

试验研究

新型无磷绿色高效缓蚀阻垢剂的研制及性能评价

王 炜¹, 尹小梅², 凌 超²

(1. 中国地质大学, 北京 100083; 2. 上海洗霸科技有限公司, 上海 200437)

[摘要] 目前国内工业循环冷却水大多采用磷系配方, 给后续废水处理增加了费用, 并容易造成二次污染。随着环保要求的不断提高, 磷系配方的应用越来越受到限制。通过大量试验开发出无磷绿色缓蚀阻垢剂 ECH-337 和无磷缓蚀增效剂 ECH-337A。试验结果表明, ECH-337 与 ECH-337A 同时使用, 与磷系配方相比, 不但具有良好的缓蚀阻垢性能, 而且经济成本相当, 并具有显著的环境效益。

[关键词] 无磷; 绿色; 缓蚀阻垢

[中图分类号] TQ085.412 [文献标识码] A [文章编号] 1005-829X(2010)01-0016-03

Preparation and capacity evaluation of corrosion and scale inhibitors which are environment-friendly and free of phosphorus

Wang Wei¹, Yin Xiaomei², Ling Chao²

(1. China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 2. Emperor of Cleaning(Shanghai) Hi-Tech Co., Ltd., Shanghai 200437, China)

Abstract: At present most of the industrial water treatment agents used in circulating cooling water systems contain phosphorus compounds. They increase the sequent cost of wastewater treatment and are likely to cause secondary pollution. Along with the increasing requirement of environmental protection, the phosphorus-containing treatment agents are more and more restricted. Finally the circulating cooling water treatment agent ECH-337 which contains no phosphorus and ECH-337A which contains no phosphorus and can enhance the corrosion inhibition efficiency have been developed, based on a great quantity of experimentations. The tests show that when ECH-337 and ECH-337A are used simultaneously, they have excellent corrosion and scale inhibition capacities, compared with the phosphorus-containing agents. Furthermore, their economical costs are favorable, and have remarkable environmental benefit.

Key words: free of phosphorus; green; corrosion and scale inhibition

我国是水资源严重短缺的国家之一, 目前有一百多个城市严重缺水。工业用水占城市用水的 70%~80%, 其中冷却水又占工业用水的一半以上。向工业冷却水中添加水处理剂, 解决管道内的结垢、腐蚀等问题, 是目前工业上普遍采用的方法^[1]。磷系水处理剂被开发并应用于工业循环水以来, 因为其无毒、低价及具有好的缓蚀阻垢性能, 目前在水处理中仍占主导地位。一方面, 它为了解决工业冷却水系统的腐蚀与结垢问题做出了巨大贡献, 给社会带来了巨大的财富。另一方面, 由于含磷含氮和不易生物降解的水处理剂在使用过程中易给环境造成“二次污染”, 已引起人们的重视。所以使得研究一种高效、无磷、无

氮的环保型水处理剂的呼声越来越高。

国内华东理工大学较早对无磷环保型水处理剂进行了研究。霍宇凝等对环保型绿色阻垢分散剂聚天冬氨酸进行了报道, 开发了一种由聚天冬氨酸(PASP)、葡萄糖酸钠、钨酸盐和锌盐组成的缓蚀阻垢剂^[2]。但由于钨酸盐价格昂贵, 此配方并没有被大规模的使用。

从性能、经济效益和环保三重角度考虑, 我们进行了大量配方的研究和筛选工作, 最终研制出无磷绿色缓蚀阻垢剂 ECH-337 和缓蚀增效剂 ECH-337A。试验结果表明, 在腐蚀性水质条件下两者同时使用, 缓蚀效果良好。

1 试验部分

1.1 试验水质

某钢厂净循环冷却水系统补水水质参数见表1。试验中在实验室用纯水加入相关离子,配成与现场浓缩倍数为1、2、3、4的循环水水质相当的水作为试验用水。浓缩后的水质见表2。

表1 现场补水水质参数

水质指标	Ca ²⁺	Mg ²⁺	总碱度	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	总铁	pH	电导率
浓度	128	52	50	86	20	0.10	6.96	460

注:各项目单位除pH、电导率(μS/cm)外,其余均为mg/L;Ca²⁺、Mg²⁺、总碱度均以CaCO₃计,下同。

表2 浓缩后水质参数

浓缩倍数	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	电导率	pH
1	128	52	86	20	460	6.96
2	256	104	172	40	920	7.36
3	384	156	258	60	1 380	7.79
4	512	208	344	80	1 840	8.15

注:各项目单位除pH、电导率(μS/cm)外,其余均为mg/L;Ca²⁺、Mg²⁺均以CaCO₃计。

该水的腐蚀与结垢倾向见表3。

表3 水质稳定性分析

浓缩倍数	稳定指数		饱和指数	
	35℃	45℃	35℃	45℃
1	10.02(腐蚀)	9.77(腐蚀)	-1.53(腐蚀)	-1.41(腐蚀)
2	8.51(腐蚀)	8.26(腐蚀)	-0.58(腐蚀)	-0.45(腐蚀)
3	7.47(腐蚀)	7.21(腐蚀)	0.16(轻微结垢)	0.29(轻微结垢)
4	6.65(腐蚀)	6.20(腐蚀)	0.75(结垢)	0.87(结垢)

