

一种适用于高硬度高碱度水质的水稳剂

郑玉敏¹,王光杰¹,郑敏聪¹,夏明珠²,雷武²,王风云²

(1. 安徽电力试验研究所,安徽 合肥 230022;
2. 南京理工大学工业化学研究所,江苏 南京 210094)

[摘要] 针对某高盐度(总溶固 3 100 mg/L)、高硬度($H_t = 7.24$ mmol/L)、高碱度($A_t = 6.21$ mmol/L)地下水,以 ATMP、PB TCA、POCA、PESA 和 BTA 等为基础,提出了一种适合电厂特点的复合水稳剂。研究表明,该复配药剂具有优良的热稳定性,在浓缩倍数 $k = 3.0$ 时,该药剂的综合阻垢率近 90%,对碳钢、黄铜、不锈钢等金属的缓蚀效果达到了行业优秀级标准。综合性能远优于该厂的原用药剂。

[关键词] 阻垢剂;高硬度;高碱度

[中图分类号] TQ085⁺.42 [文献标识码] B [文章编号] 1005 - 829X(2003)03 - 0073 - 03

A composed scale inhibitor capable of hardness and alkalinity cooling water

Zheng Yumin¹,Wang Guangjie¹,Zheng Mincong¹,Xia Mingzhu,Lei Wu²,Wang Fengyun²

(1. Chemistry Division , Anhui Power Test Institute , Hefei 230022, China ;

2. Industrial Chemistry Institute , Nanjing University of Science & Technology , Nanjing 210094, China)

Abstract :A highly efficient corrosion and scale inhibitor , especially powerful for the cooling water with high concentration of hardness ($H_t = 7.24$ mmol/L) and alkalinity ($A_t = 6.21$ mmol/L) is proposed. The chemical is a mixture of ATMP , PB TCA , PESA , POCA and BTA. The chemical is very stable for heat. The total scale inhibition is over 90 % , while the corrosion inhibition for steel , brass and stainless steel is excellent according to this standard of this field in China , at the dosage of 10 mg/L (for make-up water) and the cycle of concentration $k = 3.0$. The comprehensive properties are much better than the chemicals originally used in the plant , during which running at the same dosage and $k = 2.5$ accompanied with alkalinity adjustment by H_2SO_4 .

Key words :scale inhibitor ;hardness ;alkalinity

某电厂地下水硬度、碱度和硫酸根离子浓度均较高,原采用“水稳剂+硫酸”处理法,几年的运行发现,冷凝器铜管点蚀严重,冷却塔混凝土构件腐蚀明显,邻近地下水源中硫酸根离子的含量也逐年升高,地下水水质更加恶化。为此,我们针对该特殊情况,筛选出了一种缓蚀、阻垢性能优异、热稳定性能良好的复合水稳剂。在浓缩倍数 $k = 3.0$ 的条件下,不用加酸处理,综合阻垢率近 90%,黄铜的腐蚀率低于 0.005 mm/a。

1 水质概况

根据该电厂所提供的水样,25℃时的现场补充水样的水质分析见表 1。其中硬度、碱度均以 $CaCO_3$ 计。由表 1 可见,该水样为高硬度、高碱度水质。根据 Langelier 饱和指数、Ryzner 稳定指数和 Puckorius 结垢指数等可预测水的结垢和腐蚀倾向。详细的计算表明,三种判断指数都揭示了强烈的结垢倾向,并且随着浓缩倍数的提高,结垢更趋严重,因此,解决结垢问题是该配方筛选的主要任务。

表 1 25℃时补充水样的水质

pH	电导率/ ($\mu S\ cm^{-1}$)	总溶固/ ($mg\ L^{-1}$)	硬度/ ($mmol\ L^{-1}$)	碱度/ ($mmol\ L^{-1}$)	Ca^{2+} / ($mmol\ L^{-1}$)	Mg^{2+} / ($mmol\ L^{-1}$)	Cl^{-} / ($mg\ L^{-1}$)	SO_4^{2-} / ($mg\ L^{-1}$)
7.7	2 400	3 100	7.24	6.21	4.98	2.25	110	980

