

# 直饮水系统环境中铜管水垢沉积问题研究

高书君<sup>1</sup>, 董超芳<sup>1</sup>, 骆鸿<sup>2</sup>, 肖葵<sup>1</sup>, 李晓刚<sup>1</sup>

(1. 北京科技大学 新材料技术研究院 腐蚀与防护中心, 北京 100083; 2. 河海大学 力学与材料学院, 江苏 南京 210098)

**摘要:**在直饮水系统环境中使用电化学方法在铜管表面加速沉积了一层碳酸钙水垢, 结合计时电流法、扫描电子显微镜 (SEM) 和电化学阻抗谱 (EIS) 研究了  $\text{Ca}^{2+}$  离子浓度、表面粗糙度和沉积时间对水垢沉积速率、成核机理、形貌结构、耐蚀性能的影响。结果表明:  $\text{Ca}^{2+}$  浓度越高, 沉积速率越快, 碳酸钙构型逐渐由方解石变为球文石。表面粗糙度越大, 沉积时间越短且晶体的不均匀性增加, 抛光处理的铜具有明显的连续成核机制。随着沉积时间的增加, 表面逐渐被水垢层完全覆盖, 电化学阻抗测试表明铜管的耐蚀性能先下降后上升。

**关键词:** 直饮水; 铜管; 水垢沉积; 腐蚀

中图分类号: TU821.3

文献标识码: A

文章编号: 1672-643X(2014)05-0196-07

## Research on problem of scale deposition of Cu pipe in environment of direct drinking water system

GAO Shujun<sup>1</sup>, DONG Chaofang<sup>1</sup>, LUO Hong<sup>2</sup>, XIAO Kui<sup>1</sup>, LI Xiaogang<sup>1</sup>

(1. Corrosion and Protection Center, Institute of Advanced Materials and Technology, Beijing University of Science and Technology, Beijing 100083, China; 2. College of Mechanics and Materials, Hohai University, Nanjing 210098, China)

**Abstract:** A layer of calcium carbonate incrustation was deposited on Cu pipe accelerated by electrochemical method in direct drinking water system environment. Combined with chronoamperometry, scanning electron microscope (SEM) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS), the paper researched the effects of  $\text{Ca}^{2+}$  concentration, surface roughness and deposition time on deposition rate, nucleation mechanism, morphology structure and corrosion resistance. The results showed that the higher the  $\text{Ca}^{2+}$  concentration, the sooner the deposition rate, the structure of calcium carbonate is gradually changed from calcite to vaterite. The deposition time shortened and crystal inhomogeneity increased with the increase of surface roughness. The polished Cu has obvious and progressive nucleation mechanism. The surface is gradually all covered by scale with the increase of deposition time. The electrochemical impedance test indicated that the corrosion resistance of Cu pipe decrease first and increase later.

**Key words:** direct drinking water; Cu pipe; scale deposition; corrosion

直饮水由于具有快捷方便、健康洁净、新鲜卫生、成本低廉等优点, 在我国逐渐发展起来, 被誉为国家的“水杯子”工程。随着社会的发展、人民生活水平的提高, 直饮水系统管网建设的需求日益增加, 直饮水时代即将到来<sup>[1-3]</sup>。水垢沉积是直饮水系统中的关键问题之一, 直接影响着水管的安全运行和水质质量<sup>[4]</sup>。首先, 水垢沉积后会导致管道的有效截面积减小, 造成输水阻力增大, 管道在阻塞压力和冲刷作用下, 会加速腐蚀, 短时间内腐蚀穿孔、冲破管壁, 产生安全隐患; 其次, 水垢处会滋生细菌和病毒, 不仅会加速腐蚀, 还会释放有毒有害物质, 增加

水中离子含量, 危害饮水健康和安全。这些腐蚀产物还会随着自来水流速和流向的改变而剥落, 使水质遭受二次污染, 甚至造成“红水”、“黑水”等水质事故现象<sup>[5-7]</sup>。目前, 国内尚无关于直饮水水垢沉积相关问题的研究报道。而国外的城市直饮水系统建设起步较早, 美国、德国、日本、南韩等国家已经基本全部覆盖, 对这类问题已有些研究积累。主要研究方法一是使用  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和  $\text{CaCl}_2$  配制  $\text{CaCO}_3$  溶液, 在水管外壁加热来完成水垢沉积<sup>[8]</sup>。Kralj 等人<sup>[9]</sup>使用此方法发现了最先沉积的是球文石结构, 其沉积速率与过饱和度的六次方成正比。缓蚀剂高锰酸

收稿日期: 2014-02-17; 修回日期: 2014-03-24

基金项目: 国家自然科学基金项目(51222106)

作者简介: 高书君(1989-), 男, 安徽合肥人, 硕士研究生, 从事水环境污染与腐蚀研究。

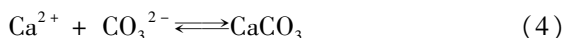
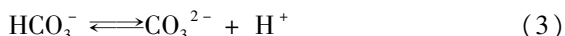
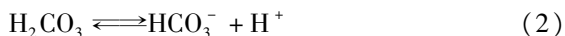
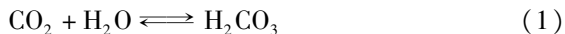
通讯作者: 董超芳(1976-), 女, 山西大同人, 博士, 教授, 主要从事水环境污染与金属腐蚀与防护研究。

