钢的腐蚀速率是逐渐增加的, 而且增加的速度比较快。在 5min 时的腐蚀速率值为 37mdd 左右, 缓蚀效果较好, 到 40min 时腐蚀速率值增加为 48 mdd 左右。说明在 Q_{O_2} 值下, 5min 时的缓蚀效果最好。

由图 4.1 可得, 当 Q_{O_2} 值一定时, 碳钢的腐蚀速率并不是单调递增或者递减的。在 Q_{O_2} 较小时腐蚀速率随着时间的增加而减少, 但当 Q_{O_2} 较大时, 随着接触时间的增加, 腐蚀速率也增加。由(a)(b)(c)(d)(e)(f)可知, 在 $Q_{O_2}=0.02m^3/h, t=40min$; $Q_{O_2}=0.03m^3/h, t=40min$; $Q_{O_2}=0.04m^3/h, t=20min$; $Q_{O_2}=0.06m^3/h, t=15min$; $Q_{O_2}=0.08m^3/h, t=10min$; $Q_{O_2}=0.10m^3/h, t=5min$ 时碳钢的腐蚀速率值分别为最小值, 通过计算可知相对应的 $[O_3]_{re}$ 值分别为 0.391; 0.475; 0.494; 0.473; 0.428; 0.343。由实验可得当水中 $[O_3]_{re}$ 值大于 0.5mg/L 时, 碳钢的腐蚀速率随着臭氧浓度的增加也增加。

(2) 在不同接触时间下碳钢的腐蚀速率

在不同接触时间下碳钢的腐蚀速率结果如图 4.2。图 4.2 中的 (a) (b) (c) (d) (e) (f) 分别是 t 值为 5, 10, 15, 20, 30, 40min 时, 碳钢的腐蚀速率随 Q_{O_2} 值的变化曲线。

由图(a)可看出, 时间 $t=5min$ 的条件下, 在 Q_{O_2} 值为 0.02 时腐蚀速率值为 45mdd 左右, 随着 Q_{O_2} 的增加, 碳钢的腐蚀速率逐渐减小, 当 $Q_{O_2}=0.08m^3/h$ 时腐蚀速率的降低速度变小, 在 $Q_{O_2}=0.10m^3/h$ 时降为 35mdd 左右。说明在此时间下, Q_{O_2} 值越小臭氧对碳钢的腐蚀速率值越小, 臭氧具有一定的缓蚀效果。

由图(b)可看出, 时间 $t=10min$ 的条件下, 在 Q_{O_2} 值为 0.02 时腐蚀速率值为 50mdd 左右, 比对应的 t 为 5min 的条件下的腐蚀速率值小。在 $Q_{O_2}=0.08m^3/h$ 时, 随着 Q_{O_2} 的增加, 碳钢的腐蚀速率逐渐减小, 当 $Q_{O_2}=0.08m^3/h$ 时碳钢的腐蚀速率增大, 在 $Q_{O_2}=0.10m^3/h$ 时为 40mdd 左右。说明在整个过程当中, 碳钢的腐蚀速率值是比较小的, 缓蚀效果比较明显。

由图(c)可看出, 时间 $t=15min$ 的条件下, 在 Q_{O_2} 值为 0.02 时碳钢的腐蚀速率值为 45mdd 左右, 在 $Q_{O_2}=0.06m^3/h$ 时, 随着 Q_{O_2} 的增加, 碳钢的腐蚀速率逐渐减小, 在 $Q_{O_2}=0.06m^3/h$ 时为最小值 35mdd 左右, 当 $Q_{O_2}=0.06m^3/h$ 时碳钢的腐蚀速率增大, 在

$QO_2=0.10m^3/h$ 时增加为 35mdd 左右。但在整个过程中, 碳钢的腐蚀速率都比较小, 说明在此条件下臭氧具有很好的缓蚀效果。

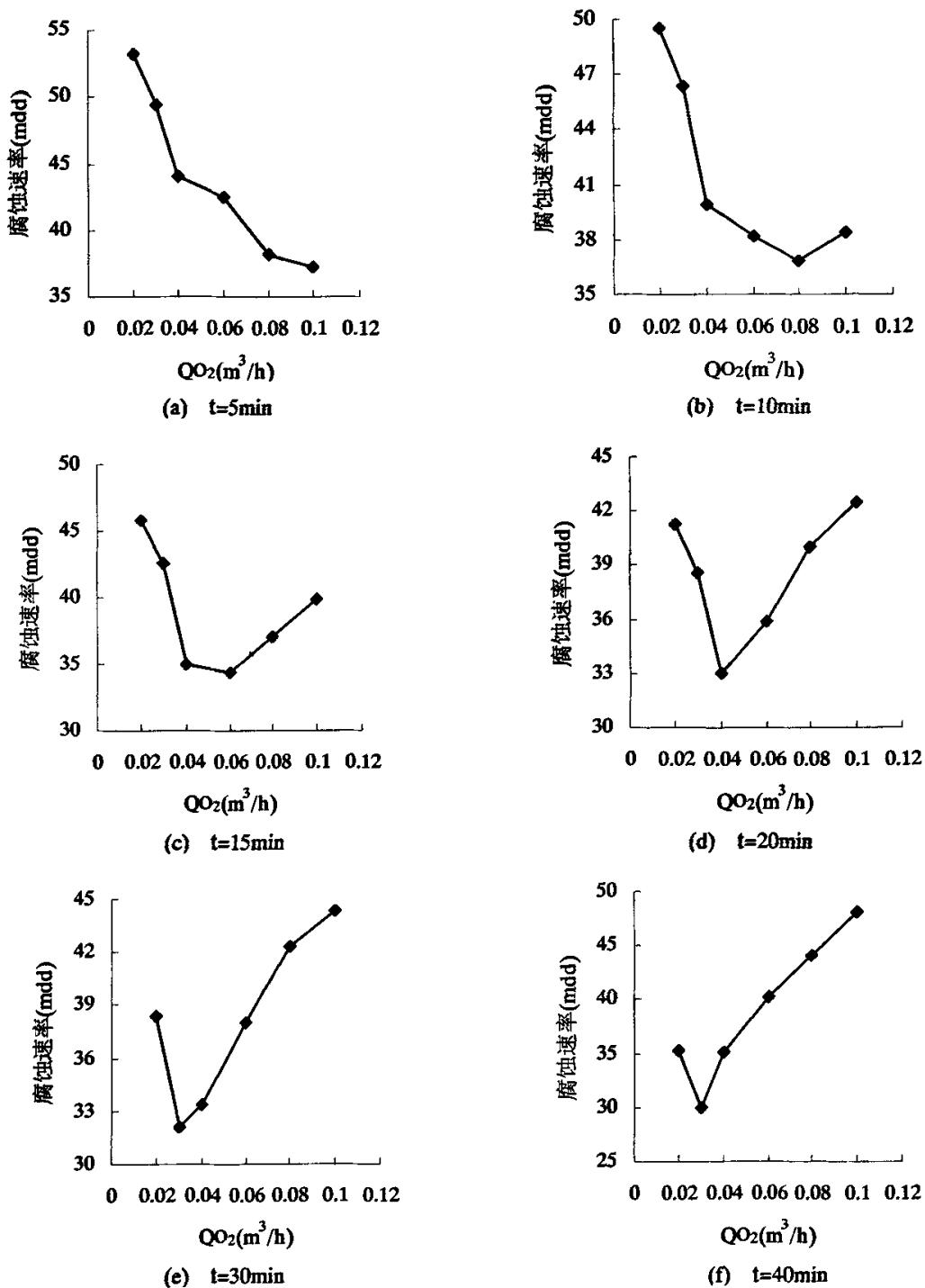


图 4.2 不同接触时间下碳钢的腐蚀速率随 QO_2 的变化曲线

由图 (d) 可看出, 时间 $t=20\text{min}$ 的条件下, 在 QO_2 值为 0.02 时腐蚀速率值为 45mdd

左右, 在 $QO_2=0.04m^3/h$ 时, 腐蚀速率达到最小值 33mdd 左右, 当 $QO_2=0.04m^3/h$ 时腐蚀速率快速增大, 在 $QO_2=0.10m^3/h$ 时增加为 43mdd 左右。但在整个过程中, 碳钢的腐蚀速率都在 33~45mdd 左右, 说明在此条件下臭氧具有很好的缓蚀效果。

由图 (e) 可看出, 时间 $t=30min$ 的条件下, 在 QO_2 值为 0.02 时碳钢的腐蚀速率值为 40mdd 左右, 在 $QO_2=0.03m^3/h$ 时, 腐蚀速率达到最小值 32mdd 左右, 当 $QO_2=0.03m^3/h$ 时腐蚀速率快速增大, 在 $QO_2=0.10m^3/h$ 时增加为 45mdd 左右, 比 $QO_2=0.02m^3/h$ 时还大。说明在此条件下 QO_2 不宜太大, 太大反而使得碳钢的腐蚀速率增加, 效果不好。

由图 (f) 可看出, 时间 $t=40min$ 的条件下, 碳钢的腐蚀速率曲线和图 (e) 相似, 但在 QO_2 值为 0.02 时腐蚀速率值为 35mdd 左右, 比较小。在 $QO_2=0.03m^3/h$ 时, 腐蚀速率达到最小值 30mdd 左右, 当 $QO_2=0.03m^3/h$ 时腐蚀速率也快速增大, 在 $QO_2=0.10m^3/h$ 时增加为 48mdd 左右, 腐蚀速率值的变化范围比较大。说明在此条件下如果选择好 QO_2 值, 臭氧具有很好的缓蚀效果。

由图 4.2 可得, 当接触时间一定时, 碳钢的腐蚀速率并不是随着 QO_2 值的增加一直增大或者一直减小的。在 $t=5min$ 时随着 QO_2 值的增加腐蚀速率一直是减小的, 但当 $t=5min$ 时随着 QO_2 值的增加, 腐蚀速率是先减小后增加, 在 $t=40min$ 时随着 QO_2 值的增加腐蚀速率一直是增大的, 并且达到最小值时对应的 QO_2 值是不同的。在 (a) (b) (c) (d) (e) (f) 当中, 腐蚀速率达到最小值时对应的 QO_2 值和时间 t 与 4.1.3.1 中第 1 是相同的。

4.1.3.2 不同条件对臭氧缓蚀率的影响

(1) 臭氧在不同 QO_2 值下的缓蚀率

臭氧在不同氧气流量下的缓蚀率结果如图 4.3。图 4.3 中 (a) (b) (c) (d) (e) (f) 分别是 QO_2 值为 0.02, 0.03, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10 m^3/h 时, 臭氧的缓蚀率随时间的变化曲线。

由图 (a) 可看出, $QO_2=0.02m^3/h$ 时, 在 $t=5min$ 时的缓蚀率为 28% 左右, 此时的缓蚀效果较差, 随着接触时间的增加, 臭氧对碳钢的缓蚀率逐渐增大, 在 40min 时达到最大值 55% 左右。说明臭氧具有一定的缓蚀效果。

由图 (b) 可看出, $QO_2=0.03m^3/h$ 时, 随着时间的延长, 缓蚀率一直是增加的。在 5min 时, 臭氧对碳钢的缓蚀率为 30% 以上, 到 40min 时缓蚀率达到最大值为 60% 以上, 说明臭氧具有较好的缓蚀效果。

由图 (c) 可看出, $QO_2=0.04m^3/h$ 时, 随着时间的增加臭氧对碳钢的缓蚀率并不是

逐渐增加的。当 $t=20\text{min}$ 时缓蚀率是逐渐增加的, 20min 时为最大值 55% 左右。在 $t=20\text{min}$ 时随着时间的增加, 臭氧对碳钢的缓蚀率逐渐减小。但整个过程中缓蚀率在 40% ~55% 之间, 变化范围较小, 说明缓蚀效果比较稳定, 缓蚀率比较高。

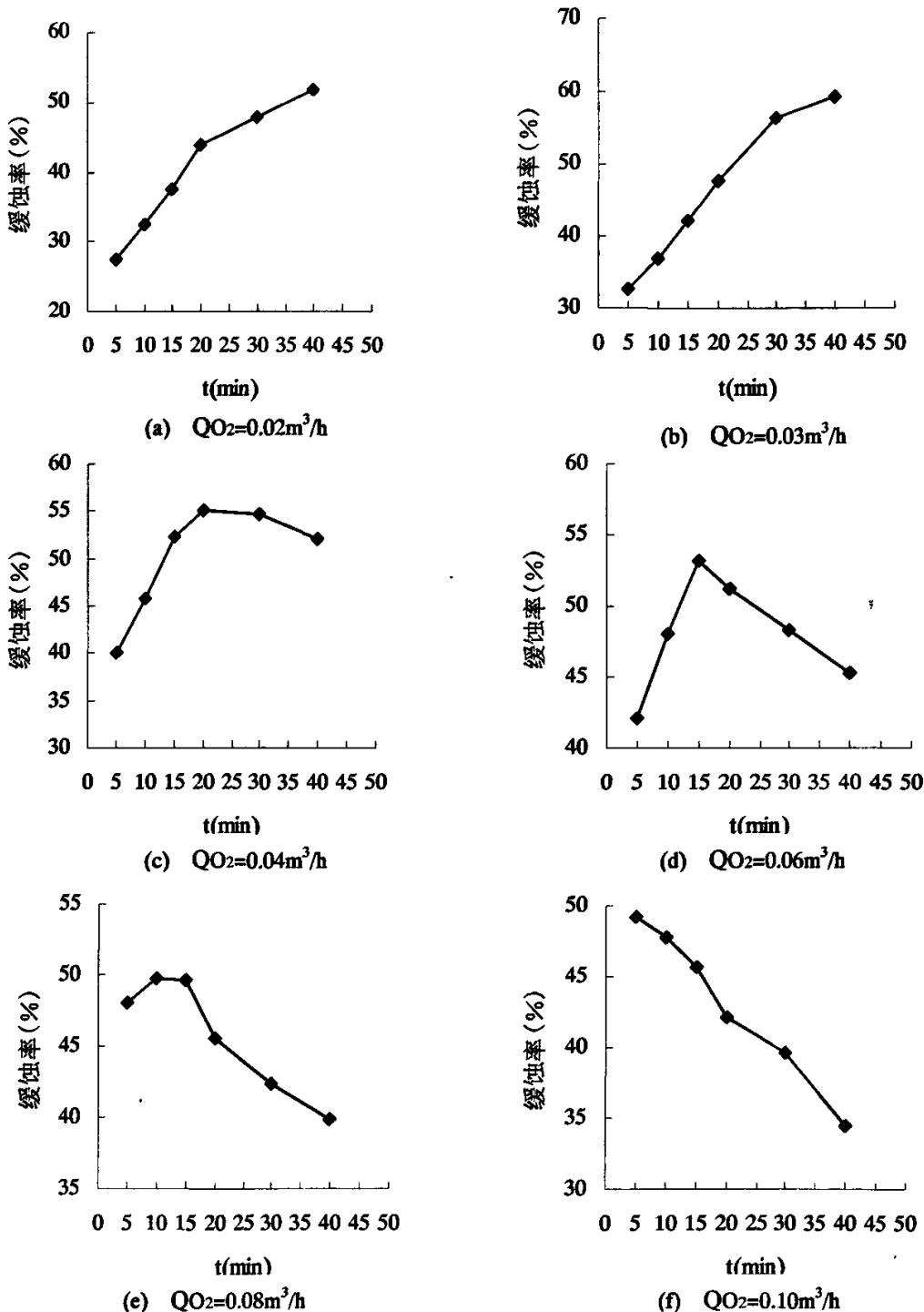


图 4.3 不同 QO_2 值时臭氧的缓蚀率随时间的变化曲线

由图 (d) 可看出, $QO_2=0.06m^3/h$ 时, 在 $t=15min$ 时缓蚀率有一个临界值 (53%)。当 $t=15min$ 时, 缓蚀率随着时间的延长增加较快, 但是 $t=15min$ 时随着时间的增加, 臭氧对碳钢的缓蚀率变小, 而且变小的速度比较快。在 $40min$ 时缓蚀率为 45% 左右, 和开始 $5min$ 时的缓蚀率 (41%) 相近。由以上可得, 臭氧在此条件下的整个过程中, 缓蚀率都比较高, 缓蚀效果较好。

由图 (e) 可看出, $QO_2=0.08m^3/h$ 时, $5min$ 时缓蚀率为 48% 左右, $15min$ 时为 50% 左右, 当 $t=15min$ 时随着时间的增加, 臭氧对碳钢的缓蚀率逐渐减小, 在 $40min$ 时缓蚀率达 40% 左右, 比 $5min$ 时的缓蚀率值还低。说明臭氧在 $15min$ 之前的腐蚀效果比较明显, 之后随着时间的延长腐蚀效果较差。

由图 (f) 可看出, $QO_2=0.10m^3/h$ 时, 随着时间的增加, 臭氧对碳钢的缓蚀率是逐渐减小的。在 $5min$ 时的缓蚀率为 50% 左右, 缓蚀效果较好, 到 $40min$ 时缓蚀率降为 32% 左右。说明在此氧气流量值下, 接触时间不要太长, 否则影响缓蚀效果。

由图 4.3 综合可得, 当 QO_2 一定时, 臭氧对碳钢的缓蚀率并不是单调递增或者递减的。在 QO_2 较小时缓蚀率随着时间的增加而增加, 但当 QO_2 较大时, 随着接触时间的增加, 缓蚀率有时增加有时减少。但在整个过程中缓蚀率都在 35% 以上, 最高可达 60% 左右, 说明臭氧用于处理中央空调循环冷却水具有较好的缓蚀效果。