饱和指数和稳定指数计算结果显示,此水质属于腐蚀性水质,随着浓缩倍数的提高转为轻微结垢水质。由于现场运行的浓缩倍数控制在2倍左右(净循环水的排污水作为浊循环水的补充水,故从总体水的利用考虑,净循环的浓缩倍数不高),所以配方筛选时主要考虑缓蚀性能,并兼顾阻垢。

1.2 试验药剂

ECH-337:自配,主要成分为聚羧酸盐、羧酸和磺酸盐共聚物、锌盐。此无磷配方适合应用在高浓缩倍数、高硬度、高碱度、易结垢水质中,使用质量浓度为80 mg/L。

ECH-337A:自配,主要成分为聚环氧琥珀酸(PESA)、葡萄糖酸钠、苯甲酸钠。此产品为缓蚀增效剂,与ECH-337同时使用,根据水质条件不同,使用质量浓度为20~50 mg/L。

X缓蚀阻垢剂:某钢铁企业现用配方,主要成分为正磷酸盐、ATMP、羧酸和磺酸盐共聚物和锌盐,投加质量浓度为100 mg/L,水中总磷(以PO₄³⁻计)质量浓度控制7~8 mg/L。

1.3 试验方法

配方缓蚀性能按照“旋转挂片法”进行测定^[3];阻垢性能按照“碳酸钙沉积法”进行测定^[4]。

旋转挂片法试验条件为:温度T=45℃,试片转速R=75 r/min,试验时间t=72 h,挂片材质为A3碳钢。

碳酸钙沉积法试验条件为:温度T=80℃,试验时间t=10 h。

2 结果与讨论

2.1 缓蚀试验结果与讨论

在模拟不同浓缩倍数的试验用水中加入水处理剂,按旋转挂片法测定腐蚀速率。ECH-337与X缓蚀阻垢剂单独使用缓蚀性能对比实验数据见表4。

表4 ECH-337与X缓蚀阻垢剂缓蚀性能对比

浓缩倍数	腐蚀速率/(mm·a ⁻¹)		缓蚀率/%	
	ECH-337	X	ECH-337	X
1	0.407 9	0.069 1	62.91	93.72
2	0.276 8	0.054 7	72.32	94.53
3	0.151 4	0.031 8	83.16	96.47
4	0.086 2	0.015 3	89.22	98.05

注:ECH-337投加量为80 mg/L;X投加量为100 mg/L。

由ECH-337与X缓蚀阻垢剂对比实验结果可以看出,ECH-337无磷缓蚀阻垢剂具有一定的缓蚀能力,并且随着循环冷却水浓缩倍数的提高,腐蚀速率逐渐降低,缓蚀率最高达到89.22%;但由于ECH-337中没有正磷酸盐或有机膦酸盐,在碳钢表面所成的保护膜不牢固,导致其在推荐使用浓度下的缓蚀性能与X缓蚀阻垢剂有明显差距。

为了改善ECH-337在腐蚀性水质下的缓蚀性能,将其与ECH-337A缓蚀增效剂同时使用,试验数据见表5。

表5 无磷配方混合使用试验结果

浓缩倍数	ECH-337A质量浓度/(mg·L ⁻¹)							
	20		30		40		50	
	腐蚀速率	缓蚀率	腐蚀速率	缓蚀率	腐蚀速率	缓蚀率	腐蚀速率	缓蚀率
1	0.133 8	87.84	0.097 9	91.11	0.033 7	96.94	0.039 1	96.44
2	0.097 4	90.26	0.071 4	92.86	0.021 6	97.84	0.023 5	97.65
3	0.067 1	92.54	0.043 8	95.13	0.015 7	98.21	0.014 5	98.39
4	0.042 5	94.69	0.028 5	96.44	0.011 3	98.59	0.010 3	98.71

注:腐蚀速率单位为mm/a;缓蚀率单位为%;各配方中ECH-337用量为80 mg/L。

由表5可知,ECH-337缓蚀阻垢剂与ECH-337A缓蚀增效剂同时使用,明显提高了其缓蚀性能,并且随着ECH-337A投加浓度的增加,腐蚀速率逐渐降低。当ECH-337A的投加质量浓度>40 mg/L时,与ECH-337同时使用,缓蚀效果超过现场使用的磷系药剂。这是因为ECH-337A中的PESA与葡萄糖酸钠有良好的协同效应^[5],同时葡萄糖酸钠与

苯甲酸钠混合使用也具有良好的协同效应^[6],三者同时使用,提高了金属表面成膜速度和厚度,可有效修复膜受损部分,使金属表面的保护膜更加坚固。ECH-337A 的使用弥补了 ECH-337 无磷缓蚀阻垢剂在腐蚀性水质中成膜速度慢、容易脱落的缺点。