盐的加入会及大地抑制氧还原过程,致使水垢疏松多孔<sup>[10]</sup>。升高温度不会对水垢沉积速率和构型产生较大影响,但会加速水镁石的沉积<sup>[11]</sup>。这种方法的缺点是耗时且引入了较多的  $\text{Na}^+$  和  $\text{Cl}^-$  离子,与实际直饮水系统有较大差异。二是通过电化学方法升高界面局部 pH 值来加速沉积过程。Devos<sup>[12]</sup> 等人使用此方法研究了流速对水垢沉积的影响,认为物质传输与成核速率无关,只影响生长速率。他们还发现  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  等离子会抑制水垢沉积,并且促使碳酸钙由方解石到文石或球文石转化<sup>[13-14]</sup>。

本文使用电化学加速沉积的方法研究了  $\text{Ca}^{2+}$  离子浓度、表面粗糙度和沉积时间对水垢沉积相关问题的影响,旨在对沉积机理和影响因素有更深入的认识,为我国直饮水系统的管网建设提供必要的的数据支持与理论指导。

## 1 实验材料及方法

实验材料为工业纯铜,试样加工成  $1\text{ cm} \times 1\text{ cm} \times 3\text{ cm}$  的尺寸,均用环氧树脂封装仅露出  $1\text{ cm}^2$  进行实验,表面用砂纸打磨后,用酒精擦洗除油,去离子水清洗,冷风吹干待用。实验溶液是将  $\text{CaCO}_3$  固体加入到去离子水中,然后通入  $\text{CO}_2$  气体,则溶液中存在以下平衡:



随着  $\text{CO}_2$  的通入,反应(1)、(2)、(3)均向右移动,产生的  $\text{H}^+$  使溶液 pH 降低,则反应(4)朝左进行,固体碳酸钙发生溶解。待其完全溶解后,将溶液静置,等溶液中过量的  $\text{CO}_2$  逸出,pH 稳定在 7.0 左右,制得  $\text{CaCO}_3$  的过饱和溶液,开始实验。

电化学实验设备为美国普林斯顿公司生产的 VMP3 多通道电化学工作站,采用三电极体系,铜试样作为工电极,铂片作为辅助电极,饱和甘汞电极 (SCE) 作为参比电极。水垢沉积前,对铜电极施加  $-2.5\text{ V}_{\text{SCE}}$  的电位,以去除试样表面的氧化物。然后再外加  $-1.1\text{ V}_{\text{SCE}}$  的阴极电位,对应于氧的极限扩散反应:



故靠近电极表面的局部区域 pH 升高,反应(3)产生的  $\text{H}^+$  被中和掉,留下  $\text{CO}_3^{2-}$  在电极表面与  $\text{Ca}^{2+}$  发生沉积。交流阻抗测试频率为 100 kHz 到 10

MHz,激励信号为振幅为 10 mV 的正弦波电压。使用 Quanta 250 型环境扫描电镜对水垢形貌进行观察,观察前对试样表面进行喷金处理。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 $\text{Ca}^{2+}$ 浓度的影响

图 1 给出了铜在不同  $\text{Ca}^{2+}$  离子浓度下的阴极极化曲线,整体来看,各曲线基本重合、差别不大,说明该体系具有良好的稳定性和重复性。曲线可分为 3 段,区域 A 为阴极强极化区,发生的是析氢反应<sup>[15]</sup>:



区域 B 近似于一个电流平台,对应于氧的极限扩散电流  $I_L$ ,阴极反应由氧扩散控制。弱极化区域 C 为氧还原电流,阴极反应仍为(5)。所以,可以将沉积电位设定为  $-1.1\text{ V}_{\text{SCE}}$ ,此电位下既大量消耗  $\text{O}_2$  升高界面 pH,又排除了  $\text{H}_2$  析出对水垢沉积的影响<sup>[16]</sup>。

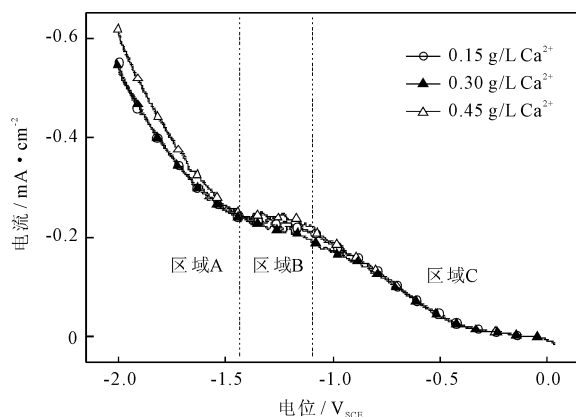


图1 铜电极在不同  $\text{Ca}^{2+}$  浓度溶液中的阴极极化曲线

图 2 为在  $-1.1\text{ V}_{\text{SCE}}$  沉积电位下  $\text{Ca}^{2+}$  离子浓度分别为 0.15、0.30 和 0.45 g/L 的沉积计时电流曲线,电流均呈现逐渐减小的趋势,说明不导电的  $\text{CaCO}_3$  逐渐覆盖住电极表面。