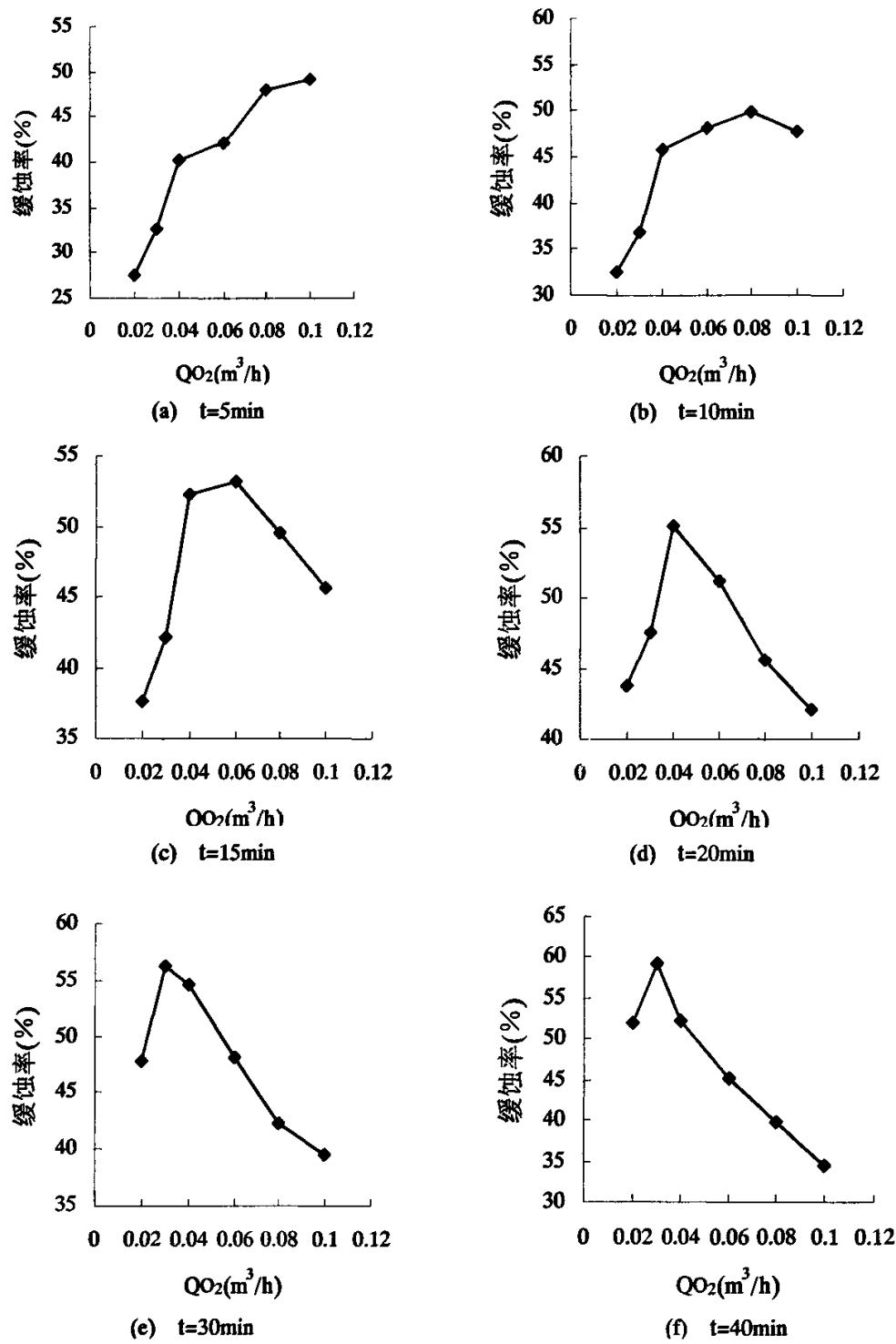
由以上六幅图可知, 在 $QO_2=0.02m^3/h$, $t=40min$; $QO_2=0.03m^3/h$, $t=40min$; $QO_2=0.04m^3/h$, $t=20min$; $QO_2=0.06m^3/h$, $t=15min$; $QO_2=0.08m^3/h$, $t=10min$; $QO_2=0.10m^3/h$, $t=5min$ 时的缓蚀率值分别为最大值, 通过计算可知相对应的 $[O_3]_{re}$ 值分别为 0.391; 0.475; 0.494; 0.473; 0.428; 0.343。由以上可得当水中 $[O_3]_{re}$ 值大于 $0.5mg/L$ 时, 缓蚀率随着臭氧浓度的增加而减小。

(2) 臭氧在不同接触时间下的缓蚀率

臭氧在不同接触时间下的缓蚀率结果如图 4.4。图 4.4 中 (a) (b) (c) (d) (e) (f) 分别是 t 值为 5, 10, 15, 20, 30, 40min 时, 臭氧的缓蚀率随 QO_2 值的变化曲线。

由图 (a) 可看出, 时间 $t=5min$ 的条件下, 在 QO_2 值为 0.02 时缓蚀率值为 28% 左右, 随着 QO_2 的增加, 臭氧对碳钢的缓蚀率逐渐增大, 当 $QO_2=0.10m^3/h$ 时缓蚀率为 50% 左右。说明在此时间下, 臭氧对碳钢具有一定的缓蚀效果。

由图 (b) 可看出, 时间 $t=10min$ 的条件下, 在 $QO_2=0.08m^3/h$ 时, 随着 QO_2 的增加, 臭氧对碳钢的缓蚀率达到最大, 为 50% 左右。在 QO_2 值为 0.02 时缓蚀率为 30% 左右, 是最小值, 在整个过程当中, 臭氧对碳钢的缓蚀率是比较高的, 说明缓蚀效果比较好。

图 4.4 不同接触时间下臭氧的缓蚀率随 QO_2 的变化曲线

由图 (c) 可看出, 时间 $t=15\text{min}$ 的条件下, 在 $QO_2=0.06\text{m}^3/\text{h}$ 时, 随着 QO_2 的增加, 臭氧对碳钢的缓蚀率逐渐增大, 在 $QO_2=0.06\text{m}^3/\text{h}$ 时为最大值 55% 左右, 当 $QO_2 \geq$

0.06m³/h 时缓蚀率减小。缓蚀率最小为 35% 以上, 说明在此条件下臭氧具有很好的缓蚀效果。

由图 (d) 可看出, 时间 $t=20\text{min}$ 的条件下, 在 QO_2 值为 0.02 时缓蚀率为 43% 左右, 在 $QO_2=0.04\text{m}^3/\text{h}$ 时, 腐蚀速率达到最大值 56% 左右, 当 $QO_2=0.04\text{m}^3/\text{h}$ 时缓蚀率快速减小, 在 $QO_2=0.10\text{m}^3/\text{h}$ 时减小为 42% 左右。但在整个过程中, 臭氧的缓蚀率都大于 42%, 说明在此条件下臭氧具有很好的缓蚀效果, 是六个时间 t 条件下缓蚀效果最好的。

由图 (e) 可看出, 时间 $t=30\text{min}$ 的条件下, 在 $QO_2=0.03\text{m}^3/\text{h}$ 时, 缓蚀率达到最大临界值 58% 左右, 当 $QO_2=0.03\text{m}^3/\text{h}$ 时缓蚀率快速减小, 在 $QO_2=0.10\text{m}^3/\text{h}$ 时减小为 38% 左右, 比 $QO_2=0.02\text{m}^3/\text{h}$ 时还小。说明在此条件下 QO_2 不宜太大, 太大反而使缓蚀率减少。

由图 (f) 可看出, 时间 $t=40\text{min}$ 的条件下, 臭氧的缓蚀率曲线和图 (e) 相似, 但在 QO_2 值为 0.02 时缓蚀率在 50% 以上, 比较高。在 $QO_2=0.03\text{m}^3/\text{h}$ 时, 缓蚀率达到最大值 60% 左右, 当 $QO_2=0.03\text{m}^3/\text{h}$ 时缓蚀率逐渐减小, 在 $QO_2=0.10\text{m}^3/\text{h}$ 时减小为 33% 左右, 缓蚀率的变化范围比较大。但在此条件下如果选择好 QO_2 值, 臭氧具有很好的缓蚀效果。

由图 4.4 综合可得, 当接触时间一定时, 臭氧对碳钢的缓蚀率并不是随着 QO_2 的增加一直增大或者一直减小。在 $t=5\text{min}$ 时随着 QO_2 值的增加缓蚀率一直是增大的, 但当 $t=5\text{min}$ 时随着 QO_2 值的增加, 缓蚀率是先增加后减小。在 $t=40\text{min}$ 时随着 QO_2 值的增加缓蚀率一直是减小的, 并且达到最大值时对应的 QO_2 值是不同的。在六幅图当中, 缓蚀率达到最大值时对应的 QO_2 值和时间 t 与 4.1.3.2 中第 1 是相同的。

4.1.3.3 臭氧和缓蚀剂共同作用下的缓蚀试验

传统中央空调循环冷却水处理中, 一般加入适当浓度的缓蚀剂, 以阻止腐蚀。对于碳钢, 一般采用六偏磷酸钠, 铬酸盐或 HEDP 等, 这些药剂能有效的抑制碳钢的腐蚀。在单独采用臭氧处理的系统中, 需在一定的臭氧浓度下, 才可以很好地控制碳钢的腐蚀。传统循环水处理药剂一般都会对环境造成污染, 世界各国都在寻找更好的新型水处理药剂。在寻找新型缓蚀剂的同时, 也在寻找与传统缓蚀剂有良好协同作用的缓蚀剂, 以减少传统缓蚀剂的用量, 并且能提高缓蚀效果^[59]。为此, 可以在臭氧处理系统中加入一定浓度的传统循环水处理药剂, 使它们共同发挥作用^[19]。

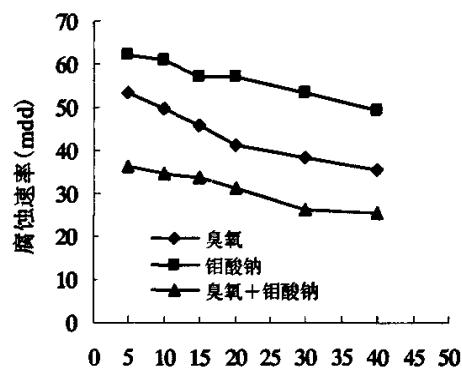
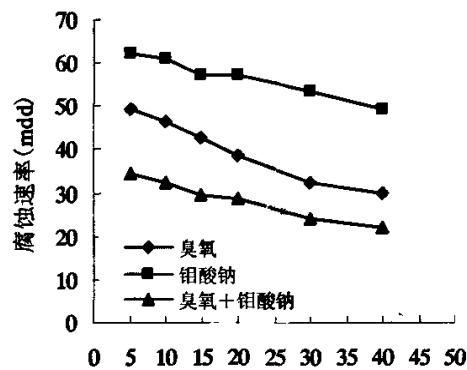
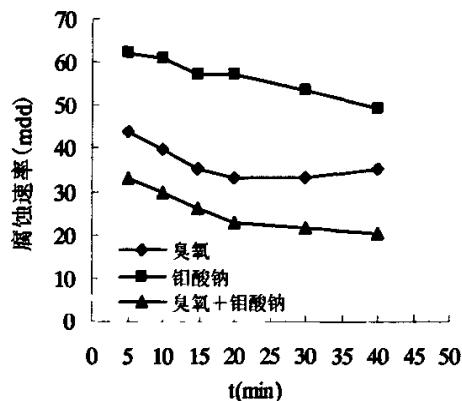
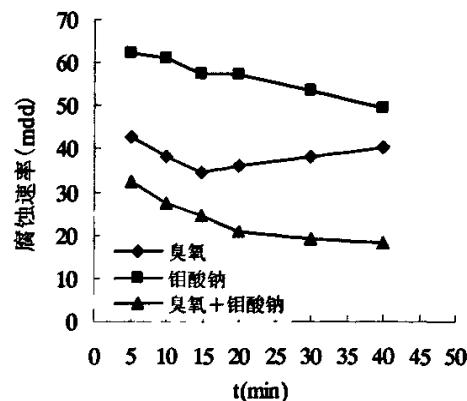
(1) 臭氧和钼酸钠共同作用下的缓蚀试验

在往反应器中通入臭氧前, 先加入 0.3g 钼酸钠缓蚀剂, 其余试验步骤同 4.1.1。

① 不同 QO_2 值下臭氧和钼酸钠对碳钢腐蚀速率的影响

臭氧和钼酸钠共同作用下在 QO_2 值不同时碳钢的腐蚀速率结果如图 4.5。图 4.5 中 (a) (b) (c) (d) (e) (f) 分别是 QO_2 值为 $0.02, 0.03, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10 m^3/h$ 时, 臭氧和钼酸钠共同作用时碳钢的腐蚀速率随时间的变化曲线。每一个图还包括单独加臭氧和单独加钼酸钠时碳钢的腐蚀速率随时间的变化曲线。从图中可看出, 钼酸钠单独作用时, 随着时间的增加腐蚀速率逐渐减小, 但是最小值也在 50mdd 以上, 最大值可达 60mdd 左右, 缓蚀效果不好。

由图 (a) (b) 可看出, $QO_2=0.02 m^3/h$ 和 $QO_2=0.03 m^3/h$ 时, 加入钼酸钠缓蚀剂后, 碳钢的腐蚀速率明显减慢, 比两者单独作用时的腐蚀速率都小, 尤其比钼酸钠单独作用时小很多, 并且随着时间的增加腐蚀速率都是逐渐减小的。在 5min 时腐蚀速率都是最大值, 都在 35mdd 左右; 40min 时都是最小值, 分别为 25mdd 和 20mdd 左右。由此可以看出, 在此条件下臭氧和钼酸钠能够共同发挥作用, 缓蚀效果有一定的提高。

(a) $QO_2=0.02 m^3/h$ (b) $QO_2=0.03 m^3/h$ (c) $QO_2=0.04 m^3/h$ (d) $QO_2=0.06 m^3/h$

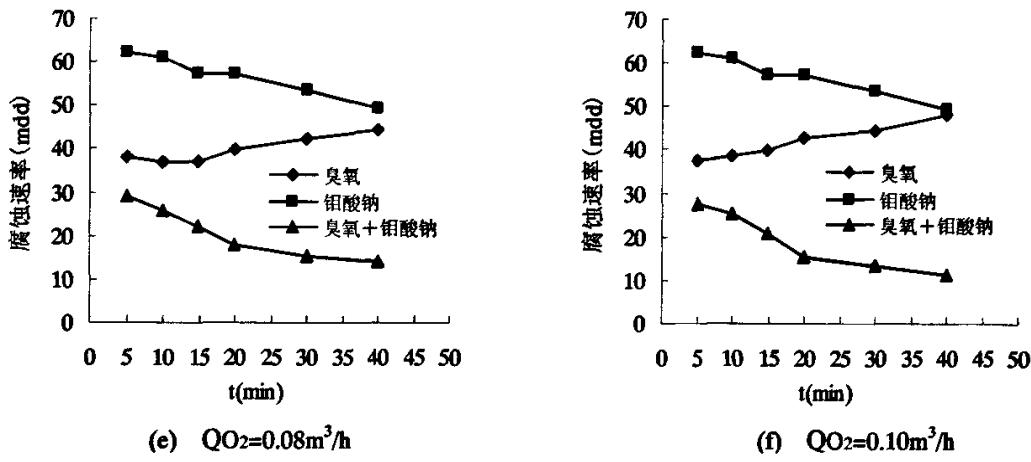


图 4.5 臭氧和钼酸钠共同作用时腐蚀速率随时间的变化曲线

由图 (c) (d) 可看出, $QO_2=0.04m^3/h$ 和 $QO_2=0.06m^3/h$ 时, 加入钼酸钠缓蚀剂后, 碳钢的腐蚀速率都比较小, 最大值和最小值都非常接近, 最大值在 30mdd 左右, 最小值在 20mdd 左右, 比两者单独作用时的腐蚀速率都小, 并且随着时间的增加腐蚀速率都是逐渐减小的。而臭氧单独作用时碳钢的腐蚀速率随着时间的变化是先增大后减小的。由以上可看出, 臭氧和钼酸钠可以发挥协同作用, 缓蚀效果较好。