2 配方筛选试验

专家预测表明,若不采用加酸处理,垢的主要成分为 $CaCO_3$ 和 $CaSO_4$ ^[1]。根据给定水质的实际情况,我们以有机磷酸(如 ATMP)、膦羧酸类有机物(如 PB TCA)、含 AMPS 的多元共聚物(如 POCA,南

京理工大学工业化学研究所-寿光石油化工厂中试产品)、聚合物类分散剂(如聚环氧琥珀酸,PESA,南京理工大学工业化学研究所中试产品)和铜缓蚀剂(如 BTA)等为基础,通过正交试验法在浓缩倍数 $k = 2.5, 3.0, 3.5$,温度 $T = 80\ ^\circ C$ 和运行时间 $t = 100$

h的条件下初步确定使用于该水样的最合理配比,由此得到了适合于电厂高硬度、高碱度冷却水的复合水稳剂 ZH372SH。

2.1 螯合 - 分散阻垢试验

先取 1 L 试验水样,加入 kc mg 复合水稳剂 ZH372SH (其中 k 为浓缩倍数, c 为按补水计投药量, mg/L), 移入置于定温 (80 °C) 水浴中的有刻度容器中, 匀速搅拌, 让其挥发 (浓缩) 并不断补充, 始终保持水面在给定的刻度线上, 直至达到预定的浓缩倍数时止 (操作时注意液体体积的校正)。然后, 静置 10 h 后按静态阻垢试验法测定上层清液中钙离子浓度^[2]; 用同样浓缩方法浓缩水样, 移入鼓泡装置中, 接上冷凝管, 按鼓泡法进行处理^[3]。如此三次有效测定的平均值 (数据经过统计处理) 见表 2^[4]。表 2 中阻垢率的定义为:

螯合 - 分散阻垢率 = $[(\text{实际稳定硬度} - \text{空白稳定硬度}) / (\text{理论硬度} - \text{空白稳定硬度})] \times 100\%$
式中: 理论硬度 = $724(\text{mg/L}) \times k$; 空白硬度为无阻垢剂时的实际稳定硬度。

表 2 ZH372SH 在不同投药量时的阻垢率

评定方法	浓缩倍数	阻垢率/ %				
		药剂质量浓度/ (mg L ⁻¹)				
		6	8	10	12	14
静态阻垢法	2.5	39.2	42.8	47.7	50.8	51.9
	3.0	35.1	38.1	43.4	44.7	45.7
	3.5	34.9	36.9	41.0	42.6	43.0
鼓泡法	2.5	34.8	37.2	46.3	46.4	51.4
	3.0	30.1	37.9	42.8	44.2	47.4
	3.5	30.0	34.1	40.6	43.4	44.7

从作用机理来讲, 阻垢剂的作用可分为络合、分散和晶格扭曲三部分。络合作用的结果是使得成垢阳离子 (如 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等) 与络合剂作用生成稳定的络合物, 从而阻止其与成垢阴离子 (如 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 和 SiO_3^{2-} 等) 的接触, 使得成垢的几率大大下降; 分散作用的结果是阻止成垢粒子 (如 CaCO_3 、 CaSO_4 等) 间的相互接触和凝聚, 从而可阻止垢的生长; 晶格扭曲作用的结果是阻止成垢粒子在其规则的晶格点阵上排列, 从而使所生成的污垢松软、易被水流冲刷而带走。但常用的静态阻垢实验 (包括鼓泡法) 所得到的结果只包括螯合和部分分散作用的贡献。因此, 静态阻垢法所得到的阻垢率低于实际阻垢率。经验表明, 阻垢剂在现场使用时的综合阻垢率总是高于实验室的静态阻垢率。因此预见, ZH372SH 的阻垢效果是令人满意的。