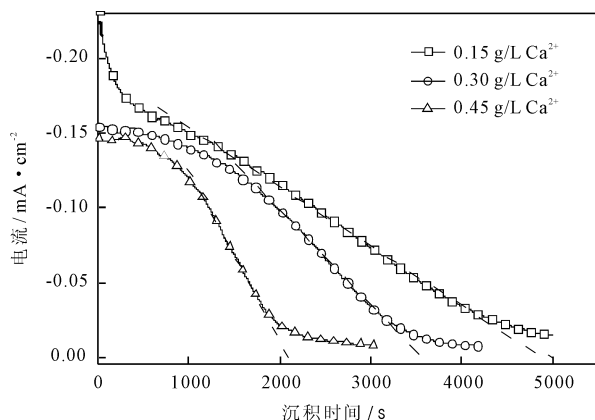


图2 不同  $\text{Ca}^{2+}$  浓度溶液中铜电极水垢沉积的计时电流曲线

在各曲线的中间区域为直线段,直线的斜率反映了沉积速率,与时间轴的交点为沉积时间 $t_s$ 。随着 $\text{Ca}^{2+}$ 离子浓度升高,过饱和度越高,则成核速率就加快,所以通过反应(4),沉积速率即直线斜率增加, $t_s$ 减小。最后的电流值并不为0,残余电流的存在表明水垢层存在一定的孔隙,氧可通过这些小孔继续扩散至电极表面还原,且 $\text{Ca}^{2+}$ 离子浓度越低残余电流越大,水垢的致密性越差。

对不同 $\text{Ca}^{2+}$ 浓度下沉积完成后的样品进行SEM(Scanning Electron Microscope)观察,如图3所示。当 $\text{Ca}^{2+}$ 浓度为0.15 g/L时, $\text{CaCO}_3$ 为方解石结构,晶体细小;浓度增至0.30 g/L时,晶体明显增

大,除了方解石结构外,还出现了少量的半球状的球文石结构;在0.45 g/L时,球文石含量进一步增加,说明在低浓度时方解石易沉积,而高浓度时球文石更易沉积。

在此,有必要对碳酸钙的结构和成份作一个确认和总结。图4为实验时观察到的三种典型的晶体结构,分别为六面体,尺寸在5~8  $\mu\text{m}$ ;片层状的菱面体,一般较小,在4  $\mu\text{m}$ 以下;半球状花瓣状,大小为4~8  $\mu\text{m}$ ,原子含量比 $\text{Ca}:\text{C}:\text{O} = 1:1:3$ ,证明成分均为 $\text{CaCO}_3$ 。其中前两种均为方解石,后一种则为球文石。本文未观察到的同质异构体是针状的文石结构,因为文石只有温度在60  $^{\circ}\text{C}$ 以上才易形成<sup>[17]</sup>。

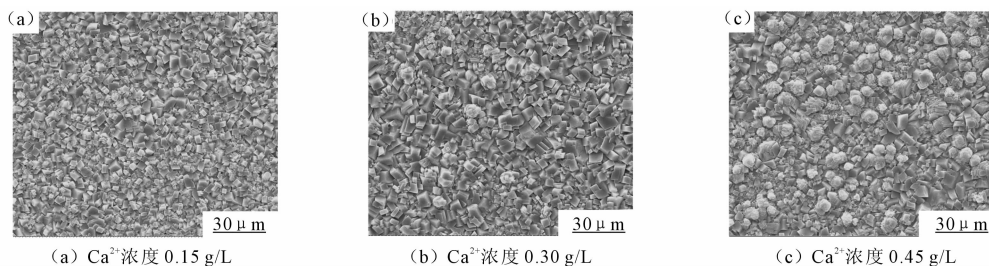


图3 不同 $\text{Ca}^{2+}$ 浓度溶液中铜电极水垢沉积后的SEM形貌

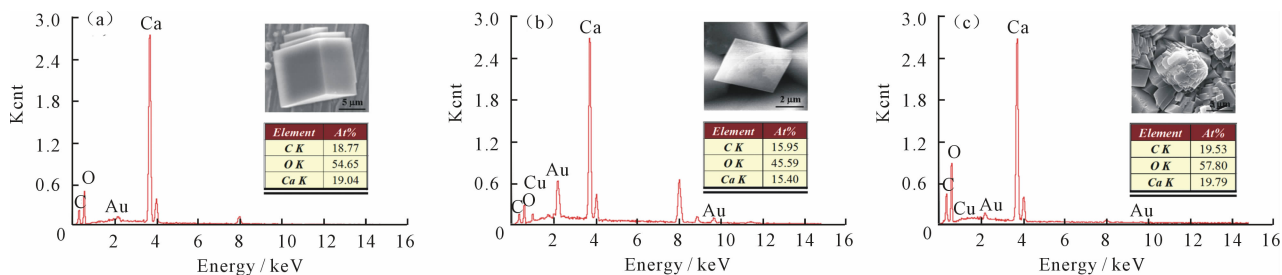


图4 3种典型不同结构碳酸钙的形貌和成分

## 2.2 表面粗糙度的影响

$\text{CaCO}_3$ 在铜表面的形核属于异相成核,必然会受到试样表面物理化学状态的影响,而试样表面粗糙度是决定表面物理化学活性的重要因素<sup>[18]</sup>。图5为不同试样分别经过800#、1500#砂纸打磨及机械抛光处理后的表面三维形貌图,可以看到表面不均匀性逐渐减小,最大高度差分别为9.671、6.102和2.214  $\mu\text{m}$ 。