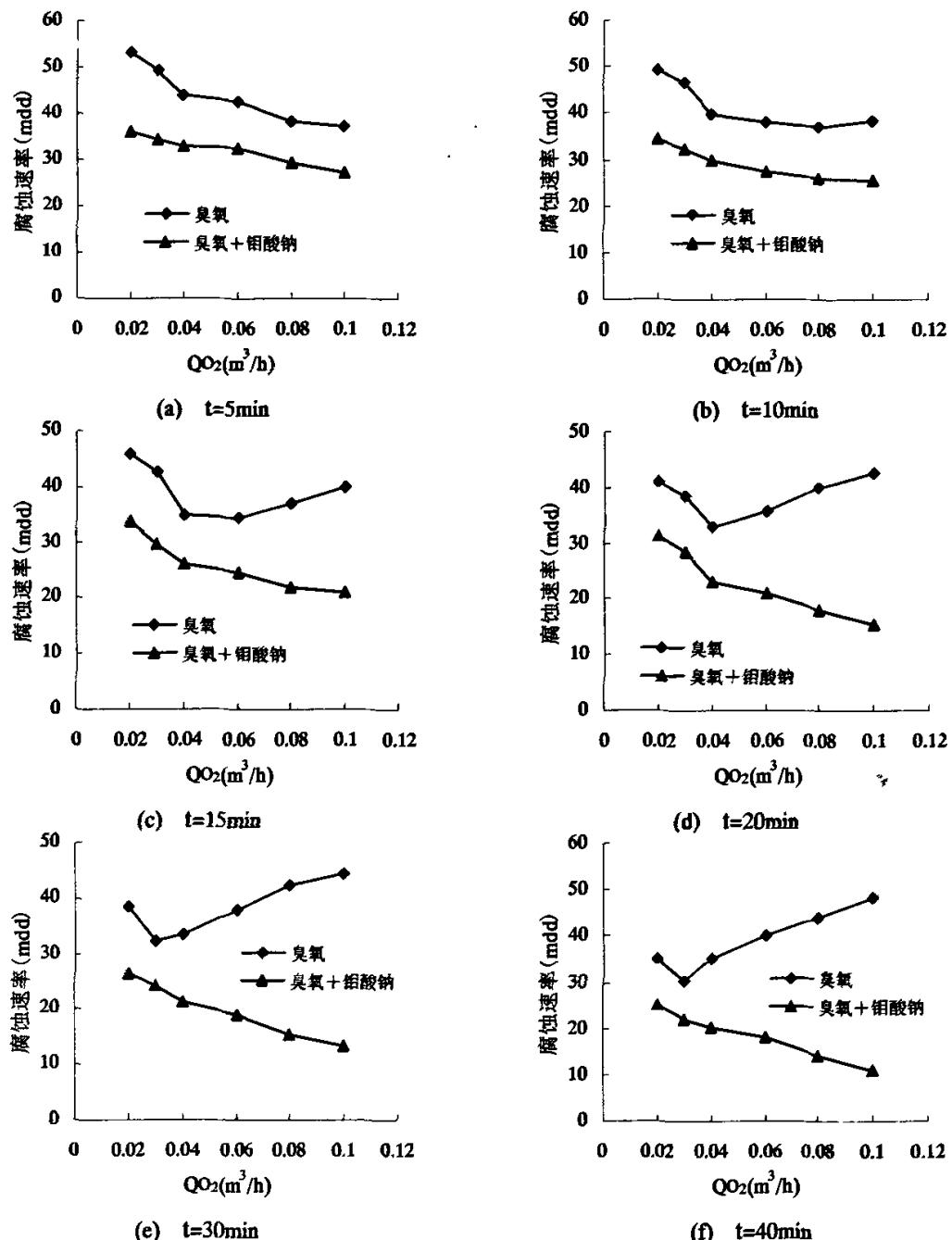
由图 (e) (f) 可看出, $QO_2=0.08m^3/h$ 和 $QO_2=0.10m^3/h$ 时, 图中三条曲线的变化趋势相近。臭氧单独作用时腐蚀速率随着时间的变化基本上都是增大的, 而臭氧和钼酸钠共同作用时, 碳钢的腐蚀速率一直是减小的, 并且腐蚀速率值都比较低。图 (e) 中最大值和最小值分别为 30mdd 和 15mdd 左右, 图 (f) 中最大值和最小值分别为 27mdd 和 11mdd 左右, 比两者单独作用时的腐蚀速率小。由以上可看出, 臭氧和钼酸钠协同作用好, 缓蚀效果有较大的提高。

② 不同接触时间下臭氧和钼酸钠对碳钢腐蚀速率的影响

臭氧和钼酸钠共同作用时在不同接触时间下的腐蚀速率结果如图 4.6。图 4.6 中 (a) (b) (c) (d) (e) (f) 分别是 t 值为 5, 10, 15, 20, 30, 40min 时, 臭氧和钼酸钠共同作用下碳钢的腐蚀速率随 QO_2 值的变化曲线。每一个图还包括单独加臭氧时碳钢的腐蚀速率随 QO_2 值的变化曲线。

由图 4.6 可得, (a) (b) (c) (d) (e) (f) 中臭氧和钼酸钠共同作用下碳钢的腐蚀速率曲线的变化趋势是一致的, 都是随着 QO_2 值的增加而减小, 并且腐蚀速率的变化范围较小。最大值不超过 35mdd 左右, 最小为 11mdd 左右, 整体腐蚀速率都较小。

图 (a) 中, 在 QO_2 值为 0.02 时腐蚀速率值为 36mdd 左右, 在 $QO_2=0.10m^3/h$ 时降

图 4.6 臭氧和钼酸钠共同作用时腐蚀速率随 QO_2 的变化曲线

为 25mdd 左右。说明了臭氧和钼酸钠共同作用下碳钢的腐蚀速率有一定程度的降低。图 (b) 中, 在 QO_2 值为 0.02 时腐蚀速率值为 34mdd 左右, 在 $QO_2=0.10m^3/h$ 时降为 22mdd 左右, 腐蚀速率值和图 (a) 接近。图 (c) (d) (e) (f) 中, 虽然臭氧单独作用时腐蚀速率曲线的变化不稳定, 随着 QO_2 值的增加腐蚀速率开始时减小, 后又增大, 但臭氧和

钼酸钠共同作用时腐蚀速率变化是稳定的，并且腐蚀速率的最大值不超过 33mdd。从图 (c) (d) 中可看出，在 $QO_2=0.04m^3/h$ 时，臭氧单独作用下碳钢的腐蚀速率是增大的，与臭氧和钼酸钠共同作用下碳钢的腐蚀速率的差值越来越大；从图 (e) (f) 中可看出，在 $QO_2=0.03m^3/h$ 时，臭氧单独作用下碳钢的腐蚀速率也是增大的，与臭氧和钼酸钠共同作用下的腐蚀速率的差值也越来越大。

由图 4.5 和图 4.6 综合可得，在水中加入钼酸钠缓蚀剂后，碳钢的腐蚀速率明显减慢，比两者单独作用时的腐蚀速率都小，尤其比缓蚀剂单独作用时小很多。碳钢的腐蚀速率最大值不超过 35mdd 左右，最小为 11mdd 左右，腐蚀速率都较小。

尽管当臭氧单独处理循环冷却水时，随着接触时间或 QO_2 值的增加，腐蚀速率变化趋势不稳定，有时降低有时升高，但是两者共同作用时，不论是随着接触时间还是 QO_2 值的增加，腐蚀速率总是减小的，变化趋势总是稳定的。这说明臭氧和钼酸盐有良好的协同作用，使得碳钢的腐蚀速率得到有效控制。

③ 不同 QO_2 值下臭氧和钼酸钠的缓蚀率

臭氧和钼酸钠共同作用时在不同氧气流量下的缓蚀率结果如图 4.7。图 4.7 中 (a) (b) (c) (d) (e) (f) 分别是 QO_2 值为 0.02, 0.03, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10 m^3/h 时，缓蚀率随接触时间的变化曲线。每一个图还包括单独加臭氧和单独加钼酸钠时碳钢的缓蚀率随时间的变化曲线。从图中可看出，钼酸钠单独作用时，随着接触时间的增加缓蚀率逐渐增大，但是最大值也不超过 35%，最小仅为 15% 左右，缓蚀效果不好。

由图 4.7 可得，(a) (b) (c) (d) (e) (f) 中臭氧和钼酸钠共同作用下的碳钢缓蚀率曲线的变化趋势是一致的，在 QO_2 值一定时，缓蚀率都是随着接触时间的增加而增大。在每一个图中，臭氧和钼酸钠共同作用下的缓蚀率都比同条件下两者单独作用时的缓蚀率高。

由图 (a) 可看出， $QO_2=0.02m^3/h$ 时，在 $t=5min$ 时臭氧和钼酸钠共同作用下的碳钢缓蚀率为 50% 左右，随着接触时间的增加，缓蚀率逐渐增大，在 40min 时达到最大值 65% 左右。臭氧单独作用时缓蚀率最小为 28% 左右，最大值为 55% 左右，说明臭氧和钼酸钠共同作用下时缓蚀效果有一定的提高。

由图 (b) 可看出， $QO_2=0.03m^3/h$ 时，随着时间的延长，缓蚀率一直是增加的。在 5min 时，缓蚀率达 50% 以上，到 40min 时缓蚀率达到最大值为 70% 以上，臭氧单独作用时缓蚀率最小为 30% 左右，最大值为 60% 左右，说明臭氧和钼酸钠共同作用下缓蚀率较高。

由图 (c) 可看出, $QO_2=0.04m^3/h$, 在 5min 时, 缓蚀率达 55% 以上, 到 40min 时缓

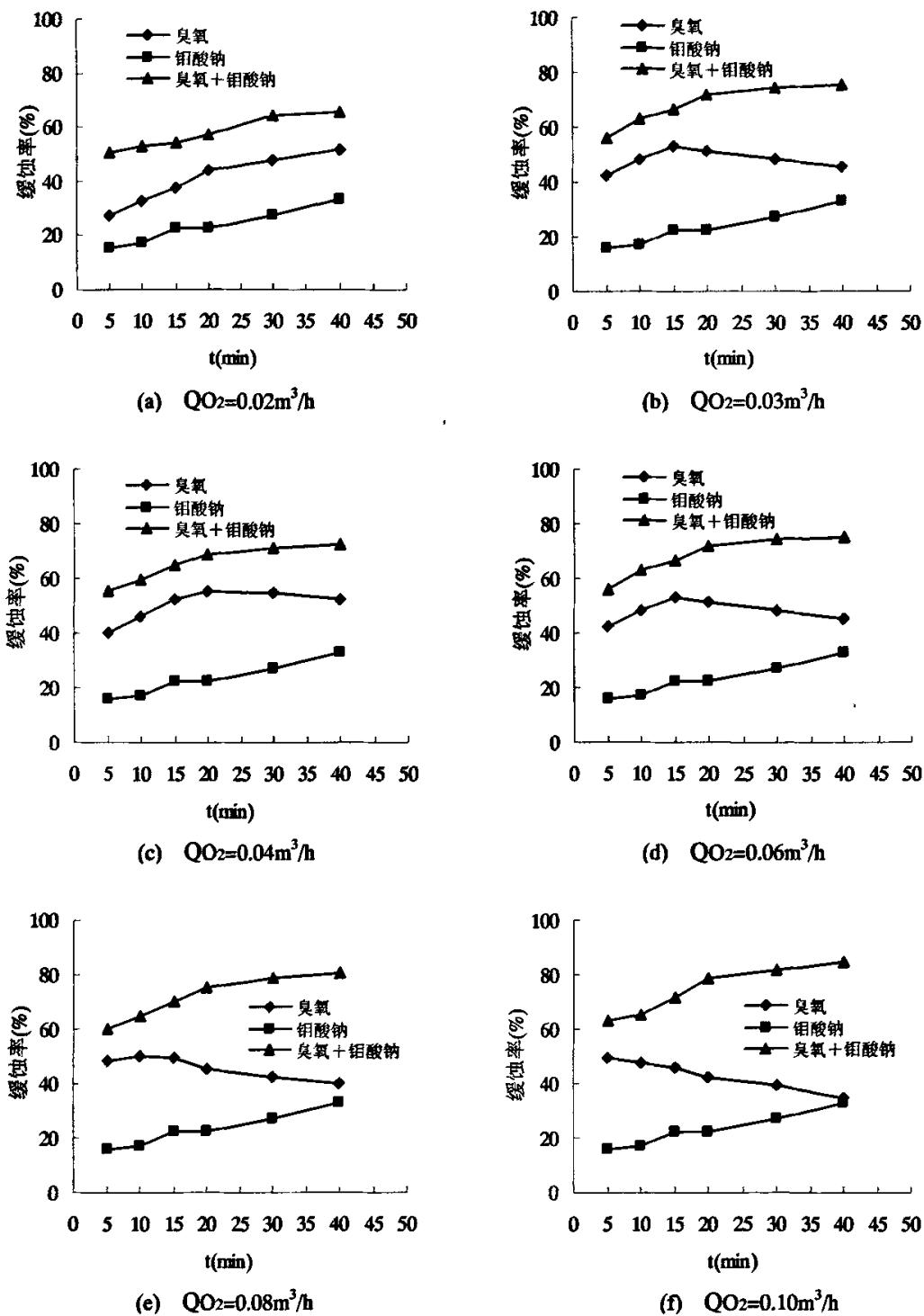


图 4.7 臭氧和钼酸钠共同作用时缓蚀率随时间的变化曲线

蚀率达到最大值为 72% 以上, 臭氧单独作用时缓蚀率最大值为 55% 左右, 说明臭氧和钼

酸钠共同作用下缓蚀率较高。

由图 (d) 可看出, $QO_2=0.06m^3/h$, 在 5min 时, 缓蚀率达 55% 以上, 到 40min 时缓蚀率达到最大值为 75% 以上, 臭氧单独作用时缓蚀率最大值为 53% 左右, 说明臭氧和钼酸钠共同作用下缓蚀率较高。

由图 (e) (f) 可看出, $QO_2=0.08m^3/h$ 和 $QO_2=0.10m^3/h$ 时, 臭氧和钼酸钠共同作用下的缓蚀率都较高, 在 60%~70% 之间, 缓蚀效果较好。虽然在此条件下, 臭氧单独作用时, 缓蚀率随着时间的增加基本是减小的, 但臭氧和钼酸钠共同作用下缓蚀率一直是增大的, 说明臭氧和钼酸钠共同作用时具有较好的缓蚀效果。

④ 不同接触时间下臭氧和钼酸钠的缓蚀率

臭氧和钼酸钠共同作用时在不同接触时间下的缓蚀率结果如图 4.8。图 4.8 中 (a)(b) (c) (d) (e) (f) 分别是 t 值为 5, 10, 15, 20, 30, 40min 时, 臭氧的缓蚀率随 QO_2 值的变化曲线。每一个图还包括臭氧单独作用时碳钢的缓蚀率随 QO_2 值的变化曲线。

由图 4.8 可得, 六幅图中臭氧和钼酸钠共同作用下的碳钢缓蚀率曲线的变化趋势是一致的, 都是随着 QO_2 值的增加而增大。都是在 $QO_2=0.02m^3/h$ 时缓蚀率最小, 在 $QO_2=0.10m^3/h$ 时缓蚀率最大。在每一个图中, 臭氧和钼酸钠共同作用时的缓蚀率都比同条件下臭氧单独作用时的缓蚀率高。

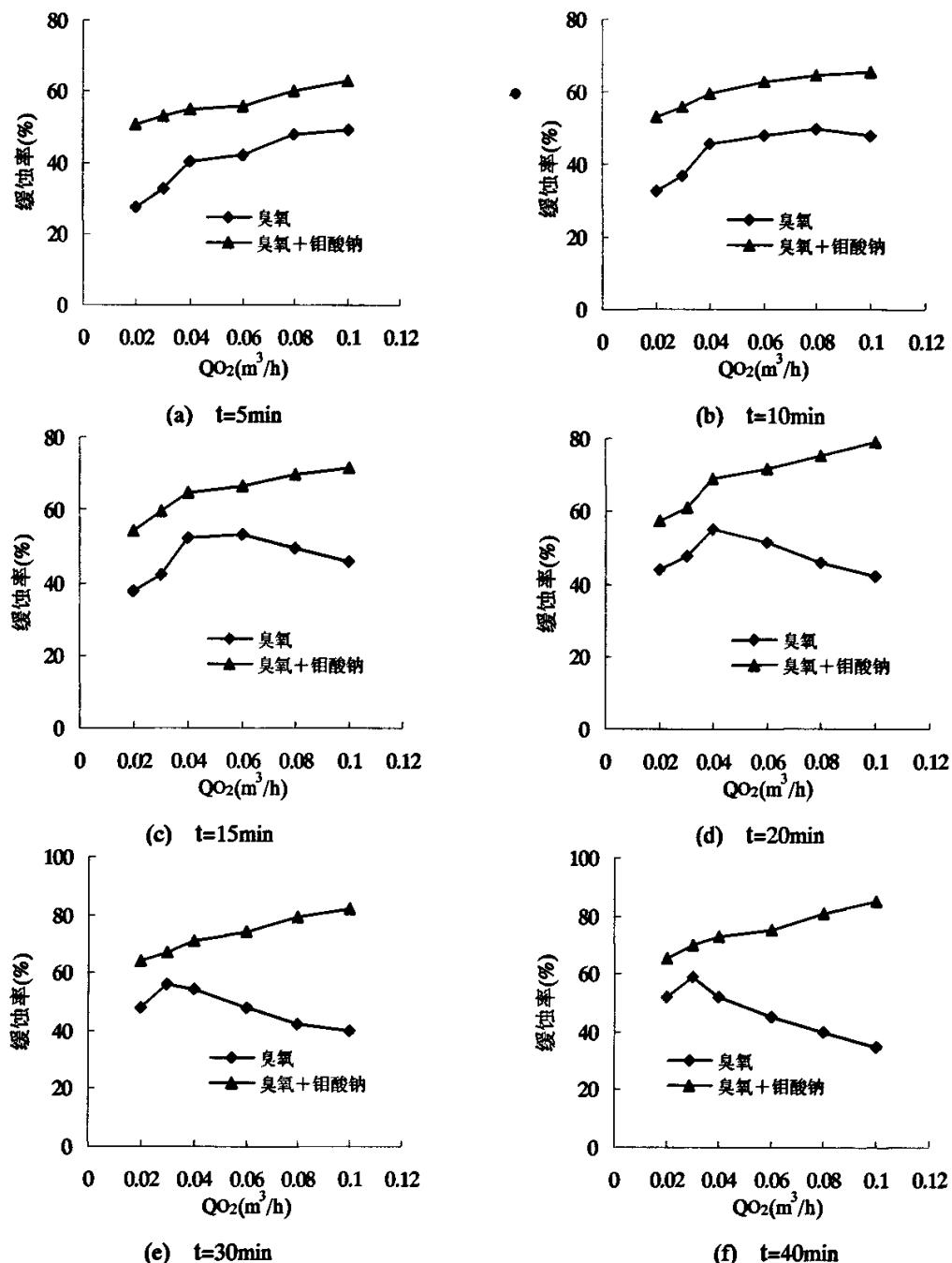
由图 (a) 可看出, $t=5min$ 时, 在 $QO_2=0.02m^3/h$ 时臭氧和钼酸钠共同作用下的碳钢缓蚀率为 50% 左右, 随着接触时间的增加, 缓蚀率逐渐增大, 在 $QO_2=0.10m^3/h$ 时达到最大值 62% 左右。缓蚀率变化范围比较小, 比较稳定。臭氧单独作用时缓蚀率最小为 27% 左右, 最大值为 50% 左右, 说明臭氧和钼酸钠共同作用时缓蚀效果有一定的提高。

