

二氧化氯和有机磷药剂的配伍性能研究

滕玉洁¹, 邵曙海¹, 崔崇威¹, 焦雅吉², 张 杰¹

(1 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 哈尔滨 150090; 2 河北省环境保护局, 石家庄 050051)

摘 要: 研究二氧化氯和 PB TCA (2 - 膦酸基丁烷 - 1, 2, 4 - 三羧酸)、HEDP (羟基亚乙基二膦酸)、ATMP (氨基三亚甲基磷酸) 复配使用时对碳钢的缓蚀性能, 并利用正交试验确定了最佳配方。

关键词: ClO_2 ; PB TCA; HEDP; ATMP; 碳钢

中图分类号: X791

文献标识码: A

文章编号: 1672 - 0946(2008)03 - 0313 - 03

Compatibility of chlorine dioxide and organic phosphorus agents

TENG Yu-jie¹, SHAO Shu-hai¹, CUI Chong-wei¹, JIAO Ya-ji², ZHANG Jie¹

(1 School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China;

2 Hebei Environment Protection Administration, Shijiazhuang 050051, China)

Abstract: The corrosion inhibition of carbon steel by the compound of ClO_2 , PB TCA (2 - phosphonobutane - 1, 2, 4 - tricarboxylic acid), HEDP (1 - hydroxy - ethylidene - 1, 1 - diphosphonic acid) and ATMP (amino tri (methylene phosphonic acid)) is investigated, and the optimal ratio is determined by the orthogonal experiment

Key words: ClO_2 ; PB TCA; HEDP; ATMP; carbon steel

循环冷却水的细菌滋生和结垢腐蚀问题, 一般靠添加杀菌剂和缓蚀阻垢剂解决^[1]. 杀菌剂决定着循环水系统的使用周期、循环水的水质及稳定性。如果缓蚀阻垢剂和杀菌剂的配伍性能良好, 则该缓蚀阻垢剂将有更强的生命力和应用前景。 ClO_2 作为优良的杀菌剂, 已得到公认, 但由于二氧化氯具有强氧化性^[2], 对循环水设备很容易造成腐蚀。因此研究开发与 ClO_2 配伍并且低磷的缓蚀阻垢剂配方具有重要的理论意义和应用价值。

根据 ClO_2 作为杀菌剂的特点^[3], 从常用的水处理药剂中选出 3 种有机磷药剂 PB TCA、HEDP、ATMP 进行单药剂的缓蚀阻垢性能的测定, 并研究这些药剂的热稳定性、稳态效果和耐 ClO_2 氧化的能力, 确定效果较好的两种有机磷药剂。利用正交试验探索最佳的复合缓蚀剂配方。

1 实验仪器药品和实验方法

1.1 实验仪器药品

电动搅拌器: (JJ - 1 型); 二氧化氯 (自制); PB TCA; HEDP; ATMP; 标准腐蚀试片。

1.2 实验方法

缓蚀性能的测定, 根据 HG/T2159—91, 采用旋转挂片腐蚀测定方法。腐蚀试片根据化学工业部 (HG5 - 1526 - 83) 推荐的标准腐蚀试片尺寸 (长 × 宽 × 厚), 本实验采用 I 型 A3 碳钢试片, 规格为: $(50.0 \pm 0.1) \text{ mm} \times (25.0 \pm 0.1) \text{ mm} \times (2.0 \pm 0.1) \text{ mm}$ 。A3 碳钢表面光洁度全部为 ∇_7 , 挂孔 $\phi = (4.0 \pm 0.1) \text{ mm}$, 光洁度 ∇_4 , 面积为 28.00 cm^2 。

金属腐蚀速度按式 (1) 进行计算:

$$V = K \frac{W_1 - W_2}{F \cdot t \cdot \gamma} \quad (1)$$

收稿日期: 2007 - 06 - 23

基金项目: 哈尔滨市科技攻关项目 (2003AA4CS183)。

作者简介: 滕玉洁 (1965 -), 女, 副教授, 研究方向: 环境物理化学。

式 (1) 中 V 为腐蚀速率, mm/a ; W_1 为试片未腐蚀前质量, mg ; W_2 为试片经过腐蚀并除去表面产物后的质量, mg ; F 为试片暴露在冷却水中的表面积, cm^2 ; K 为所采用单位的常数, 其值为 87.6; t 为试片受腐蚀的时间, h ; γ 为金属的密度 (A_3 碳钢为 7.85), g/cm^3 .