对不同表面粗糙度的铜在 $\text{Ca}^{2+}$ 浓度为0.30 g/L的溶液中进行水垢沉积,其计时电流曲线见图6。由图可知,表面粗糙度越大,沉积时间越短,尤其在抛光处理后电流下降极慢,在11 000 s后才沉积完全,要远远高于其他的4 000 s左右。可见,随着粗糙度的下降,表面更趋于均匀,成核活性点数目就会下降,说明表面状态主要影响的是沉积时间。

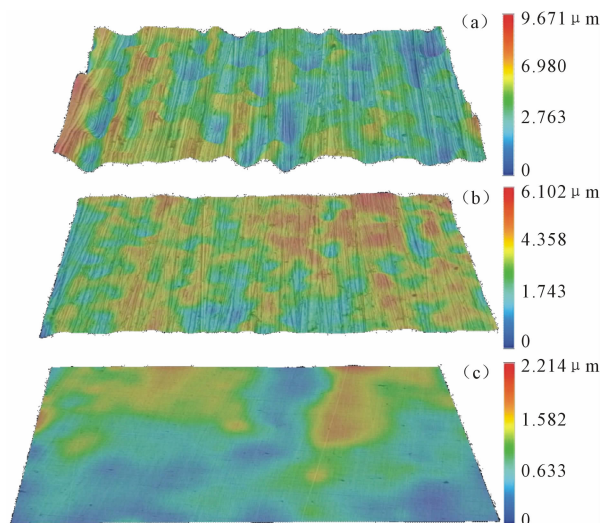


图5 不同粗糙度的铜电极表面三维体视学照片

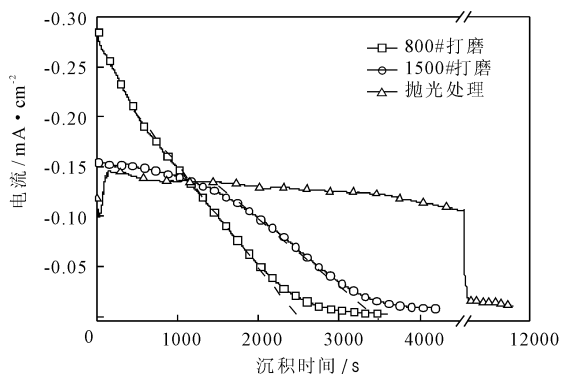


图6 不同粗糙度的铜电极在 0.30 g/L  $\text{Ca}^{2+}$  溶液中水垢沉积的计时电流曲线

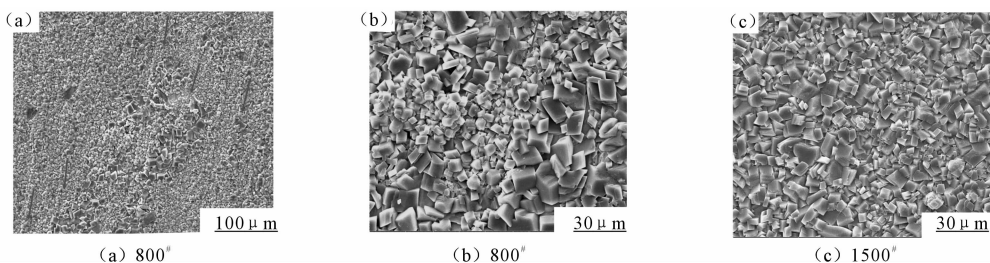


图7 不同粗糙度的铜电极水垢沉积后的 SEM 形貌

此外,注意到抛光处理后的计时电流曲线在开始阶段电流出现了先增大后减小的过程,此瞬时电流峰的出现与晶体成核机制有关<sup>[19]</sup>:

瞬时成核

$$\frac{I^2}{I_m^2} = \frac{1.9542}{t/t_m} \left[ 1 - \exp\left(-1.2564 \frac{t}{t_m}\right) \right]^2 \quad (7)$$

连续成核

$$\frac{I^2}{I_m^2} = \frac{1.2254}{t/t_m} \left[ 1 - \exp\left(-2.3367 \left(\frac{t}{t_m}\right)^2\right) \right]^2 \quad (8)$$