图 (b) 中的曲线和图 (a) 中相对应的曲线变化趋势相近。此条件下, 臭氧和钼酸钠共同作用时的缓蚀率最小为 52%, 最大值为 65%, 缓蚀效果较好。

从图 (c) 可看出, 臭氧单独作用时, 缓蚀率随着 QO_2 值的增加先增加后减少。而臭氧和钼酸钠共同作用时缓蚀率是一直增加的, 并且缓蚀率都在 54% 以上, 最大值为 65%, 缓蚀效果较好。

图 (d) 中的曲线和图 (c) 中相对应的曲线变化趋势相近。臭氧和钼酸钠共同作用时缓蚀率在 58% 以上, 最大达 79%, 缓蚀率比较高。而臭氧单独作用时缓蚀率最大为 57%, 说明臭氧和钼酸钠共同作用时能够发挥协同作用。

图 (e) 和图 (f) 中臭氧单独作用时缓蚀率都是在 $QO_2=0.03m^3/h$ 时开始减小, 而臭氧和钼酸钠共同作用时缓蚀率一直增加。臭氧和钼酸钠共同作用时缓蚀率最小值都在

图 4.8 臭氧和钼酸钠共同作用时缓蚀率随 QO_2 的变化曲线

60%以上，最大值都在80%以上。缓蚀效果比臭氧单独作用时有较大的提高。

由图4.7和图4.8综合可得，在水中加入钼酸钠缓蚀剂后，缓蚀率得到大幅度提高，比两者单独作用时效果好，最小缓蚀率值在50%以上，最高接近85%。臭氧单独处理循环冷却水时，随着接触时间或 QO_2 值的增加，缓蚀率变化不稳定，有时降低有时升高，

但是两者共同作用时，缓蚀率总是增加的，变化趋势稳定。说明臭氧与钼酸盐共同作用时两者可以很好的发挥协同作用，从而取得较好的缓蚀效果。

（2）臭氧和六偏磷酸钠共同作用下的缓蚀试验

在向反应器中通入臭氧前，先加入 0.3g 六偏磷酸钠缓蚀剂，其余试验步骤同 4.1.1。

① 不同 QO_2 值下臭氧和六偏磷酸钠对碳钢腐蚀速率的影响

臭氧和六偏磷酸钠共同作用下在 QO_2 值不同时碳钢的腐蚀速率结果如图 4.9。图 4.9 中 (a) (b) (c) (d) (e) (f) 分别是 QO_2 值为 0.02, 0.03, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10 m^3/h 时，臭氧和六偏磷酸钠共同作用时碳钢的腐蚀速率随时间的变化曲线。每一个图还包括单独加臭氧和单独加六偏磷酸钠时碳钢的腐蚀速率随时间的变化曲线。从图中可看出，六偏磷酸钠单独作用时，随着时间的增加腐蚀速率逐渐减小，但是最小值也在 68mdd 以上，最大值可达 60mdd 左右，缓蚀效果不好。

由图 (a) 可看出， $QO_2=0.02m^3/h$ 时，随着接触时间的增加，臭氧和六偏磷酸钠共同作用时碳钢的腐蚀速率逐渐减小。在相同时间时，比臭氧单独作用时的腐蚀速率大，比六偏磷酸钠单独作用时的腐蚀速率小。最小腐蚀速率为 45mdd 左右，最大为 60mdd 左右。说明臭氧和六偏磷酸钠共同作用时碳钢的腐蚀速率值较大。

由图 (b) 可看出， $QO_2=0.03m^3/h$ 的条件下， $t \leq 20\text{min}$ 时随着接触时间的增加，臭氧和六偏磷酸钠共同作用时碳钢的腐蚀速率是减小的， $t \geq 20\text{min}$ 时，腐蚀速率是增加的。在相同时间时，比臭氧单独作用时碳钢的腐蚀速率大，比六偏磷酸钠单独作用时碳钢的腐蚀速率小。 $t=5\text{min}$ 和 $t=40\text{min}$ 时，臭氧和六偏磷酸钠共同作用时碳钢的腐蚀速率与六偏磷酸钠单独作用下碳钢的腐蚀速率值几乎相等，最小值也在 42mdd 以上，说明缓蚀效果不好。

由图 (c) 可看出， $QO_2=0.04m^3/h$ 的条件下，当 $t \leq 15\text{min}$ 时臭氧和六偏磷酸钠共同作用时碳钢的腐蚀速率是逐渐减小的，在 $t=15\text{min}$ 时，腐蚀速率曲线有一个转折点，从 46mdd 增加到 $t=20\text{min}$ 时的 53mdd。 $t=20\text{min}$ 时随着时间的增加碳钢的腐蚀速率也是逐渐减小的。在相同时间时，比臭氧单独作用时的腐蚀速率大。 $t=15\text{min}$ 时比六偏磷酸钠单独作用时的腐蚀速率小， $t=15\text{min}$ 时比六偏磷酸钠单独作用时的腐蚀速率大。由以上可得，臭氧和六偏磷酸钠共同作用时的腐蚀速率变化不规律，并且腐蚀速率值在 46mdd 以上，缓蚀效果较差。

由图 (d) 可看出， $QO_2=0.06m^3/h$ 时，臭氧和六偏磷酸钠共同作用时碳钢的腐蚀速率曲线变化趋势同图 (c)。时间相同时比六偏磷酸钠单独作用时碳钢的腐蚀速率小。

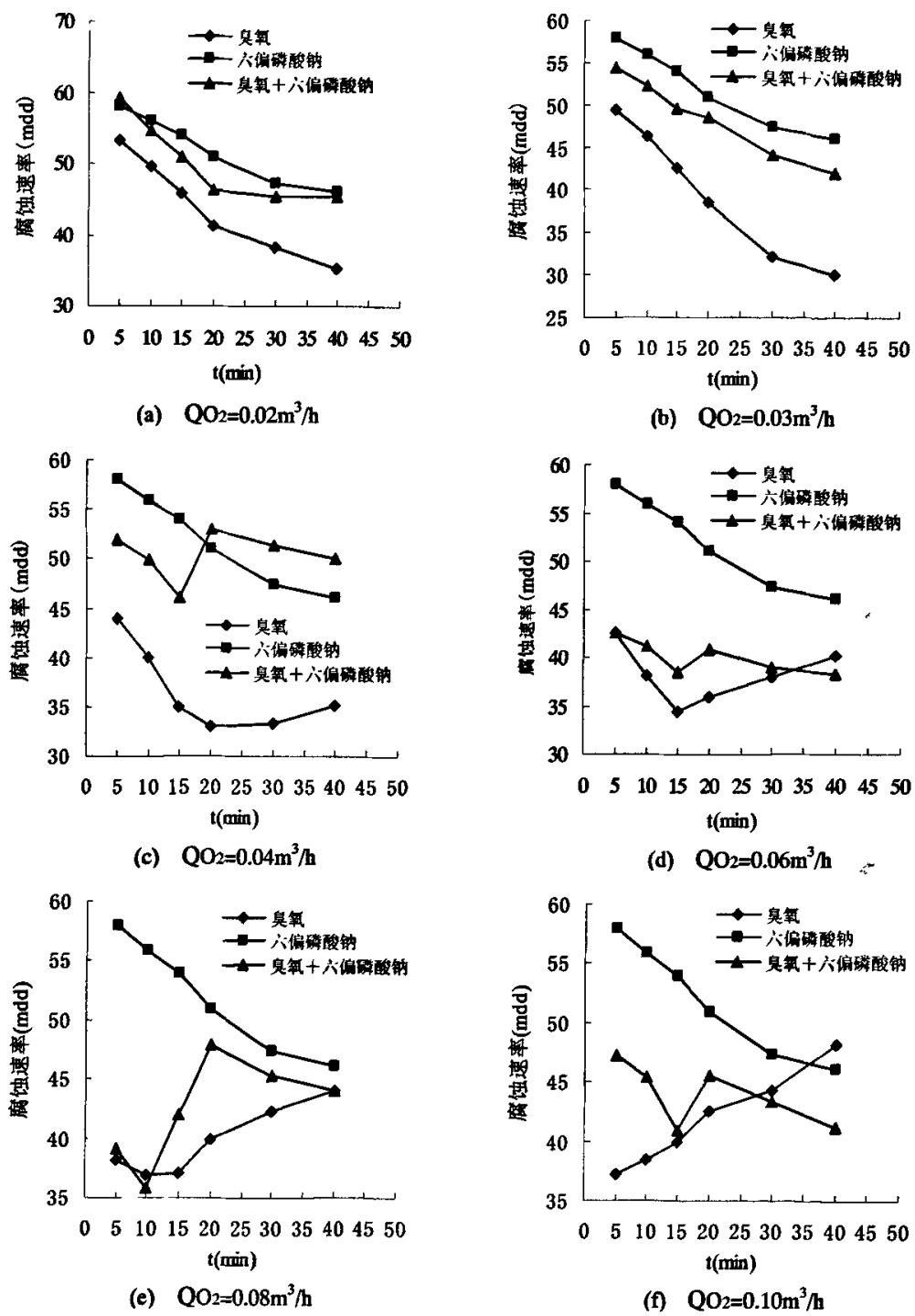


图 4.9 臭氧和六偏磷酸钠共同作用时腐蚀速率随时间的变化曲线

$t=5\text{min}$ 时, 臭氧和六偏磷酸钠共同作用时碳钢的腐蚀速率与臭氧单独作用时的腐蚀速率几乎相等, $t=30\text{min}$ 时, 比臭氧单独作用时腐蚀速率大。

由图 (e) 可看出, $QO_2=0.08m^3/h$ 时, 臭氧和六偏磷酸钠共同作用时碳钢的腐蚀速

率随着时间的延长先减小后增大再减小，在 $t=10\text{min}$ 时为最小值 35mdd 左右， $t=20\text{min}$ 时达到最大值 48mdd 左右，变化很不规律。时间相同时比六偏磷酸钢单独作用时碳钢的腐蚀速率小，基本上比臭氧单独作用时大。

由图 (f) 可看出， $QO_2=0.10\text{m}^3/\text{h}$ 时，臭氧和六偏磷酸钢单独作用时碳钢的腐蚀速率曲线变化趋势同图 (e)。 $t \leq 15\text{min}$ 时腐蚀速率随时间延长而减小， $15\text{~}30\text{min}$ 时增加， 30min 后又减小，时间相同时比六偏磷酸钢单独作用时碳钢的腐蚀速率小， 30min 前比臭氧单独作用时碳钢的腐蚀速率大， 30min 后比臭氧单独作用时小。腐蚀速率值都在 41mdd 以上，最大为 47mdd 左右。说明此条件下臭氧和六偏磷酸钢单独作用时缓蚀效果较差，变化很不稳定。

② 不同接触时间下臭氧和六偏磷酸钠碳钢腐蚀速率的影响

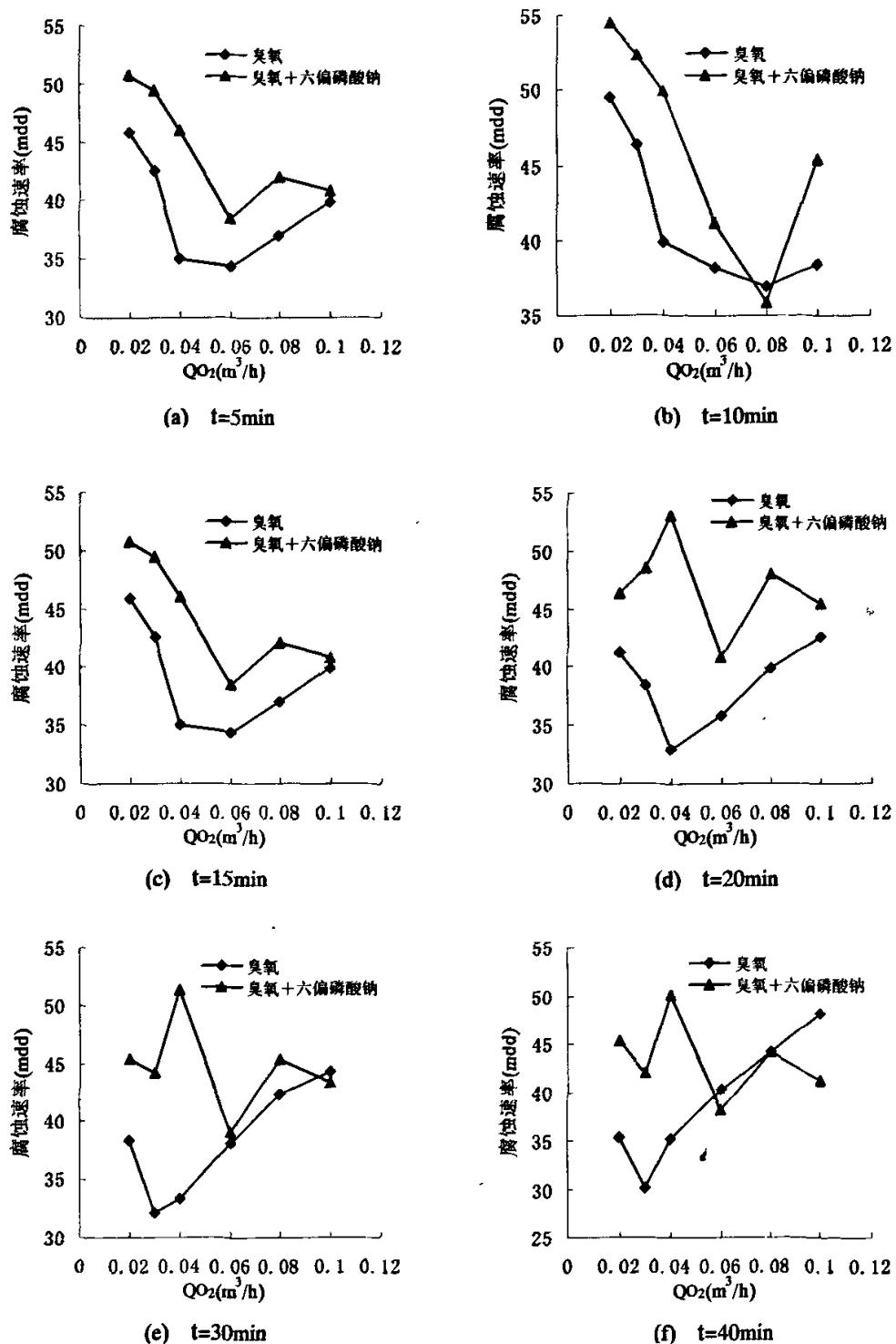
臭氧和六偏磷酸钢单独作用时在不同接触时间下的腐蚀速率结果如图 4.10。图 4.10 中 (a) (b) (c) (d) (e) (f) 分别是 t 值为 5, 10, 15, 20, 30, 40min 时，臭氧和六偏磷酸钢单独作用下碳钢的腐蚀速率随 QO_2 值的变化曲线。每一个图还包括单独加臭氧时碳钢的腐蚀速率随 QO_2 值的变化曲线。

由图 (a) (b) 可看出，臭氧和六偏磷酸钢单独作用时碳钢的腐蚀速率曲线变化趋势相同， $QO_2 \leq 0.08\text{m}^3/\text{h}$ 时随着 QO_2 的增加腐蚀速率逐渐减小，当 $QO_2=0.08\text{m}^3/\text{h}$ 时腐蚀速率逐渐变大。在相同 QO_2 值时，都比臭氧单独作用时的腐蚀速率大。两幅图中腐蚀速率变化曲线都是在 $QO_2=0.08\text{m}^3/\text{h}$ 时为最小值，分别为：39mdd 和 36mdd。最大值分别为：60mdd 和 55mdd。说明在 $t=5\text{min}$ 和 $t=10\text{min}$ 两个条件下，臭氧和六偏磷酸钢单独作用时的效果较差。

由图 (c) 可看出，时间 $t=15\text{min}$ 的条件下， $QO_2=0.06\text{m}^3/\text{h}$ 时，随着 QO_2 的增加，臭氧和六偏磷酸钢单独作用时碳钢的腐蚀速率逐渐减小，在 $QO_2=0.06\text{m}^3/\text{h}$ 时为最小值 38mdd 左右，当 $QO_2=0.06\text{m}^3/\text{h}$ 时腐蚀速率增大。在相同 QO_2 值时，臭氧和六偏磷酸钢单独作用时比臭氧单独作用时碳钢的腐蚀速率大，在 $QO_2=0.10\text{m}^3/\text{h}$ 时，两者的腐蚀速率值接近。

由图 (d) 可看出，时间 $t=20\text{min}$ 的条件下，臭氧和六偏磷酸钢单独作用时碳钢的腐蚀速率值变化不规律，时增大时减少。并且在相同 QO_2 值时，有时比臭氧单独作用时的腐蚀速率大，有时小。臭氧和六偏磷酸钢单独作用时碳钢的腐蚀速率最小值在 41mdd 以上。说明此条件下臭氧和六偏磷酸钢单独作用时不能发挥协同作用。