2.2 阻垢试验结果与讨论

在模拟不同浓缩倍数的试验用水中加入水处理剂,按碳酸钙沉积法测定阻垢率。试验结果见表 6。

表 6 阻垢性能试验结果

浓缩倍数	Ca ²⁺ /(mg·L ⁻¹)	Mg ²⁺ /(mg·L ⁻¹)	阻垢率/%		
			ECH-337	X	ECH-337+ECH-337A
1	128	52	100	100	100
2	256	104	100	100	100
3	384	156	98.47	99.11	100
4	512	208	97.49	98.35	99.27

注:各药剂用量除 ECH-337A 为 40 mg/L 外,均为 80 mg/L。

由表 6 可以看出,三种配方均有优异的阻 CaCO₃ 垢性能,且随着浓缩倍数的提高会有不同程度的下降。结果显示 ECH-337 与 X 缓蚀阻垢剂阻 CaCO₃ 垢性能相当,(ECH-337)+(ECH-337A)配方阻垢性能只比 ECH-337 略好,说明 ECH-337A 缓蚀增效剂对提升药剂的阻垢性能作用不大。

3 现场应用及效果

某钢铁企业对环保要求非常严格,要求在净循环冷却水系统中使用无磷配方,从而降低总磷排放。其水质见表 7。

表 7 某钢铁企业净循环冷却水水质

水质指标	Ca ²⁺	Mg ²⁺	总碱度	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	总铁	pH	电导率
数值	200	38	70	134	25	0.15	7.97	1 040

注:各项目单位除 pH,电导率(μS/cm)外均为 mg/L。

由表 7 和表 3 可以看出,现场循环水属腐蚀性水质。为达到企业使用无磷配方的要求,我们采用了 ECH-337 缓蚀阻垢剂与 ECH-337A 同时使用的方案,调试正常后,运转六个月,效果良好。以前该循环水系统采用的是磷系配方,通过对监测换热器腐蚀速率监测的历史数据和当前使用无磷配方的数据比较,无磷配方缓蚀效果不但达到国家标准要求 ≤0.075 mm/a 的腐蚀速率,而且能够把腐蚀速率控制在 0.050 mm/a 以下。数据对比见图 1。

由图 1 可以看出,无磷配方具有优异的缓蚀性能,其缓蚀效果与磷系配方相近。该企业净循环冷却水系统中应用此无磷配方处理方案半年来,系统运转正常,无明显腐蚀和结垢的情况发生。同时,由于采用了无磷处理方案,大大减轻了废水处理压力,降低了处理成本。

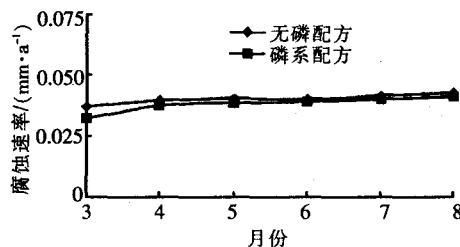


图 1 无磷配方和磷系配方应用效果对比

4 结论

(1)ECH-337 与 ECH-337A 同时应用于偏腐蚀性水中,阻垢、缓蚀都可达到国家标准,性能优异。

(2)ECH-337 与 ECH-337A 同时使用,其缓蚀阻垢性能与传统正磷酸盐和有机膦酸盐配方相当;在高浓缩倍数下优于传统磷系配方。

(3)ECH-337 和 ECH-337A 配方中不含磷,在现场应用时可不考虑 Ca₃(PO₄)₂ 沉积问题。

(4)ECH-337 和 ECH-337A 配方中不含磷、氮,对环境友好,是完全意义上的绿色水处理剂,从而使循环水排水可不经处理,直接排放,节省污水处理费用。

(5)从经济角度分析,ECH-337 与 ECH-337A 同时使用,投加质量浓度分别为 80 mg/L 和 40 mg/L,其成本较前人开发的钨系配方大幅下降,只比磷系配方略高,但因其对环境友好,环境效益显著,因而从可持续发展来讲具有极大的推广价值。

[参考文献]

[1] 陆柱,陈中兴,蔡兰坤,等.水处理技术[M].上海:华东理工大学出版社,2000:1-2.
 [2] 霍宇凝,刘珊,陆柱.新型水处理剂聚天冬氨酸的研究[J].华东理工大学学报:自然科学版,2000,26(3):298-300.
 [3] 中国石油化工总公司.冷却水分析和试验方法[M].安庆:石油化工总厂信息中心,1993:383-389.
 [4] GB/T 16632—1996 水处理剂阻垢性能的测定 碳酸钙沉积法[S].
 [5] 熊蓉春,周庆,魏刚.绿色阻垢剂聚环氧琥珀酸的缓蚀协同效应[J].化工学报,2003,54(9):1323-1325.
 [6] 严莲荷.水处理药剂配方手册[M].北京:中国石化出版社,2003:161.

[作者简介] 王伟(1964—),1990年清华大学博士研究生毕业,研究员,总经理。联系电话:021-65604643,13311916805, E-mail:echww@126.com。

[收稿日期] 2009-09-13(修改稿)