试验用水采用标准配制水, 标准配制水中各离子质量浓度如下:

$c(\text{Ca}^{2+})$ 200 mg/L $c(\text{Mg}^{2+})$ 48 mg/L ,
 $c(\text{Na}^+)$ 305 mg/L , $c(\text{Cl}^-)$ 426 mg/L
 $c(\text{SO}_4^{2-})$ 192 mg/L $c(\text{HCO}_3^-)$ 122 mg/L .

2 实验结果

2.1 缓蚀剂质量浓度对缓蚀效果的影响

试液为标准配水、 CD_2 和缓蚀剂的混合液, 改变 PB TCA、HEDP、ATMP 投加质量浓度, 研究质量浓度变化对缓蚀效果的影响. CD_2 投加质量浓度为 7.0 mg/L , 温度为 $(40.0 \pm 1.0)^\circ\text{C}$, pH 值为 9.0 , 旋转时间为 72 h 结果见图 1.

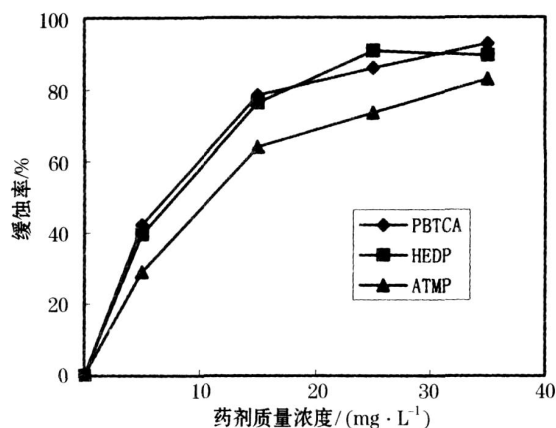


图 1 不同质量浓度缓蚀剂对碳钢的缓蚀率

由图 1 可知, 随着有机磷药剂质量浓度的增加, 缓蚀速率逐渐升高. PB TCA、HEDP 在投加质量浓度为 15.0 mg/L 时, 缓蚀率可以达到 80% . 质量浓度再增加, 缓蚀速率增加变得缓慢. ATMP 的缓蚀率随着质量浓度的增加逐渐升高, 当质量浓度增大到 35.0 mg/L 时, 缓蚀率也可以达到 80% . 但是和 PB TCA、HEDP 相比 ATMP 的缓蚀率并不是特别理想.

2.2 二氧化氯质量浓度对缓蚀效果的影响

试液为标准配水、 CD_2 和缓蚀剂的混合液, 改变 CD_2 投加质量浓度, 研究质量浓度变化对缓蚀效果的影响. 缓蚀剂投加质量浓度均为 15.0 mg/L ,

L , 温度为 $(40.0 \pm 1.0)^\circ\text{C}$, pH 值为 9.0 , 旋转时间为 72 h 结果见图 2.

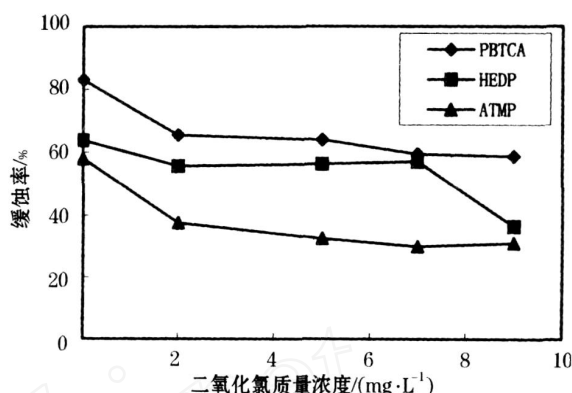


图 2 不同质量浓度二氧化氯对碳钢的缓蚀率

由图 2 可知, CD_2 质量浓度变化对 3 种有机磷药剂的作用效果不同. 随着 CD_2 质量浓度的增加, PB TCA 的缓蚀率逐渐下降, 但变化幅度不大, 可见, PB TCA 有一定的抗 CD_2 氧化性能, 可以与其很好地复配作为循环冷却水的水处理剂. HEDP 随着 CD_2 质量浓度的增加, 缓蚀率逐渐升高, 在质量浓度为 7.0 mg/L 时达到最高值, 然后下降, 说明 HEDP 也具有抗 CD_2 氧化性能. 随着 CD_2 质量浓度的增加, ATMP 的缓蚀率一直下降, 缓蚀率最低时仅为 30% 左右. 3 种缓蚀剂在 CD_2 存在的条件下, 缓蚀率的平均大小为: $\text{PB TCA} > \text{HEDP} > \text{ATMP}$.