2.2 晶格扭曲阻垢试验

为了了解和评定药剂在晶格扭曲方面对阻垢性能的贡献, 我们将上述静态阻垢试验容器中的上清液体倒入另一洁净干燥器皿中, 多次用该上清液振荡摇晃洗涤原容器, 洗刷掉沉积在器壁上的松散垢。最后用过量盐酸洗涤器皿, 用去离子水洗涤, 用去离子水将洗涤液稀释至一定刻度, 然后测定洗涤液中的 Ca^{2+} 离子浓度, 折合成原液中成硬垢的 Ca^{2+} 浓度。由软垢 Ca^{2+} 浓度 = 理论 Ca^{2+} 浓度 - 硬垢 Ca^{2+} 浓度 - 稳定 Ca^{2+} 浓度, 求得成软垢 Ca^{2+} 浓度, 进而由 (成软垢 Ca^{2+} 浓度) / (理论 Ca^{2+} 浓度) 求得成软垢钙离子所占的百分数, 余类推。不同投药浓度下形成硬垢的钙离子的百分数随浓缩倍数 k 的变化关系见图 1。显然, 上层清液中自由钙离子的比例越高, 药剂的螯合分散性能越好; 沉积在器壁上的硬垢比例越低, 药剂的晶格扭曲性能越好。由于在实际循环系统中, 软垢可随水流的冲刷而流动, 最后沉积在集水池底部, 因而用同时考虑药剂的螯合功能和晶格扭曲功能的综合阻垢率来表示药剂的阻垢性能应更为合理。为此, 可定义:

综合阻垢率 $\rho_t = [(\text{空白硬垢量} - \text{加药硬垢量}) / \text{空白硬垢量}] \times 100\%$

图 1 说明, 该药剂具有较好的螯合分散和晶格扭曲能力。药剂的综合阻垢能力 (见图 2) 随浓缩倍数的升高而下降, 且当 $k = 3.5$ 时下降明显, 表明本药剂使用于浓缩倍数 $k \leq 3.0$ 的循环水体系是高效而又合理的。

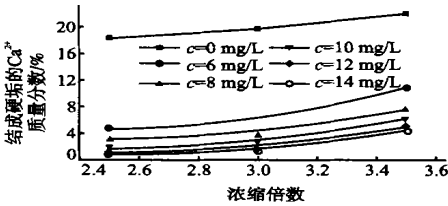


图 1 结成硬垢的 Ca^{2+} 质量分数

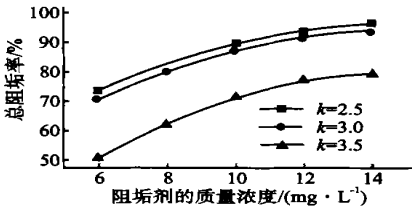


图 2 不同药剂浓度和浓缩倍数下的阻垢率

2.3 腐蚀试验

按 2.1 中的浓缩方法制备浓缩倍数 $k = 3$ 的试验水样,然后根据标准方法^[5],在试验温度 $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$,运行时间 $t = 100\text{ h}$ 的条件下测定不同投药浓度的 ZH372SH 的缓蚀性能,3 个有效试片所得

结果的平均值(数据经过统计处理)见表 3^[4]。表 3 中缓蚀率的定义:

缓蚀率 = $[(\text{空白腐蚀率} - \text{加药腐蚀率}) / \text{空白腐蚀率}] \times 100\%$

表 3 给定运行条件下不同投药量时药剂对各金属的缓蚀效果

ZH372SH 质量浓度(按补充水计)/(mg L ⁻¹)	0	4	6	8	10	12	14
A3 钢	腐蚀率/(mm a ⁻¹)	0.434	0.311	0.188	0.126	0.094	0.055
	缓蚀率/%	-	28.3	56.7	71.0	78.3	87.3
黄铜	腐蚀率/(mm a ⁻¹)	0.076	0.054	0.020	0.007	0.002 2	0.001 2
	缓蚀率/%	-	29.0	73.7	90.8	97.4	98.7
不锈钢	腐蚀率/(mm a ⁻¹)	0.075	0.025	0.009	0.005	0.001	0.001
	缓蚀率/%	-	66.6	88.3	93.3	98.7	98.7