式中:  $I$  为时间为  $t$  时的电流;  $I_m$  为瞬时电流峰的电流;  $t_m$  为电流峰对应的时间。

对图6中的电流无量纲化,与式(7)、(8)一起作出  $(I/I_m)^2 \sim t/t_m$  关系曲线,如图8所示。可以看到,曲线与连续成核标准线基本吻合,说明为连续成核机制。SEM 观察进一步证明了此结论,如图9所示。沉积过程中,新的水垢在旧的水垢上连续生成,如“潮汐”般在电极表面长出,形成明显的三层结构:最底层为未沉积的铜基体;内层为长出的连续层(图9b),其棱棱相连,面面相叠,“层峦叠嶂”,具有明显的连续成核生长特征;在内层上又会继续沉积新的一层,其晶体尺寸明显增大,紧密程度也远不如内层。抛光的表面各处平整且物理化学状态相对均一,所以形核只会发生在最易成核点处最先发生,成核后便立即作为新的成核点,形成连续成核和连续生长<sup>[20]</sup>。

同样,对不同粗糙度的铜沉积后的水垢进行 SEM 观察,见图7。可以看到,仅 800# 砂纸打磨后的铜沉积后划痕的痕迹仍清晰可见,沿红色箭头方向划痕两侧,晶体大小有明显的差异。从图7(b)中可见,划痕处的晶粒要比两侧细小得多,最大相差在 10 倍以上。根据图3的结果可知,  $\text{Ca}^{2+}$  浓度越大,晶粒越大。说明划痕在沉积过程中滞留阻挡了  $\text{Ca}^{2+}$  离子的传输,致使划痕处的  $\text{Ca}^{2+}$  浓度小于两侧,从而影响了晶体生长。而经 1500# 砂纸打磨沉积后,划痕基本不可见,晶粒不均匀度也大大下降。试样表面仍为方解石加少量球文石结构,证明不同表面状态不会影响碳酸钙的结构。

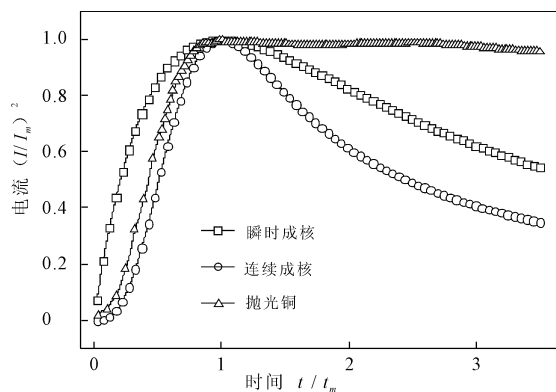


图8 无量纲的电流时间关系曲线

### 2.3 沉积时间的影响

根据图2,选择  $\text{Ca}^{2+}$  浓度为 0.30 g/L 的溶液,分别在 60、600、2000 和 4200 s 时停止沉积,观察不同沉积时间的 SEM 形貌,如图10所示。在 60 s 时,仅有少量碳酸钙沉积,其中较大的方解石零星随机分布在表面,而较小的则特别易划痕位置发生异相成核,这与 2.2 节的结果是一致的。600 s 后大部分铜表面已经被水垢覆盖,且此阶段长出了较多的球文石结构,这可能是由于周围方解石的生成导致局部  $\text{Ca}^{2+}$  浓度升高所致。在沉积 2000 s 后,表面基本完全被覆盖,只能观察到极少量空隙。根据文献<sup>[21]</sup>,水垢沉积分为两个阶段:第一步是形核阶段,形核数目由形核活性点和形核速率共同决定;第二步是生长阶段,表现

为已形核点之间的接连和聚集。所以在 600 ~ 2000 s 时间内,主要发生的是碳酸钙晶体之间的接连和聚集。在完成沉积后,水垢已在表面完全覆盖,且观察到的球文石结构减少,说明此阶段水垢的厚度也有所增加,将部分球文石结构遮盖。

通过测试不同沉积时间时的电化学阻抗谱,可

以得到更多水垢沉积过程中的电化学行为和界面信息<sup>[22]</sup>,如图 11 所示。总的来看,试样的阻抗值先下降,而在最后 4200 s 时有大幅度的上升,这是因为带较多孔隙的水垢,在孔隙处形成了小阳极大阴极结构的腐蚀电池,从而加速了基体的腐蚀<sup>[23]</sup>。而水垢完全覆盖后,完全阻隔了基体,耐蚀性提高。