由图 (e) (f) 可看出，臭氧和六偏磷酸钢单独作用时碳钢的腐蚀速率曲线变化趋势

图 4.10 臭氧和六偏磷酸钠共同作用时腐蚀速率随 QO_2 的变化曲线

是相近的，变化不规律，时增大时减少。图 (e) 中，在相同 QO_2 值时，臭氧和六偏磷

酸钠共同作用时比臭氧单独作用时的腐蚀速率大。图 (f) 中, 当 $QO_2=0.06m^3/h$ 时, 臭氧和六偏磷酸钠共同作用时比臭氧单独作用时碳钢的腐蚀速率小。

③ 不同 QO_2 值下臭氧和六偏磷酸钠的缓蚀率

臭氧和六偏磷酸钠共同作用下在不同 QO_2 值时的缓蚀率结果如图 4.11。图 4.11 中 (a) (b) (c) (d) (e) (f) 分别是 QO_2 值为 $0.02, 0.03, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10m^3/h$ 时, 缓蚀率随接触时间的变化曲线。每一个图还包括单独加臭氧和单独加六偏磷酸钠时碳钢的缓蚀率随时间的变化曲线。从图中可看出, 六偏磷酸钢单独作用时, 随着接触时间的增加缓蚀率逐渐增大, 但最大值不超过 38%, 缓蚀效果较差。

由图 (a) 可看出, 在 $QO_2=0.02m^3/h$ 时, 臭氧和六偏磷酸钠共同作用下缓蚀率随着接触时间的增加逐渐增大, 在 40min 时达到最大值 38% 左右。臭氧单独作用时缓蚀率最小为 28% 左右, 最大值为 55% 左右, 说明臭氧和六偏磷酸钠共同作用下时缓蚀效果没有得到提高。

由图 (b) 可看出, 在 $QO_2=0.03m^3/h$ 时, 臭氧和六偏磷酸钠共同作用下缓蚀率随着接触时间的增加逐渐增大, 在相同接触时间时, 比臭氧单独作用时的缓蚀率小, 比六偏磷酸钢单独作用时缓蚀率高。说明臭氧和六偏磷酸钠共同作用时不能发挥协同作用。

由图 (c) 可看出, 在 $QO_2=0.04m^3/h$ 时, 当 $t=15min$ 时臭氧和六偏磷酸钠共同作用下缓蚀率随着接触时间的增加逐渐增大。15~20min 时, 缓蚀率由 37% 降为 27%, $t=20min$ 时缓蚀率缓慢增加, 最大值不超过 37%。在相同时间时, 比臭氧单独作用时的缓蚀率小, $t=20min$ 时也比六偏磷酸钢单独作用时小。

由图 (d) 可看出, $QO_2=0.06m^3/h$ 时, 臭氧和六偏磷酸钠共同作用时的缓蚀率曲线变化趋势同图 (c), 但缓蚀率值比图 (c) 高。在相同时间时, 比臭氧单独作用时的缓蚀率小, 比六偏磷酸钢单独作用时大。由此可得缓蚀率没有得到提高。

由图 (e) 可看出, 在 $QO_2=0.08m^3/h$ 时, 臭氧和六偏磷酸钠共同作用时缓蚀率随着接触时间的变化没有规律, 时间相同时比臭氧单独作用时缓蚀率低, 比六偏磷酸钢单独作用时高。

由图 (f) 可看出, 在 $QO_2=0.10m^3/h$ 时, 臭氧和六偏磷酸钠共同作用时缓蚀率随着接触时间的变化也没有规律, 但 $t=30min$ 时缓蚀率比臭氧单独作用时高。缓蚀率有一定得提高, 但效果不明显。

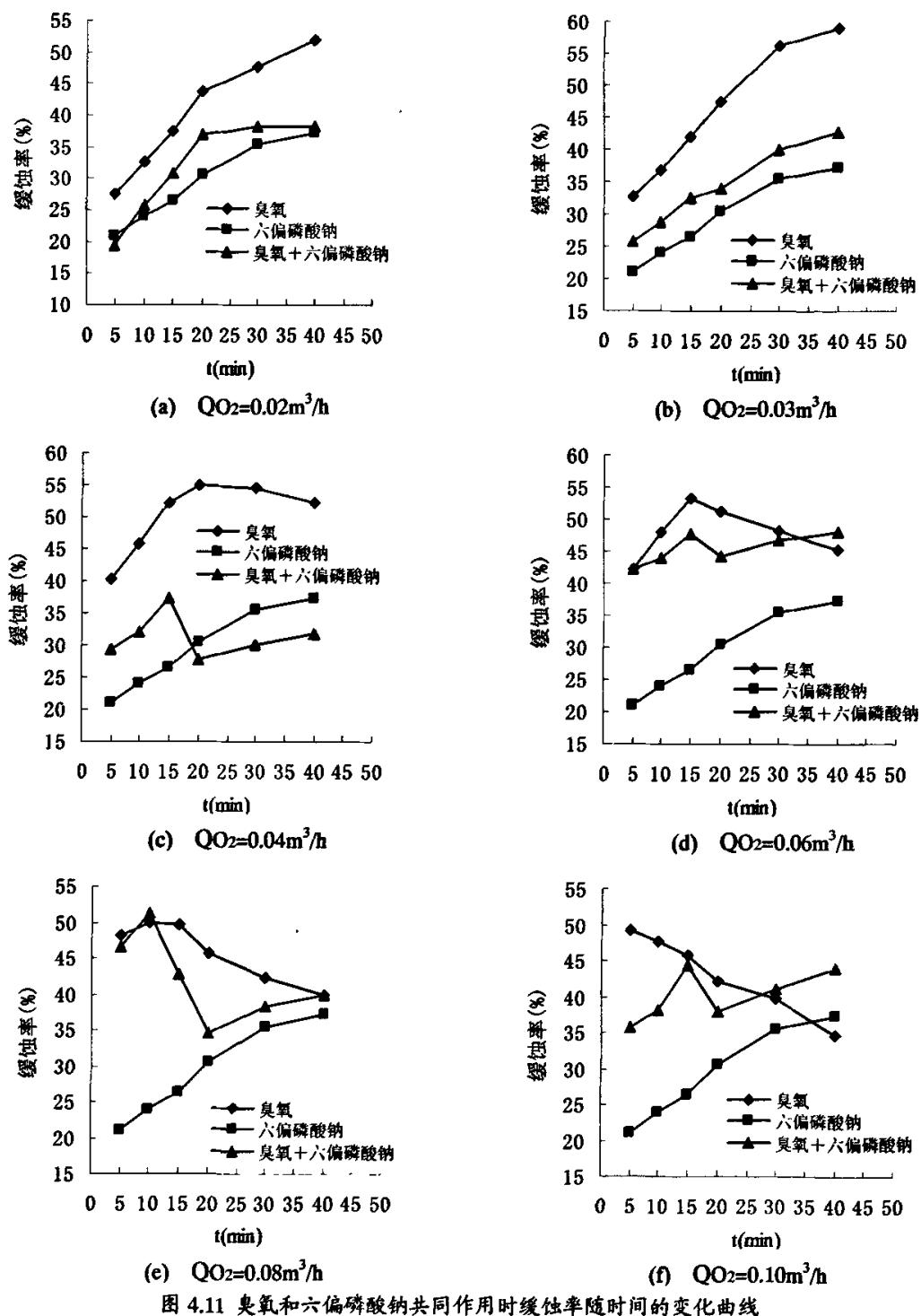
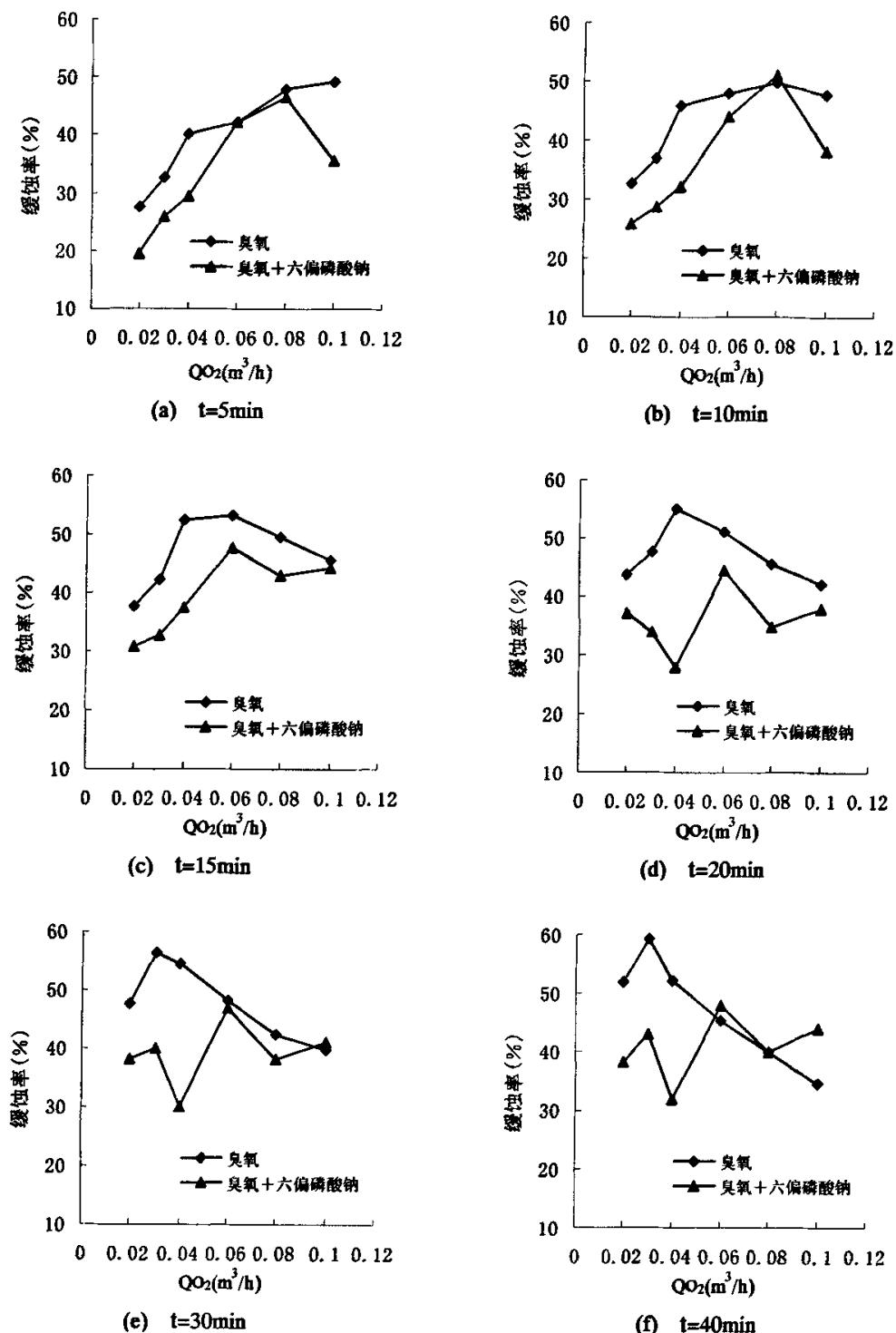


图 4.11 臭氧和六偏磷酸钠共同作用时缓蚀率随时间的变化曲线

④ 不同接触时间下臭氧和六偏磷酸钠的缓蚀率

臭氧和六偏磷酸钠共同作用时在不同接触时间下的缓蚀率结果如图 4.12。图 4.12 中 (a) (b) (c) (d) (e) (f) 分别是 t 值为 5, 10, 15, 20, 30, 40min 时, 缓蚀率随 QO_2

图 4.12 臭氧和六偏磷酸钠共同作用时缓蚀率随 QO_2 的变化曲线

值的变化曲线。每一个图还包括臭氧单独作用时碳钢的缓蚀率随 QO_2 值的变化曲线。

由图 (a) (b) 可看出, 在 $t=5\text{min}$ 和 $t=10\text{min}$ 时, 臭氧和六偏磷酸钠共同作用时的

缓蚀率曲线的变化趋势相同, $QO_2=0.08m^3/h$, 缓蚀率随着 QO_2 值的增加而增加, $QO_2=0.08m^3/h$ 时缓蚀率随着 QO_2 值的增加而减小, 在 $QO_2=0.08m^3/h$ 时缓蚀率为最大值, 在相同 QO_2 值时, 缓蚀率都比臭氧单独作用时低。臭氧和六偏磷酸钠共同作用时的缓蚀率的最大值都不超过 50%。

由图 (c) 可看出, 时间 $t=15min$ 的条件下, 在 $QO_2=0.06m^3/h$ 时, 随着 QO_2 的增加, 臭氧和六偏磷酸钠共同作用时缓蚀率逐渐增大, 在 $QO_2=0.06m^3/h$ 时为最大值 47% 左右, 当 $QO_2=0.06m^3/h$ 时缓蚀率减小。说明在此条件下臭氧具有很好的缓蚀效果。在相同 QO_2 值时, 缓蚀率比臭氧单独作用时低。

由图 (d) (e) (f) 可看出, $t=20min$ 、 $t=30min$ 和 $t=40min$ 时, 随着 QO_2 的增加, 臭氧和六偏磷酸钠共同作用时缓蚀率变化没有规律, 时增大, 时减小。但在相同 QO_2 值时, 缓蚀率都比臭氧单独作用时低。缓蚀率的最大值都不超过 50%, 缓蚀效果都没有得到提高。

由图 4.9、4.10、4.11 和 4.12 综合可得, 臭氧与六偏磷酸钠共同作用时, 腐蚀速率比臭氧单独作用时大, 两者没有起到协同作用, 缓蚀能力没有得到提高, 这可能是由于臭氧的强氧化作用, 使六偏磷酸钠发生分解, 从而使六偏磷酸钠的缓蚀作用发生变化。同时, 六偏磷酸钠对臭氧的缓蚀作用产生一定的影响, 使两者的缓蚀能力没有得到充分发挥。

4.2 阻垢实验及结果分析

4.2.1 试验步骤

(1) 按照试验方案准备好试验用水, 调好臭氧发生器。

(2) 接通恒温水浴锅的电源。

(3) 反应器中通入臭氧后开始用 1000 mL 刻度烧杯取 750mL 水样, 将烧杯置入已升温至 50°C 左右的恒温水浴锅中进行蒸发浓缩, 温度升至 80°C 时开始恒温并计时。

(4) 当试液蒸发浓缩至 500mL 刻度线时, 取出烧杯, 将试液移至 500mL 容量瓶中, 由于试液受热体积膨胀液面应高出容量瓶刻度线一定高度, 试液不足时用蒸馏水补足, 并摇匀, 加盖继续置入 80°C 恒温水浴中, 从计时开始恒温 10 小时。

(5) 10 小时后关闭电源, 可进行自然冷却或放入凉水中快速冷却至室温。冷却后, 若液面正好在刻度线上, 切忌振荡, 吸取上层澄清液分析测定钙离子浓度, 若液面低于刻度线, 可补蒸馏水至刻度线, 摆匀, 澄清或过滤后再进行分析钙离子浓度。试验

中同时做不加臭氧而其它步骤相同的空白试验以做对比。

4.2.2 阻垢率的计算

阻垢率可以用式子 (4-3) 计算:

$$\text{阻垢率} = \frac{S-B}{T-B} \times 100\% \quad (4-3)$$

式中: S 为加入臭氧后上清液中 Ca^{2+} 浓度, (mg/L); B 为未加入臭氧的上清液中 Ca^{2+} 浓度, (mg/L); T 为理论上 Ca^{2+} 浓度, (mg/L)^[52]。

4.2.3 试验结果与分析

影响臭氧阻垢的因素很多, 本课题研究了不同臭氧浓度和不同接触时间对臭氧阻垢作用的影响, 以及臭氧和其它阻垢剂联合作用的效果。

臭氧投加量不同, 水中剩余臭氧浓度值 ($[\text{O}_3]_{\text{re}}$) 则不同, 从而意味着阻垢效果不同。不同的臭氧投加量用不同的水中 $[\text{O}_3]_{\text{re}}$ 值来确定, 水中 $[\text{O}_3]_{\text{re}}$ 值在实验中根据氧气流量的不同加以控制。本实验采用 0.02, 0.03, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10 m^3/h 六种不同的 $Q\text{O}_2$ 值, 分别测定在时间 t 为 5, 10, 15, 20, 30, 40 min 时臭氧阻垢率。

4.2.3.1 臭氧单独作用时的阻垢实验

(1) 臭氧在不同 $Q\text{O}_2$ 值时的阻垢率

臭氧在不同接触时间下的阻垢率结果如图 4.13。图 4.13 中 (a) (b) (c) (d) (e) (f) 分别是 $Q\text{O}_2$ 值为 0.02, 0.03, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10 m^3/h 时, 臭氧的阻垢率随接触时间的变化曲线。

图 (a) 中, 在 5min 时和在 40min 时的阻垢率分别为 17.23% 和 23.32%; 图 (b) 中, 在 5min 时和在 40min 时的阻垢率分别为 17.83% 和 24.42%; 图 (c) 中, 在 5min 时和在 40min 时的阻垢率分别为 17.53% 和 24.24%; 图 (d) 中, 在 5min 时和在 40min 时的阻垢率分别为 18.23% 和 24.52%; 图 (e) 中, 在 5min 时和在 40min 时的阻垢率分别为 18.83% 和 24.82%; 图 (f) 中, 在 5min 时和在 40min 时的阻垢率分别为 18.63% 和 25.42%。