从表 3 可以看出,当药剂质量浓度 $\geq 10\text{ mg/L}$ 时,各种材料的腐蚀率均达到了石化总公司所规定的优秀级标准。因此,选取药剂质量浓度为 10 mg/L 作为实际投药量亦是合理的。

2.4 热稳定性试验

由于电厂所采用的热交换设备大多为铜材,其传热性能好,因此其表面的温度也很高,这就要求药

剂具有良好的热稳定性。为了了解给定药剂的热稳定性能,我们将配制好的药剂一分为二,一份(A)按常规在室温下保存,另一份(B)在 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的水浴中放置 100 h ,然后在相同条件下测定其物理性质 ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时) 并比较两份药剂的缓蚀阻垢效果 ($k = 3.0$, $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 100\text{ h}$, $c = 10\text{ mg/L}$)。三次测定结果的平均值见表 4。

表 4 药剂的热稳定性试验结果

药剂	外观	密度/(g cm ³)	粘度/(mPa s)	静态阻垢率/%	A3 钢缓蚀率/%	黄铜缓蚀率/%
A	茶色透明液体	1.105 5	36.2	44.1	79.0	97.7
B	茶色透明液体	1.106 4	36.4	45.0	77.6	98.2

2.5 与原用药剂性能的比较

该电厂原用某厂所提供的药剂,在按补水计投药量约为 $10\sim 12\text{ mg/L}$ 、加酸调碱度、浓缩倍数为 $k = 2.0$ 的条件下运行。几年的运行结果表明,通常每六个月酸洗一次,每年都有凝汽器铜管腐蚀穿孔

现象。为了了解 ZH372SH 与原用药剂的水质稳定性能,我们对其在相同的实验条件(不加酸调 pH、按补水计投药量均为 10 mg/L) 和不同浓缩倍数下的缓蚀阻垢效果进行了实验比较,其结果见表 5。

表 5 原用药剂与 ZH372SH 的缓蚀阻垢性能比较

药剂	静态阻垢率/%		综合阻垢率/%		A3 钢缓蚀率/%		黄铜缓蚀率/%	
	$k = 2.0$	$k = 3.0$	$k = 2.0$	$k = 3.0$	$k = 2.0$	$k = 3.0$	$k = 2.0$	$k = 3.0$
ZH372SH	53.0	43.4	93.4	89.8	74.6	78.3	99.6	97.4
原用药剂	48.7	31.2	71.6	50.3	51.2	60.8	88.2	87.3

从表 5 可以看出,ZH372SH 具有更好的阻垢效果和缓蚀性能,是一种综合性能优良、可用于电厂和高硬度、高碱度水质的复合水稳剂。

[参考文献]

[1]雷武,夏明珠,王风云. 磷酸钙成垢的热力学模型[J]. 水处理技术,2002,(6):361-365
[2]Emerich, Dwight E. Scale and/or Corrosion Inhibiting Composition [P]. WO 00/44 677,2000

[3]HG/T2024—1991,水处理药剂阻垢性能测定方法——鼓泡法[S]
[4]宋清. 定量分析中的误差和数据评价[M]. 北京:人民教育出版社,1982
[5]HG/T2159—1991,水处理药剂缓蚀性能测定方法——旋转挂片法[S]

[作者简介] 郑玉敏(1955—),1980年毕业于武汉水力电力学院,化学室主任,高级工程师。电话 0551-3634244-2270。

[收稿日期] 2002-09-17