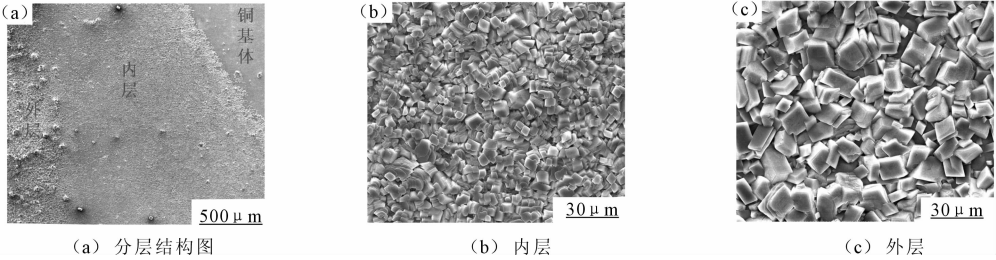


图 9 抛光处理的铜电极水垢沉积后的 SEM 形貌

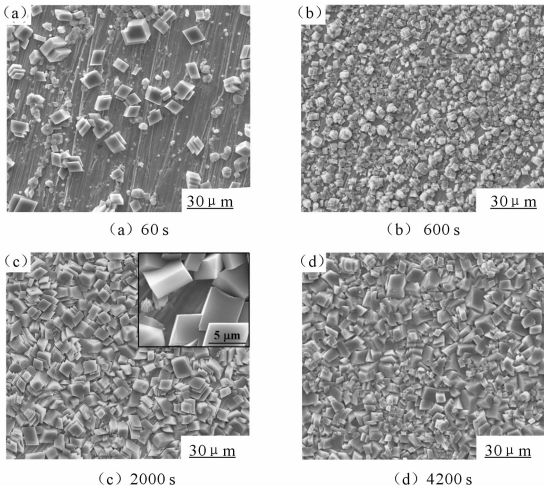


图 10 铜电极水垢沉积不同时间的 SEM 形貌

采用等效电路对阻抗谱进行拟合:  $R_s$  代表溶液

电阻,  $R_f$  和  $CPE_f$  分别代表膜层电阻和电容, 其中  $CPE_f$  由参数  $Q_f$  和  $n_f$  决定,  $CPE_{dl}$  代表双电层电容, 由参数  $Q_{dl}$  和  $n_{dl}$  决定;  $R_{ct}$  代表电荷转移电阻。600 s 时低频端出现了微弱的扩散弧, 使用  $W$  代表 Warburg 扩散阻抗, 由参数  $Y_w$  确定; 在 2000 s 时, 由于水垢进一步致密化, 孔隙变得蜿蜒而曲折, 低频段出现有限层弧, 使用  $O$  表示有限层扩散阻抗, 由  $Y_0$  和  $B_0$  参数决定; 最后阻抗谱呈现两个容抗弧, 电极表面完全被水垢层覆盖阻挡隔开, 使用两个串联的  $R(CPE)$  来表示<sup>[24-26]</sup>。拟合结果与原数据具有很好的吻合性, 拟合参数见表 1。可以看到膜层电阻  $R_f$  是逐渐增大的, 沉积完成后达到  $1.85 \times 10^4 \Omega \text{cm}^2$ , 基本处于绝缘状态。而电荷转移电阻  $R_{ct}$  先下降后上升, 反映了耐蚀性能的变化。

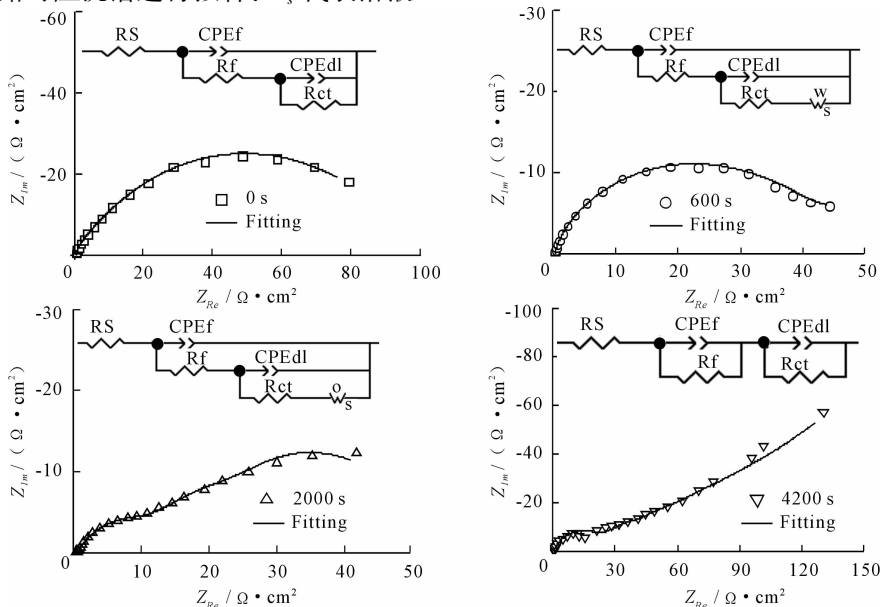


图 11 铜电极水垢沉积不同时间的 EIS 图

表1 EIS 等效电路拟合结果

时间/ s	$R_s /$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$Q_f /$ ( $\Omega^{-1} \cdot \text{s}^n \cdot \text{cm}^{-2}$ )	$n_f$	$R_f /$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$Q_{dl} /$ ( $\Omega^{-1} \cdot \text{s}^n \cdot \text{cm}^{-2}$ )	$n_{dl}$	$R_{ct} /$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$Y_w(Y_o) /$ ( $\Omega^{-1} \text{s}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	$B_o /$ $\text{s}^{1/2}$
0	426.8	$5.48 \times 10^{-6}$	0.8705	6544	$1.94 \times 10^{-5}$	0.8668	$9.26 \times 10^{-4}$		
600	368.3	$4.84 \times 10^{-6}$	0.8388	8288	$2.69 \times 10^{-5}$	0.8273	$1.31 \times 10^{-4}$	$1.76 \times 10^{-5}$	
2000	543.9	$7.46 \times 10^{-6}$	0.8354	$1.47 \times 10^{-4}$	$5.69 \times 10^{-5}$	0.8110	$1.46 \times 10^{-4}$	$2.06 \times 10^{-4}$	4.284
4200	526.9	$2.93 \times 10^{-7}$	0.8634	$1.85 \times 10^{-4}$	$1.58 \times 10^{-5}$	0.8296	2.27	105	