由图 4.13 综合可看出, 在六幅图中, 虽然 $Q\text{O}_2$ 值不同, 但阻垢率随着时间的变化趋势是相似的, 都是随着时间的延长阻垢率逐渐增加, 并且增加比较平缓, 在 40min 时趋于某一稳定值。不论 $Q\text{O}_2$ 值为多少, 在 5min 时和在 40min 时的阻垢率都相差不大, 都在 17%~25% 之间。说明阻垢率的变化和 $Q\text{O}_2$ 值没有关系。

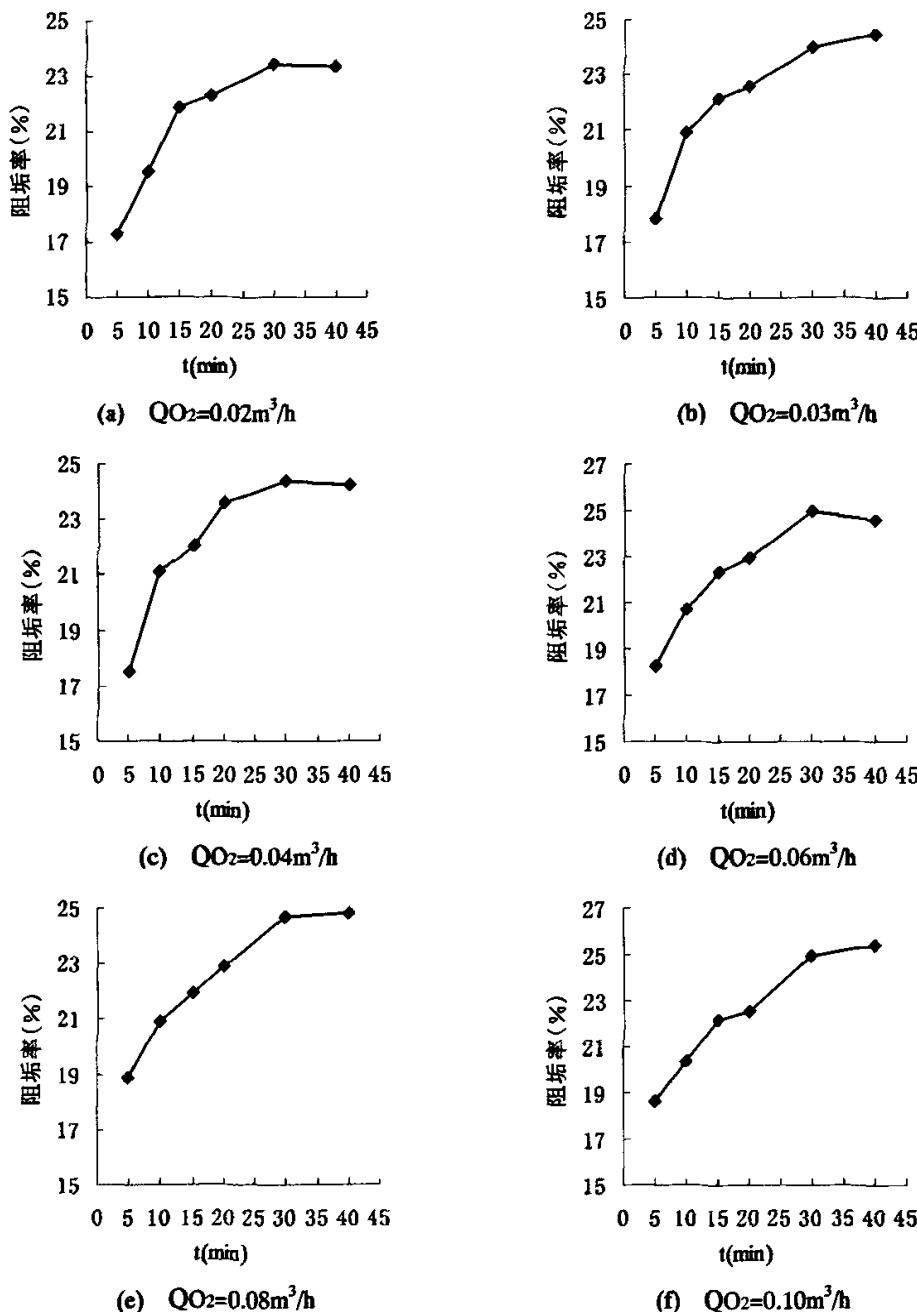
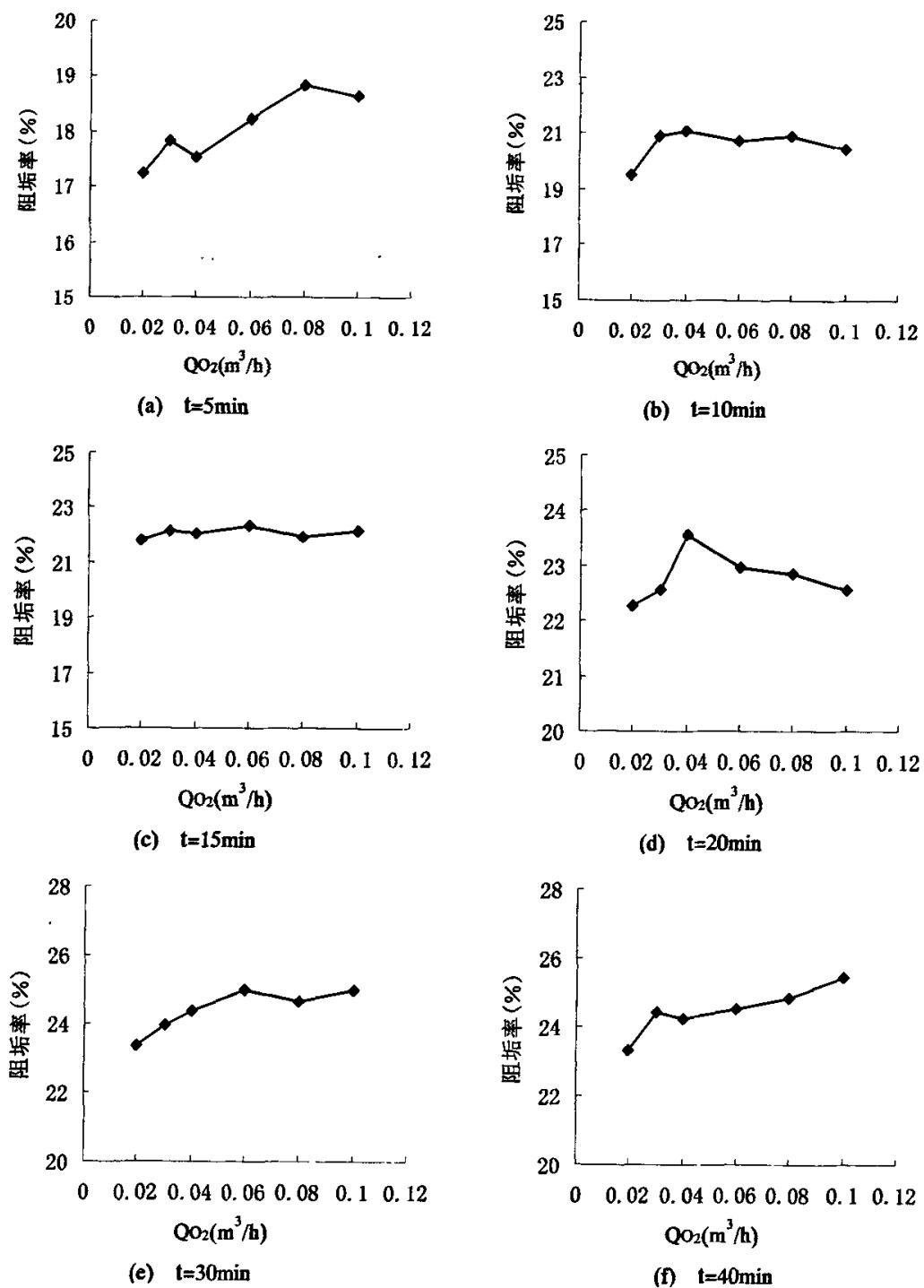


图 4.13 不同浓度下臭氧阻垢率随时间的变化曲线

(2) 臭氧在不同接触时间时的阻垢率

臭氧在不同接触时间下的阻垢率结果如图 4.14。图 4.14 中 (a) (b) (c) (d) (e) (f) 分别是 t 值为 5, 10, 15, 20, 30, 40min 时, 臭氧的阻垢率随 QO_2 值的变化曲线。

由图 4.14 综合可看出, 在六幅图中, 虽然 t 值不同, 但阻垢率随着时间的变化趋势是相似的, 当 $QO_2=0.02m^3/h$ 时随着 QO_2 值的增加阻垢率几乎都没有变化。

图 4.14 不同接触时间下臭氧阻垢率随 QO_2 的变化曲线

图(a)中, 在 $QO_2=0.02m^3/h$ 和 $QO_2=0.10m^3/h$ 时的阻垢率分别为 17.23% 和 18.63%;

图(b)中, 在 $QO_2=0.02m^3/h$ 和 $QO_2=0.10m^3/h$ 时的阻垢率分别为 19.52% 和 20.42%;

图(c)中, 在 $QO_2=0.02m^3/h$ 和 $QO_2=0.10m^3/h$ 时的阻垢率分别为 21.83% 和 22.13%;

图 (d) 中, 在 $QO_2=0.02m^3/h$ 和 $QO_2=0.10m^3/h$ 时的阻垢率分别为 22.26% 和 22.56%; 图 (e) 中, 在 $QO_2=0.02m^3/h$ 和 $QO_2=0.10m^3/h$ 时的阻垢率分别为 23.36% 和 24.96%; 图 (f) 中, 在 $QO_2=0.02m^3/h$ 和 $QO_2=0.10m^3/h$ 时的阻垢率分别为 23.32% 和 25.42%。

由以上分析可得, 在时间 t 值一定时随着 QO_2 值的变化臭氧的阻垢率几乎不变, 随着 t 值的增加, 阻垢率增加, 说明阻垢率的变化与 QO_2 值没有关系。

由图 4.13 和图 4.14 可得, 臭氧对中央空调循环冷却水具有一定的阻垢效果, 阻垢率在 20% 左右。当 $QO_2=0.02m^3/h$ 时, 臭氧的阻垢率和 QO_2 值没有关系。说明冷却水中通入臭氧后, 碳酸盐平衡受到一定程度的影响, 影响程度与通入时间有关, 这是由于臭氧能与 Ca^{2+} 发生络合作用的物质发生氧化还原反应造成的。与 QO_2 值无关是由于臭氧的强氧化作用, 在 $QO_2=0.02m^3/h$ 时水中的臭氧浓度足以氧化水中的有机物, 对去除污垢的效果比较明显, 并不参与生成水垢的反应^[60]。

4.2.3.2 臭氧和阻垢剂共同作用下的阻垢实验

传统中央空调循环冷却水处理中, 一般加入适当浓度的阻垢剂, 以防止出现水垢。目前常用的阻垢剂, 一般是六偏磷酸钠, 聚丙烯酸或 HEDP 等, 这些药剂能有效的防止水垢的形成。在单独采用臭氧处理的系统中, 尽管臭氧具有一定的阻垢能力, 但是不能有效地控制水垢的形成, 因此, 在运行系统中, 有必要加入一些阻垢剂, 使系统中的垢得到有效的控制。

本试验主要研究臭氧对聚丙烯酸和六偏磷酸钠阻垢效果的影响以及它们共同作用时的阻垢效果。

(1) 不同 QO_2 值时臭氧和聚丙烯酸共同作用下的阻垢率

臭氧和聚丙烯酸共同作用下在 QO_2 值不同时的阻垢率结果如图 4.15。图 4.15 中 (a) (b) (c) (d) (e) (f) 分别是 QO_2 值为 0.02, 0.03, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10 m^3/h 时, 臭氧和聚丙烯酸共同作用时的阻垢率随时间的变化曲线。每一个图还包括单独加臭氧和单独加聚丙烯酸时阻垢率随时间的变化曲线。从图中可看出, 聚丙烯酸单独作用时, 随着时间的增加阻垢率逐渐增大, 阻垢率最小值在 50% 以上, 最大值可达 70% 以上, 阻垢效果较好。

由图 4.15 可知, (a) (b) (c) (d) (e) (f) 中, 虽然 QO_2 值不同, 但臭氧和聚丙烯酸共同作用时的阻垢率随着时间的变化趋势是相似的, 都是随着时间的延长阻垢率逐渐增加, 并且增加比较平缓, 在 40min 时趋于某一稳定值, 在 5min 时和 40min 时的阻垢率值相差不大。臭氧单独作用时的阻垢率最大只有 25% 左右, 但臭氧和聚丙烯酸共同作

用时的阻垢率基本上都在 65%~85% 范围之间，比两者任一单独作用时的阻垢率都高，阻垢效果得到提高，而且阻垢效果比较稳定。

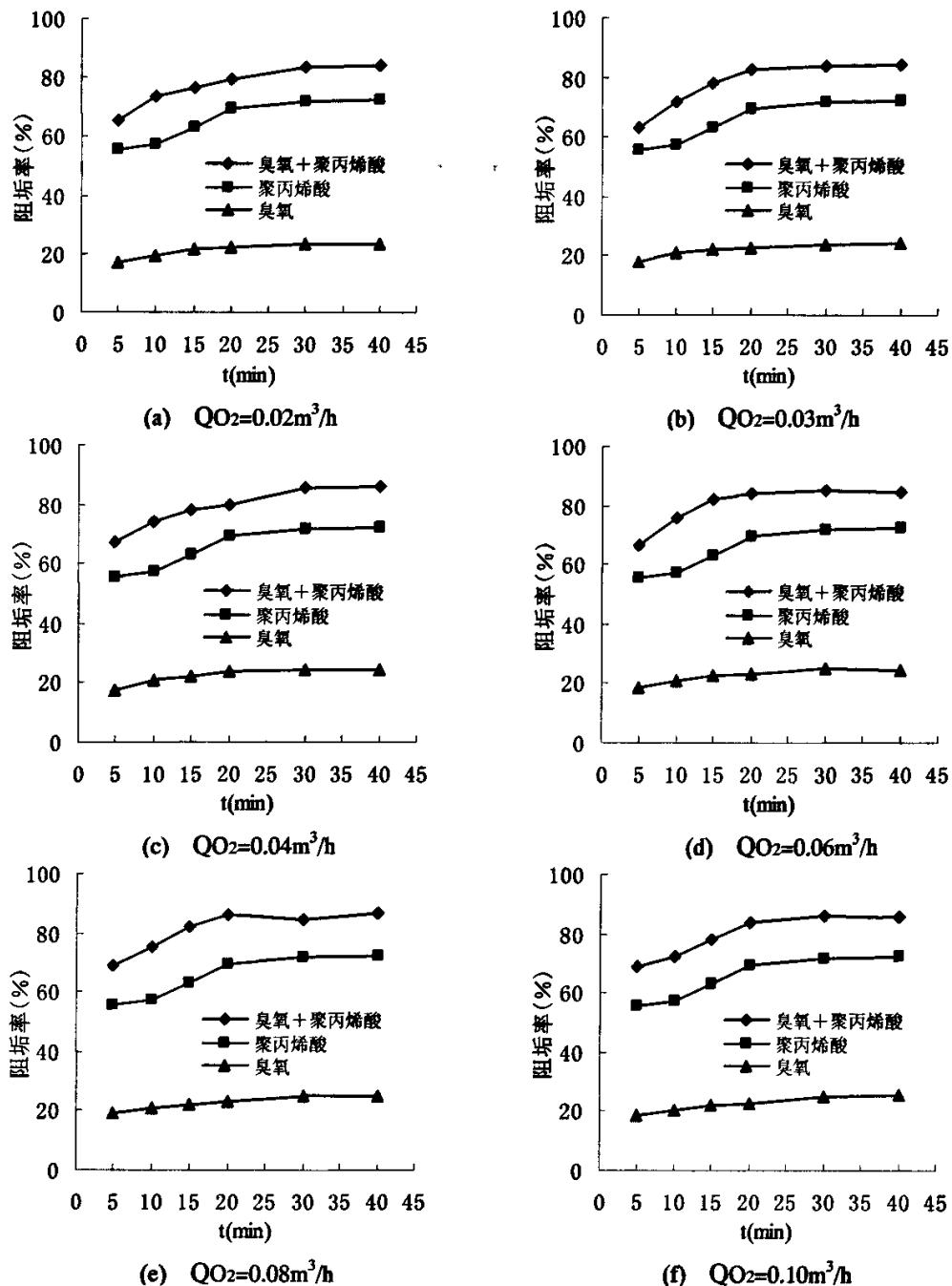
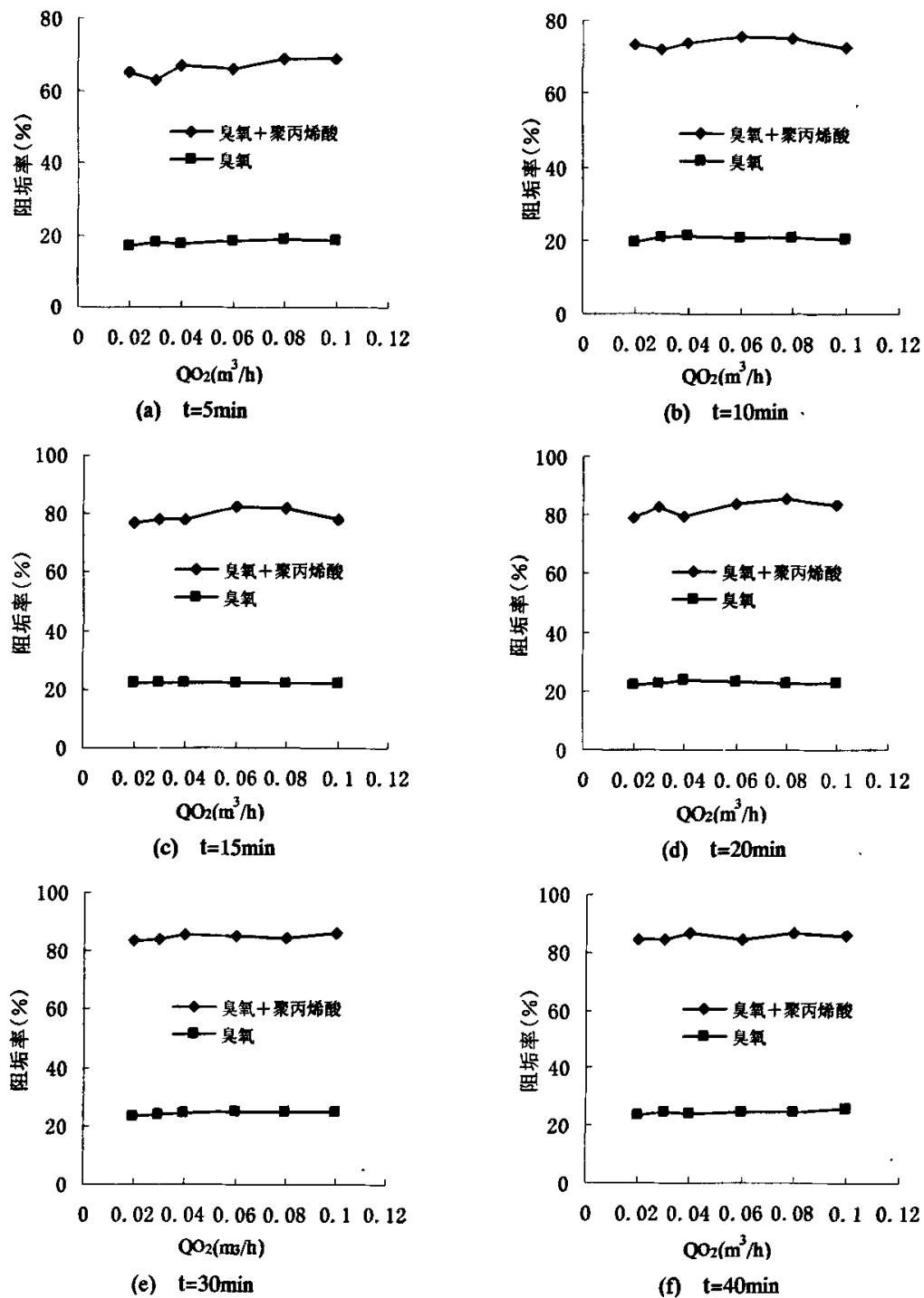