最后,需要注意的是虽然水垢沉积在一定程度上对铜管具有保护作用,但一方面要求其具有足够的厚度和覆盖度,另一方面沉积的水垢处会附着一些缓蚀剂、有机物等,成为细菌微生物滋生的场所,引起微生物腐蚀、恶化水质<sup>[27-29]</sup>,这需要我们以后作进一步的研究。

### 3 结 语

本文使用电化学方法在铜管表面加速沉积了一层碳酸钙水垢,通过计时电流法、SEM 和 EIS 探究了  $\text{Ca}^{2+}$  离子浓度、表面粗糙度和沉积时间对水垢沉积的影响。主要结论如下:

(1)  $\text{Ca}^{2+}$  离子浓度主要影响的是沉积速率,浓度越高,沉积速率越快。低浓度的  $\text{Ca}^{2+}$  离子易于方解石的沉积,而高浓度易于球文石的沉积。

(2) 表面粗糙度主要影响的是沉积时间,粗糙度越低,沉积时间越长。划痕处的晶体会出现较大的不均匀性,抛光处理的平整表面上呈现明显的连续成核生长现象。

(3) 随着沉积时间的延长,铜表面逐渐被水垢覆盖阻隔,EIS 图中依次出现 Warburg 扩散阻抗、有限层扩散阻抗和容抗弧,耐腐蚀性能先降低后上升。

#### 参考文献:

[1] 赵 昕,郭汝艳. 国家体育场直饮水系统设计及相关问题分析[J]. 给水排水,2006,32(7):82-86.

[2] 郑克白,孙敏生,暴伟,等. 北京奥林匹克公园中心区广场管道直饮水系统设计[J]. 给水排水,2009,35(2):90-95.

[3] 杨伟帅,陈新,姜洪卓. 大型交通枢纽直饮水系统的设置[J]. 城市轨道交通研究,2013,16(4):114-116+128.

[4] Gabrielli C, Jaouhari R, Keddami M, et al. An electrochemical method for testing the scaling susceptibility of insulating materials [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2001, 148(12): B517-B521.

[5] Gabrielli C, Keddami M, Khalil A, et al. Study of calcium carbonate scales by electrochemical impedance spectroscopy

[J]. Electrochimica Acta, 1997, 42(8): 1207-1218.

[6] Tlili M M, Amor M B, Gabrielli C, et al. Study of electrochemical deposition of  $\text{CaCO}_3$  by in situ Raman spectroscopy II. influence of the solution composition [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2003, 150(7): C485-C493.

[7] Benamor Y, Bousselmi L, Takenouti H, et al. Influence of sulphate ions on corrosion mechanism of carbon steel in calcareous media [J]. Corrosion Engineering Science and Technology, 2005, 40(2): 129-136.

[8] Gabrielli C, Keddami M, Maurin G, et al. Estimation of the deposition rate of thermal calcareous scaling by the electrochemical impedance technique [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1996, 412(1): 189-193.

[9] Kralj D, Brecevic L, Nielsen A E. Vaterite growth and dissolution in aqueous solution I. Kinetics of crystal growth [J]. Journal of Crystal Growth, 1990, 104(4): 793-800.

[10] Amzert S A, Hanini S, Boucherit M N. Influence of permanganate reduction on  $\text{CaCO}_3$  crystals' growth on a rotating metal surface [J]. Journal of Crystal Growth, 2013, 382: 15-20.

[11] Karoui H, Riffault B, Jeannin M, et al. Electrochemical scaling of stainless steel in artificial seawater; Role of experimental conditions on  $\text{CaCO}_3$  and  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  formation [J]. Desalination, 2013, 11(3): 234-240.

[12] Devos O, Gabrielli C, Tribollet B. Nucleation - growth process of scale electrodeposition - Influence of the mass transport [J]. Electrochimica Acta, 2006, 52(1): 285-291.

[13] Devos O, Jakab S, Gabrielli C, et al. Nucleation - growth process of scale electrode position - influence of the magnesium ions [J]. Journal of Crystal Growth, 2009, 311(18): 4334-4342.

[14] Ben Amor Y, Bousselmi L, Bernard M C, et al. Nucleation - growth process of calcium carbonate electrode position in artificial water - Influence of the sulfate ions [J]. Journal of Crystal Growth, 2011, 320(1): 69-77.

[15] Zhong Xiankang, Zhang Guoan, Qiu Yubin, et al. The corrosion of tin under thin electrolyte layers containing chloride [J]. Corrosion Science, 2013, 66: 14-25.

[16] Peyvandi K, Haghtalab A, Omidkhan M R. Using an electrochemical technique to study the effective variables on

- morphology and deposition of  $\text{CaCO}_3$  and  $\text{BaSO}_4$  at the metal surface [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2012, 354 (1): 109 – 118.
- [17] Devos O, Gabrielli C, Tlili M, et al. Nucleation – growth process of scale electrodeposition influence of the super-saturation [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2003, 150(7): C494 – C501.
- [18] Gabrielli C, Maurin G, Poindessous G, et al. Nucleation and growth of calcium carbonate by an electrochemical scaling process [J]. *Journal of Crystal Growth*, 1999, 200 (1): 236 – 250.
- [19] Zhang L J, Fan J J, Zhang Z, et al. Study on the anodic film formation process of AZ91D magnesium alloy [J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52(17): 5325 – 5333.
- [20] Scharifker B, Hills G. Theoretical and experimental studies of multiple nucleation [J]. *Electrochimica Acta*, 1983, 28(7): 879 – 889.
- [21] Devos O, Gabrielli C, Tribollet B. Influence of the super-saturation on the nucleation-growth process of scale electrodeposition by in situ observation through a transparent quartz crystal microbalance [J]. *Water Science and Technology*, 2004, 49(2): 145 – 152.
- [22] Devos O, Gabrielli C, Tribollet B. Simultaneous EIS and in situ microscope observation on a partially blocked electrode application to scale electrodeposition [J]. *Electrochimica Acta*, 2006, 51(8): 1413 – 1422.
- [23] Zou Shiwen, Li Xiaogang, Dong Chaofang, et al. Electrochemical migration, whisker formation, and corrosion behavior of printed circuit board under wet  $\text{H}_2\text{S}$  environment [J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 114: 363 – 371.
- [24] 曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论[M]. 北京: 科学出版社, 2002.
- [25] Liu C, Bi Q, Leyland A, et al. An electrochemical impedance spectroscopy study of the corrosion behaviour of PVD coated steels in 0.5 N NaCl aqueous solution; Part I. Establishment of equivalent circuits for EIS data modeling [J]. *Corrosion Science*, 2003, 45(6): 1257 – 1273.
- [26] C'urkovic' L, C'urkovic' H O, Salopek S, et al. Enhancement of corrosion protection of AISI 304 stainless steel by nanostructured sol – gel  $\text{TiO}_2$  films [J]. *Corrosion Science*, 2013, 77: 176 – 184.
- [27] Teng F, Guan Y T, Zhu W P. Effect of biofilm on cast iron pipe corrosion in drinking water distribution system; Corrosion scales characterization and microbial community structure investigation [J]. *Corrosion Science*, 2008, 50 (10): 2816 – 2823.
- [28] Chowdhury S. Heterotrophic bacteria in drinking water distribution system; a review [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2012, 184(10): 6087 – 6137.
- [29] Beale D J, Dunn M S, Morrison P D, et al. Characterisation of bulk water samples from copper pipes undergoing microbially influenced corrosion by diagnostic metabolomic profiling [J]. *Corrosion Science*, 2012, 55: 272 – 279.

(上接第 195 页)

## 5 结 语

本文以杨凌示范区为例进行地下水动态分析, 提出地下水资源动态利用建议, 既缓解该区水资源不足问题, 又改善水生态环境问题, 同时对水环境监测起到保护作用, 为杨凌示范区水资源利用精细化管理提供依据, 也可为其他地区地下水资源利用与水环境保护借鉴。

### 参考文献:

- [1] 王海英, 李卫星, 杨彦君, 等. 通辽市平原区地下水动态分析[J]. *内蒙古水利*, 2011(4): 111 – 113.
- [2] 张文洲, 何武全, 王玉宝, 等. 杨凌水资源开发利用现状及对策[J]. *水资源与水工程学报*, 2005, 16(1): 75 – 77.
- [3] 裴亮, 杨战社, 王西宁, 等. 杨凌示范区水资源可持续发展研究[J]. *水资源与水工程学报*, 2008, 19(6): 67 – 70.
- [4] 张向飞, 周维博, 云涛, 等. 渭北旱原地区地下水动态研究[J]. *水资源与水工程学报*, 2012, 23(1): 89 – 93.
- [5] 王文微, 韩京龙. 延边地区地下水动态分析及研究[J]. *吉林水利*, 2012, 22(4): 22 – 24.
- [6] 何武全, 粟晓玲. 杨凌农业高新技术产业示范区水利建设规划[R]. 西北农林科技大学, 2003.
- [7] 王稳江, 张斌, 刘俊民. 陕西省水上运动中心水位下降成因及补水方案[J]. *杨凌职业技术学院学报*, 2013, 12 (4): 37 – 39.
- [8] 崔娅茹, 延瑞霞. 杨陵区水资源开发利用现状分析[J]. *杨凌职业技术学院学报*, 2008, 7(1): 9 – 11.
- [9] 余光亚. 杨凌城市集中供水水源地环境保护规划研究[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2008.