图 4.15 臭氧和聚丙烯酸共同作用时阻垢率随时间的变化曲线

(2) 不同接触时间时臭氧和聚丙烯酸共同作用下的阻垢率

图 4.16 臭氧和聚丙烯酸共同作用时阻垢率随 QO_2 的变化曲线

臭氧和聚丙烯酸共同作用时在不同接触时间下的阻垢率结果如图 4.16。图 4.16 中 (a) (b) (c) (d) (e) (f) 分别是 t 值为 5, 10, 15, 20, 30, 40min 时, 臭氧和聚丙烯酸共同作用下的阻垢率随 QO_2 值的变化曲线。每一个图还包括单独加臭氧时阻垢率随

QO_2 值的变化曲线。

由图 4.16 可知, 在六幅图中, 虽然 t 值不同, 但臭氧和聚丙烯酸共同作用时的阻垢率随着 QO_2 值的变化趋势是相似的, 都是随着 QO_2 值的增大阻垢率基本没有变化, 在 $QO_2=0.02m^3/h$ 和 $QO_2=0.10m^3/h$ 时的阻垢率值基本相等。在相同条件下比臭氧单独作用时的阻垢率高, 阻垢效果较好。

由图 4.15 和图 4.16 可得, 臭氧和聚丙烯酸共同作用时的阻垢效果较好, 在 QO_2 值一定时, 随着时间的延长阻垢率逐渐增加, 阻垢率基本上都在 65%~85% 范围之间, 阻垢率较高。在 t 值一定时, 随着 QO_2 值的增大阻垢率基本没有变化, 在 $QO_2=0.02m^3/h$ 和 $QO_2=0.10m^3/h$ 时的阻垢率值基本相等。

由以上分析可得, 臭氧和聚丙烯酸共同作用时, 虽然臭氧的氧化作用较强, 但聚丙烯酸的阻垢作用发生变化较小, 两者共同作用下的阻垢率比任一单独作用时的阻垢率都高, 说明两者可以发挥协同作用。

(3) 不同 QO_2 值时臭氧和六偏磷酸钠共同作用下的阻垢率

臭氧和六偏磷酸钠共同作用下在 QO_2 值不同时的阻垢率结果如图 4.17。图 4.17 中 (a) (b) (c) (d) (e) (f) 分别是 QO_2 值为 0.02, 0.03, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10 m^3/h 时, 臭氧和六偏磷酸钠共同作用时的阻垢率随时间的变化曲线。每一个图还包括单独加臭氧和单独加六偏磷酸钠时阻垢率随时间的变化曲线。从图中可看出, 六偏磷酸钢单独作用时, 随着时间的增加阻垢率逐渐增大, 阻垢率最小值在 50% 以上, 最大值可达 70% 以上, 阻垢效果较好。

由图 4.17 可看出, (a) (b) (c) (d) (e) (f) 中, 虽然 QO_2 值不同, 但臭氧和六偏磷酸钠共同作用时的阻垢率随着时间的变化趋势是相似的, 都是随着时间的延长阻垢率逐渐增加, 在 $t=20min$ 时变化趋于平缓, 在 $40min$ 时趋于某一稳定值。在 QO_2 值一定时, 在 $5min$ 时和 $40min$ 时阻垢率分别为最大和最小值, 并且每个 QO_2 值时的最大和最小值基本相等, 阻垢率基本上都在 35%~55% 范围之间。

臭氧和六偏磷酸钠共同作用下阻垢效果比臭氧单独作用时好, 但比六偏磷酸钢单独作用时效果差。

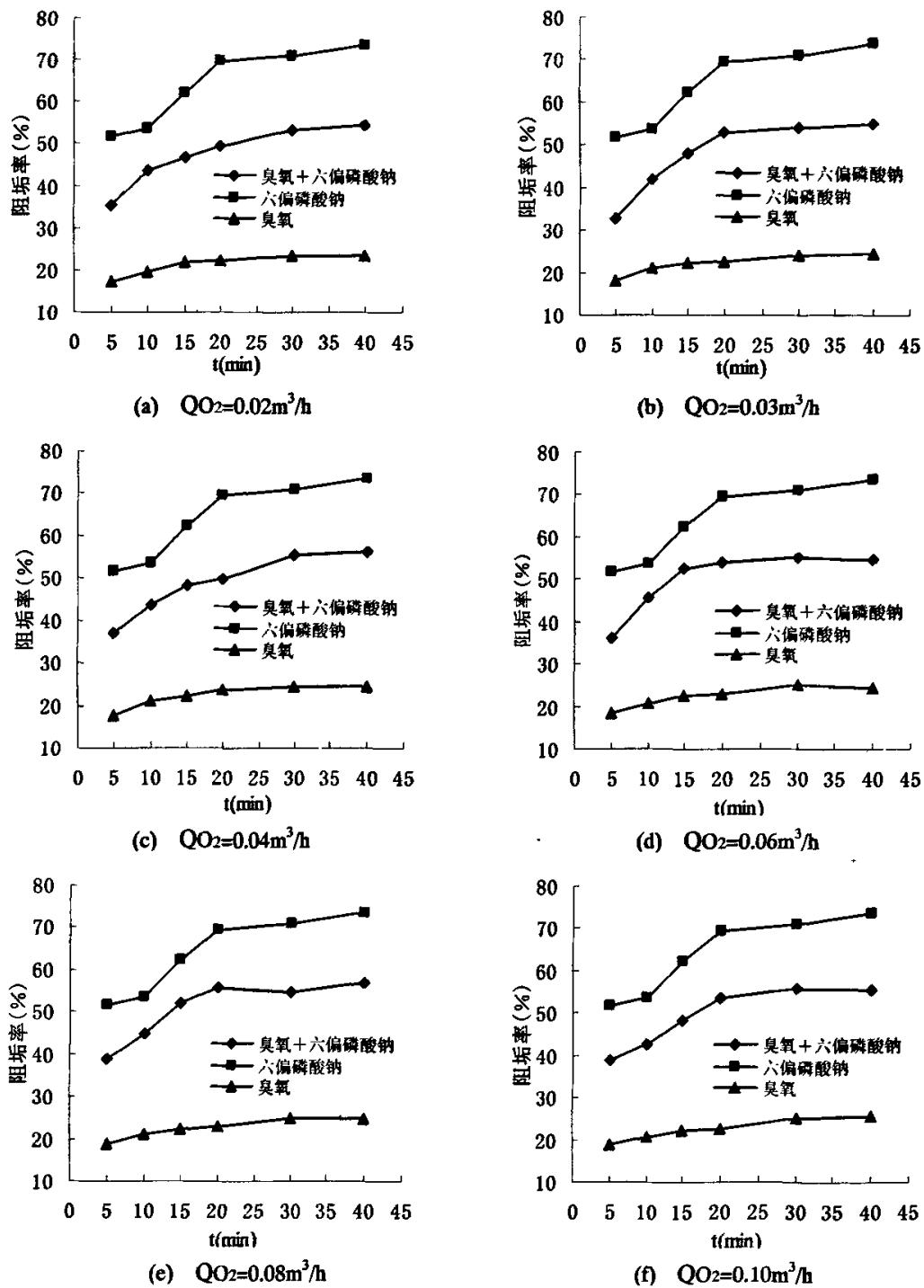


图 4.17 臭氧和六偏磷酸钠共同作用时阻垢率随时间的变化曲线

(4) 不同接触时间时臭氧和六偏磷酸钠共同作用下的阻垢率

臭氧和六偏磷酸钠共同作用下在 t 值不同时的阻垢率结果如图 4.18。图 4.18 中 (a) (b) (c) (d) (e) (f) 分别是 t 值为 5, 10, 15, 20, 30, 40min 时, 臭氧和六偏磷酸

钠共同作用下的阻垢率随 QO_2 值的变化曲线。每一个图还包括单独加臭氧时阻垢率随 QO_2 值的变化曲线。

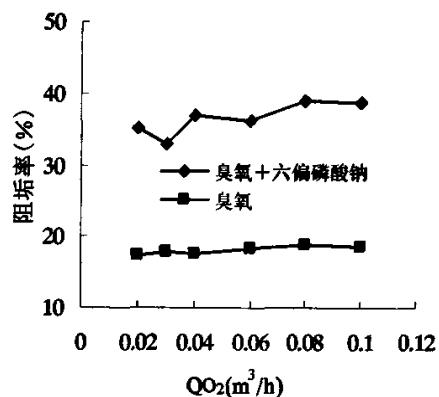
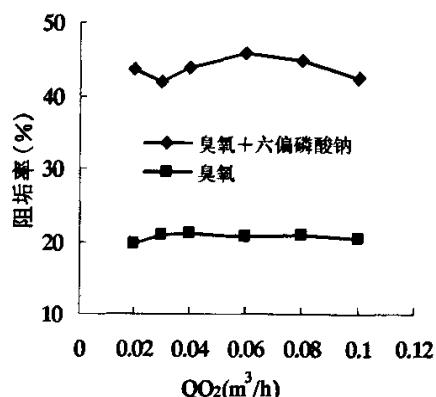
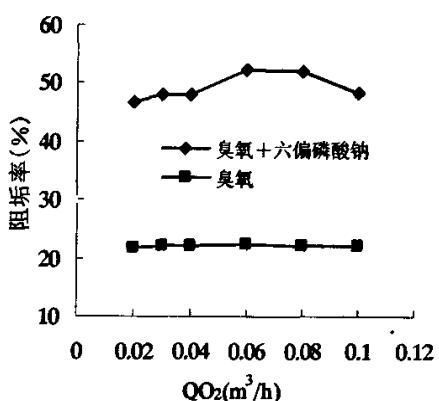
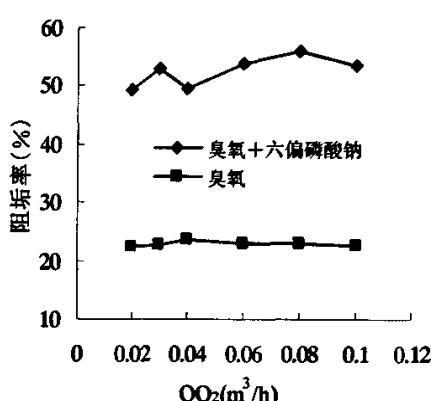
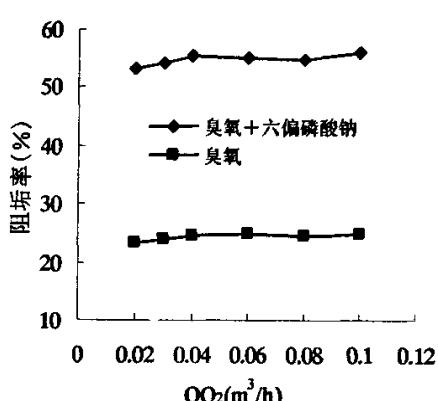
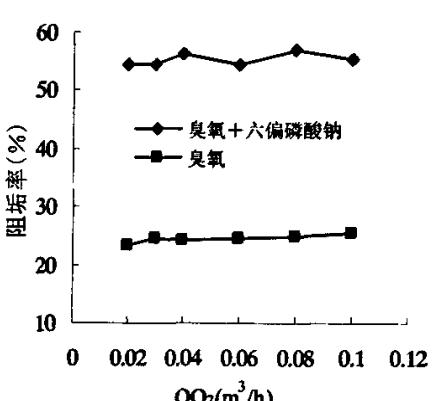
(a) $t=5\text{min}$ (b) $t=10\text{min}$ (c) $t=15\text{min}$ (d) $t=20\text{min}$ (e) $t=30\text{min}$ (f) $t=40\text{min}$ 图 4.18 臭氧和六偏磷酸钠共同作用时阻垢率随 QO_2 的变化曲线

图 (a) 中, 在 $QO_2=0.03m^3/h$ 时阻垢率较小, 为 32%左右, 其它 QO_2 值时阻垢率都在 35%~40%之间; 图 (b) 中, $QO_2=0.06m^3/h$ 时, 随着 QO_2 值的增加阻垢率缓慢减少, 但阻垢率都在 41%~45%之间; 图 (c) 中, $QO_2=0.06m^3/h$ 时, 随着 QO_2 值的增加阻垢率缓慢减少, 但阻垢率都在 47%~56%之间。图 (d) 中, $QO_2=0.08m^3/h$ 时, 随着 QO_2 值的增加阻垢率缓慢减少, 但阻垢率都在 49%~56%之间。图 (e) 和图 (f) 中, 随着 QO_2 值的增加阻垢率基本不变, 阻垢率值在 54%左右。

由图 4.18 可知, 在六幅图中, 虽然 t 值不同, 但臭氧和六偏磷酸钠共同作用时的阻垢率随着 QO_2 值的变化趋势是相近的, 都是随着 QO_2 值的增大阻垢率基本逐渐增加, 但增加幅度较小, 变化平缓, 在 $QO_2=0.02m^3/h$ 和 $QO_2=0.10m^3/h$ 时的阻垢率值相差较小。在相同条件下比臭氧单独作用时阻垢率高。

由图 4.17 和图 4.18 可得, 臭氧和六偏磷酸钠共同作用时的阻垢效果较好, 比臭氧单独作用时效果好, 但比六偏磷酸钢单独作用时效果差。在 QO_2 值一定时, 随着时间的延长阻垢率逐渐增加, 阻垢率基本上都在 35%~55% 范围之间, 阻垢率较高。在 t 值一定时, 随着 QO_2 值的增大阻垢率变化较小。

由以上分析可得, 臭氧和六偏磷酸钠共同作用时, 由于臭氧的强氧化作用, 对六偏磷酸钠的阻垢效果产生一定的影响, 两者不能发挥协同作用。

4.3 杀菌实验及结果分析

4.3.1 试验步骤

(1) 按 3.1.2.1 步骤接通装置后, 用无菌锥形瓶取样后迅速加入亚硫酸钠, 以便消除水样中剩余臭氧, 使杀菌作用停止。

(2) 测定细菌总数

4.3.2 试验目的

寻求达到 99% 的杀菌率时所需的最低臭氧浓度和最短时间。

4.3.3 试验结果与分析

在 QO_2 为 0.02, 0.03, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10 m^3/h 时, t 为 5, 10, 15, 20, 30, 40 min 时测得的臭氧杀菌率如表 4.1、4.2、4.3、4.4、4.5、4.6。

由表 4.1、4.2、4.3、4.4、4.5 和 4.6 可得, 臭氧的杀菌效果非常好。杀菌率大都在

表 4.1 QO_2 为 0.02 时臭氧的杀菌率

时间 (min)	5	10	15	20	30	40
臭氧浓度(mg/L)	0.007	0.142	0.213	0.297	0.342	0.391
杀菌率	53%	91%	93%	97%	99%	99%

表 4.2 QO_2 为 0.03 时臭氧的杀菌率

时间 (min)	5	10	15	20	30	40
臭氧浓度(mg/L)	0.120	0.182	0.253	0.357	0.412	0.475
杀菌率	86%	92%	96%	99%	99%	99%

表 4.3 QO_2 为 0.04 时臭氧的杀菌率

时间 (min)	5	10	15	20	30	40
臭氧浓度(mg/L)	0.215	0.299	0.403	0.494	0.542	0.585
杀菌率	94%	97%	99%	99%	99%	99%

表 4.4 QO_2 为 0.06 时臭氧的杀菌率

时间 (min)	5	10	15	20	30	40
臭氧浓度(mg/L)	0.285	0.359	0.473	0.554	0.632	0.664
杀菌率	95%	99%	99%	99%	99%	99%

表 4.5 QO_2 为 0.08 时臭氧的杀菌率

时间 (min)	5	10	15	20	30	40
臭氧浓度(mg/L)	0.336	0.428	0.513	0.617	0.683	0.722
杀菌率	98%	99%	99%	99%	99%	99%

表 4.6 QO_2 为 0.10 时臭氧的杀菌率

时间 (min)	5	10	15	20	30	40
臭氧浓度(mg/L)	0.443	0.526	0.613	0.709	0.795	0.826
杀菌率	99%	99%	99%	99%	99%	99%

99%以上。当 QO_2 为 0.02 时, 10min 后臭氧的杀菌率就达到 90%以上, 当 QO_2 为 0.03 时, 20min 后臭氧的杀菌率就达到 99%以上, 当 QO_2 为 0.04 时, 15min 后臭氧的杀菌率就达到 99%以上, 当 QO_2 为 0.06 时, 10min 后臭氧的杀菌率就达到 99%以上, 当 QO_2 为 0.08 时, 5min 后臭氧的杀菌率就达到 98%以上, 当 QO_2 为 0.10 时, 5min 后臭氧的杀菌率就达到 99%以上。从臭氧的浓度来看, 当臭氧浓度为 0.25 mg/L 时, 杀菌率达 99%。

由以上可得，臭氧可以有效的杀灭细菌。又由于臭氧能够在现场通过臭氧发生器产生，避免了贮存和运输过程中可能发生的危险。再次，臭氧不产生氯化副产物并且所加入的臭氧在数分钟内即可消失。由以上可得，臭氧是一种较好的循环冷却水系统的杀菌剂。

4.4 小结

1 臭氧单独作用于中央空调循环冷却水时，具有一定的缓蚀效果，当 QO_2 值一定时，碳钢的腐蚀速率和缓蚀率都不是单调递增或者递减的。当接触时间一定时，碳钢的腐蚀速率和缓蚀率随着 QO_2 值的增加也不是一直增大或者一直减小的，在不同的时间下变化趋势不同。

QO_2 值和接触时间的不同最终都归结于水中剩余臭氧浓度的不同，当水中 $[O_3]_{re}$ 小于 0.5mg/L 时，臭氧的缓蚀效果较好，当水中 $[O_3]_{re}$ 值大于 0.5mg/L 时，随着臭氧浓度的增加缓蚀效果降低。

2 臭氧与钼酸盐共同作用时，缓蚀率得到大幅度提高，比两者单独作用时效果好，最小缓蚀率值在 50% 以上，最高接近 85%，并且变化趋势稳定，随着 QO_2 值或接触时间的增加缓蚀率总是增加的。两者可以很好的发挥协同作用，能够取得较好的缓蚀效果。

3 臭氧与六偏磷酸钠共同作用时，由于臭氧的强氧化作用使六偏磷酸钠的缓蚀作用发生变化。共同作用时碳钢的腐蚀速率比臭氧单独作用时大，两者没有起到协同作用。

4 臭氧对中央空调循环冷却水具有一定的阻垢效果，阻垢率在 20% 左右。当 QO_2 值一定时，在 5min 时和在 40min 时的阻垢率都相差不大，都在 17%~25% 之间。在时间 t 一定时，当 $QO_2=0.02\text{m}^3/\text{h}$ 时随着 QO_2 值的增加阻垢率几乎都没有变化。

5 臭氧和聚丙烯酸共同作用时的阻垢效果较好，在 QO_2 值一定时，随着时间的延长阻垢率逐渐增加，阻垢率基本上都在 65%~85% 范围之间，阻垢率较高。在 t 值一定时，随着 QO_2 值的增大阻垢率基本没有变化。

6 臭氧和六偏磷酸钠共同作用时的阻垢效果较好，比臭氧单独作用时效果好，但比六偏磷酸钢单独作用时效果差。阻垢率基本上都在 35%~55% 范围之间。

7 臭氧可以有效的杀灭细菌。当臭氧浓度大于 0.25 mg/L 时，杀菌率在 99% 以上。

第5章 结论与建议

5.1 主要结论

本文通过对臭氧处理中央空调循环冷却水的实验结果分析得出如下结论。

(1) 不经处理的中央空调循环冷却水的碱度和硬度都非常高, 属于易腐蚀和易结垢型水质。

(2) 测定水中的臭氧浓度靛红钠法比碘量法更准确更稳定。

(3) 臭氧单独作用于中央空调循环冷却水时, 具有一定的缓蚀效果, 腐蚀速率在 30mdd~55mdd 之间, 缓蚀率在 25%~60% 之间。当 QO_2 值一定时, 随着时间的增加碳钢的腐蚀速率和缓蚀率都不是单调递增或者单调递减的。当接触时间一定时, 碳钢的腐蚀速率和缓蚀率随着 QO_2 值的增加也不是一直增大或者一直减小的。

(4) 当水中臭氧浓度 $[O_3]_{re}$ 值小于 0.5mg/L 时, 冷却水对设备的腐蚀速率随着臭氧浓度的增加而减小, 缓蚀率随着臭氧浓度的增加而增加, 缓蚀效果较好。当水中 $[O_3]_{re}$ 值大于 0.5mg/L 时, 腐蚀速率随着臭氧浓度的增加而增加, 缓蚀率随着臭氧浓度的增加而减小。

(5) 臭氧与钼酸钠共同作用时, 碳钢的腐蚀速率明显减慢, 比两者单独作用时的腐蚀速率小, 碳钢的腐蚀速率最大值不超过 35mdd 左右, 最小为 11mdd 左右。缓蚀率得到大幅度提高, 最小缓蚀率值在 50% 以上, 最高接近 85%, 两者可以很好的发挥协同作用,

(6) 臭氧与六偏磷酸钠共同作用时, 碳钢的腐蚀速率随着 QO_2 值的增加或接触时间的增加变化趋势很不规律。共同作用下的缓蚀率最大值不超过 50%, 缓蚀效果没有得到提高, 两者不能起到协同作用。

(7) 臭氧对中央空调循环冷却水具有一定的阻垢效果, 臭氧不参与水垢的反应, 对去除污垢的效果比较明显, 阻垢率在 20% 左右。不论 QO_2 值为多少, 在 5min 时和在 40min 时的阻垢率都相差不大, 介于 17%~25% 之间。在时间 t 一定时, 当 $QO_2=0.02m^3/h$ 时随着 QO_2 值的增加阻垢率几乎都没有变化。

(8) 臭氧和聚丙烯酸共同作用时的阻垢效果较好, 两者共同作用下的阻垢率比任一单独作用时的阻垢率都高, 阻垢率基本上在 65%~85% 范围之间, 两者可以发挥协同作用。

(9) 臭氧和六偏磷酸钠共同作用时的阻垢效果较好, 比臭氧单独作用时效果好, 但

比六偏磷酸钢单独作用时效果差。阻垢率基本上在 35%~55% 范围之间。

(10) 臭氧可以有效的杀灭细菌。当臭氧浓度大于 0.25 mg/L 时，杀菌率在 99% 以上，但达到相同的杀菌率时所用时间不同，臭氧浓度越大，所用时间越短。

5.2 有待探讨的问题

由于时间和试验条件的限制，课题中有些问题还需进一步的研究。

(1) 由于水中臭氧分子极不稳定，以及水中可能存在其它氧化剂，一般常规分析方法的准确度都比较低，还需进一步研究更准确更简便的测定水中臭氧浓度的方法。

(2) 本次实验是静态实验，为了更准确地测定臭氧缓蚀、阻垢和杀菌效果，还需做动态实验。

(3) 中央空调冷却水系统中有适宜军团菌生长繁殖的条件，需检测空调冷却水中的军团菌，研究臭氧杀灭军团菌的效果。

参考文献

- [1] 王选禹, 蔡伟江. 循环冷却水系统的水质处理[J]. 黑龙江纺织, 2004, 2: 11-14
- [2] 陈艳华. 中央空调循环水处理技术, 福建建设科技[J]. 2000, 3: 27
- [3] 邵祝军, 万超群, 徐建国. 军团菌巨噬细胞感染增强蛋白研究及其应用前景[J]. 中华流行病学杂志, 2001, 22(2): 146-148
- [4] Dondero T J, Rendcnff R C, Mallison G F, et al. An outbreak of Legion-Naires'disease associated with a contaminated air-conditioning cooling tower. N Engl Med[J], 1980, 302: 365-370
- [5] 徐寿昌. 工业循环水处理[M]. 化工出版社. 1988.
- [6] 汪祖模. 水质稳定剂[M]. 华东化工学院出版社. 1991.
- [7] 杨学武. 中央空调循环水的水质监控及管理[A], 北京制冷学会年会论文集[C]. 北京: 北京邮电大学出版社, 1999: 239-240
- [8] 赖万东, 杨卓如, 陈焕钦. 臭氧处理工业循环冷却水的实验研究[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 1998, 26(1): 41-45
- [9] 王业耀, 王占生, 卢醒. 臭氧处理循环冷却水的研究与应用[J]. 现代化工, 1995, 8: 9-12
- [10] Humphery M F, et al. Cooling tower water conditioning study[M]. JPL Pub, 1979
- [11] 王绍鑫. 空调系统军团菌对环境的污染及控制措施[J]. 上海预防医学杂志. 2002, 14 (2) : 85-86
- [12] Ogden M. Industrial Water Engineering [J]. Ozone: Sci&Eng, 1970, 7 (6):36
- [13] 王业耀, 卢醒, 等. 臭氧处理循环冷却水的研究[J]. 给水排水, 1996, 22(2): 28-31
- [14] 刘乃玲, 刁乃仁. 空调冷却水的水质控制及杀菌方法[J]. 制冷, 2004, 23 (3) : 82-84
- [15] Merritt J A. Ozone treatment of water for cooling application[M]. New York: Intl Ozone Asso, 1981,
- [16] T.J.Morrison, L.L. Edwards, A.T. Wallace. Ozonation of water for salmonid fish rearing facilities- Pilot plant results[J]. Ozone: Sci&Eng. 1979 , 1:183-199
- [17] Baldwin L V, et al. 46th Annual Meeting, International Water Conference[Z], Pittsburgh, PA, 1985:12-13
- [18] Pryor A. 51st Annual Meeting, International Water Conference[Z]. Pittsburgh, PA, 1990.
- [19] 王业耀. 臭氧处理循环冷却水机理和工艺的研究[D]. 北京: 清华大学环境工程系, 1995.
- [20] 张平. 循环冷却水中单一水质稳定剂的试验研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2005
- [21] 鲍其鼐. 我国冷却水处理十年[J]. 工业水处理, 2000, 20(11 增刊): 5-8
- [22] 徐寿昌. 工业冷却水处理技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 1984
- [23] 纪芳田. 循环冷却水处理基础知识[M]. 北京: 化学工业出版社, 1986

- [24] 闫中灿,陈绍建,张广文. 工业循环冷却水处理机理及方法分析[J]. 东北电力技术, 2003,6: 14-16
- [25] 环境工程手册——水污染防治卷, 高等教育出版社,1993
- [26] 给水排水常用数据手册,中国建筑工业出版社,1997
- [27] P.Roche, peroxidelozone.M.Prados, Removal of pesticides by use of ozone or hydrogen[J]. Ozone: Sci&Eng.,1995,17:657-672
- [28] Rounsville,J. and Rice, R.G • Evolution of Ozone for the Bleaching of Paper Pulps[J] .Ozone: Sci&Eng.,1997, 18(6): 549-566
- [29] Sheng H L, et al. Looking to treat wastewater-try[J]. ozone.Chem.Eng, 1993,3:112-116
- [30] 宗旭. 制取高浓度臭氧水的实验研究[D].大连: 大连海事大学,2004
- [31] (美) 德鲁公司编,崔更生译.工业水处理原理[M]. 北京: 治金工业出版社, 1984
- [32] [美] 欠茨公司,秦裕听译. 工业水处理手册[M]. 第 7 版. 北京: 化学工业出版社,1988
- [33] (法)德格雷蒙公司编,王业俊译. 水处理手册[M]. 北京:中国建筑工业出版社,1983
- [34] 扬文治. 电化学基础[M]. 北京: 北京大学出版社,1982
- [35] 曹楚南. 腐蚀电化学[M]. 北京:化学工业出版社,1994
- [36] D.Pacik, R.G Rice. The hydrozone kompact process- A new method for treatment and disinfection of swimming pools and bathing water[J]. Ozone: Sci&Eng.,1991,13(1):63-70
- [37] 李仲先.循环冷却水的水质稳定与处理[M]. 北京:冶金工业出版社,1989
- [38] 郭常义,阮素云,陈悦.军团菌对人工水环境污染及预防的研究进展[J].上海预防医学杂志.2003,15(4):181-182
- [39] A.Filipi. Ozone in oral surgery-current status and prospects[J]. Ozone: Sci & Eng. 1997,19(3): 387-393
- [40] Clark, T.Jr, et al. A New Application of UV-Ozone Treatment in the Preparation Substrate supported Mesoporous Thin Films[J]. Chem.Mater, 2000, 12:3879-3884
- [41] 羊 蕾,耿世彬.军团菌与空调系统的运行维护[J]. 洁净与空调技术,2004;2:29
- [42] G.Boari, LM.Mancini. Combined treatments of urban and olive mill effluents in Apulia[J]. Wat.Sci.Tech.,1990, 22: 235-340
- [43] J.Perkowski, L.Kos,S. Ledakowicz. Advanced oxidation of textile wastewaters[J].Ozone: Sci&Eng, 2000, 22(5): 535-550
- [44] Pontius, FW. An update of the federal drinking water regs[J]. AWWA, 1995, 87(2): 48-58
- [45] 赖万东,杨卓如,陈焕钦.臭氧在冷却水中缓蚀与阻垢机理的研究[J].工业水处理,1999—05,19(3) :24-25

- [46] M.bataller, E.Veliz, R.Perez-Rey, et al. Ozone swimming pool water treatment under tropical conditions[J], Ozone: Sci&Eng. 2000, 22(6): 677-682
- [47] R.G.Rice, J.F.Wilkes. Fundamental aspects of ozone chemistry in recirculating cooling water systems-Data evaluation needs[J]. Ozone: Sci&Eng, 1992, 14: 329-365
- [48] 刘全校, 安郁琴. 臭氧用于治理制浆造纸废水[J]. 纸和造纸, 2000, 7(4):44-45
- [49] 许建华.水的特种处理[M], 同济大学出版社,1989
- [50] Rebert C.Renner,P.E.Kerwin.Rakness,P.E. Ozone Design considerations for water treatment[J].Ozone in water treatment,1985,19.
- [51] 王晓昌.臭氧用于给水处理几个理论和技术问题[J], 西安建筑科技大学学报, 1998, 4
- [52] 中国石油化工总公司生产部, 发展部, 冷却水分析和试验方法[M], 第二版, 1993, 安庆石油化工总厂信息中心, 安庆
- [53] 周群英, 高廷耀. 环境工程微生物学[M]. 高等教育出版社, 299-300
- [54] Edwards,H.,B.,J. Cooling Tower Institute [J], Ozone in water treatment, 1987,8(2):10
- [55] 顾平,王占生等. 酚红钾比色法测定水中臭氧浓度的方法[J]. 环境工程, 1985, 4
- [56] Saltzman,B.E.et al.,Anal.Chem[J],Federal Register,1959,3(11):1914.
- [57] 龙荷云, 循环冷却水处理 (修订本) [M]. 南京: 江苏科学技术出版社, 1991
- [58] 周本省. 工业水处理技术[M]. 化学工业出版社, 2002, 91
- [59] Wearn,A.J.et al.,Water Pollution Control Fed[J], Ozone in water treatment, 1976,31:496.
- [60] Glaze,W.H.,Environment.Health Perspectives [J], Ozone: Sci&Eng , 1986,69:151.

后记

本文是在导师李梅副教授的悉心指导下完成的，从论文选题、理论分析、课题研究、试验指导到论文撰写，无不倾注了导师的心血和汗水。导师科学严谨的治学态度，踏踏实实的工作作风，平易近人、无私奉献的人格魅力深深感染了我，激励着我，使我终生受益。三年的读研生活，导师不仅在学业上，而且生活上也给予我无微不至的关怀和帮助，使我得以顺利完成学业。在此，谨向导师致以衷心的感谢和深深的敬意！

感谢三年来与我同甘共苦的研究生同学，我会永远记住我们一起走过的日子！向所有曾经关心和帮助过我的老师、同学和朋友致以诚挚的谢意！

最后，感谢我的家人，我的朋友，感谢他们对我的无私付出、大力支持和关心照顾！

攻读学位期间发表的学术论文

- [1] 臭氧化技术在循环冷却水处理中的应用 [J]. 山东建筑大学学报, 2006, 21 (5): 438~441, 第一作者.
- [2] Reclamation and Reuse of Municipal Wastewater and the Urban Sustainable Development [A]. SET2005-4th International Conference on Sustainable Energy Technologies [C]. Jinan, China, 中国建筑工业出版社, 2005 (221-224), 第三作者.
- [3] UASB+接触氧化+SBR 工艺在酒精废水处理中的应用 [J]. 水处理技术, 第一作者.