2.3 有机磷药剂的稳锌性能

锌盐是常见的复合配方中的无机缓蚀剂, 一般情况下, 锌盐的添加可以有效提高缓蚀率. 本文研究了 3 种有机磷药剂的稳锌性能, 试验用水为标准配水, 锌盐的投加质量浓度 (以 Zn^{2+} 计) 为 4.0 mg/L , 有机磷药剂投加质量浓度为 15.0 mg/L , 温度为 $(80.0 \pm 1.0)^\circ\text{C}$, 时间为 10 h 结果如表 1.

表 1 有机磷药剂的稳锌性能

有机磷药剂	Zn^{2+} 稳定质量浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	稳锌率 / %
PB TCA	1.392	34.8
HEDP	1.096	27.4
ATMP	1.504	37.6

由表 1 可以看出, 在稳锌性能上 ATMP 的效果最好, 稳锌率可以达到 37.6% ; PB TCA 次之, 稳锌率为 34.8% ; HEDP 的稳锌率较差为 27.4% . 稳锌率可以部分地反应缓蚀剂和锌盐的配伍性能.

2.4 有机磷药剂的耐二氧化氯性能

分解率可以从一定程度上反映有机磷药剂耐二氧化氯氧化的能力.有机磷药剂投加质量浓度为 15.0 mg/L,ClO₂ 的投加质量浓度为 2.0 mg/L,温度为 (40.0 ±1.0) °C 测定加入 ClO₂ 后 24、72、120 h后的总磷和正磷,并计算分解率.

分解率 = (不同时间的正磷 - 起始正磷) / 总磷 ×100%

表 2 有机磷药剂的耐二氧化氯性能			
有机磷药剂	分解率 /%		
	24 h	72 h	120 h
PBTCA	0.0	5.32	6.01
HEDP	1.12	1.51	1.74
ATMP	9.76	13.93	13.34

由表 2可知,在 24 h内耐二氧化氯的氧化性能顺序为: PBTCA >HEDP >ATMP,时间再延长,则 HEDP > PBTCA >ATMP.可见,在二氧化氯长期存在的循环冷却水系统中 HEDP和 PBTCA 两种缓蚀剂的耐氧化能力要明显好于 ATMP.

2.5 二氧化氯和有机磷药剂复配的正交试验

根据单项药剂性能评定的试验结果,本文选取 PBTCA、HEDP和 ZnSO₄ 作为复合缓蚀剂配方的主要药剂,并且设计了一组三因素三水平的正交试验,共计 9次试验,最终确定了各药剂的最佳投加质量浓度和配比.

试验条件为:二氧化氯投加质量浓度为 7.0 mg/L,温度为 (40.0 ±1.0) °C,试片旋转时间为 72 h 其中 PBTCA 与 HEDP的比例作为因素 A (PBTCA 和 HEDP 总质量浓度为 15.0 mg/L),Zn²⁺质量浓度为因素 B,pH值为因素 C 正交试验因素水平表见表 3,试验结果见表 4 腐蚀速率是判定缓蚀剂性能优良与否的重要指标,本文对正交实验的腐蚀率进行了详细的分析,表 5 为极差分析表.

表 3 因素水平表			
水平	因素 A/(mg·L ⁻¹)	因素 B/(mg·L ⁻¹)	因素 C
1	10.0 :5.0	2.0	8.0
2	7.5 :7.5	3.0	8.2
3	5.0 :10.0	4.0	8.4

从表 4、5的计算结果可以看出:

1)直接比较腐蚀速率,发现第二组最小,其次是第八组.这表明 A₁B₂C₂ 和 A₃B₂C₁ 是较好的水

平因素搭配,即此时的缓蚀效率较高.

表 4 正交试验结果	
编号	腐蚀率/(mm·a ⁻¹)
1	0.330 7
2	0.096 3
3	0.291 9
4	0.127 7
5	0.116 1
6	0.182 3
7	0.106 2
8	0.099 6
9	0.109 5

表 5 腐蚀速率的极差分析表				
因素	A	B	C	D
K ₁	0.718 9	0.564 6	0.612 6	0.556 3
K ₂	0.426 1	0.312 0	0.333 5	0.384 8
K ₃	0.315 3	0.583 7	0.514 2	0.519 2
R	0.403 6	0.271 7	0.279 1	0.171 5
最优水平	A ₃ B ₂ C ₂			

2)比较 R 值(极差),发现 R₁ 最大,R₂ 最小.极差的大小一定程度上反映了因素对结果影响的重要性.本试验中,PBTCA 与 HEDP的比例是最重要的因素,pH 值重要性最小.另外,空列的 R₄ < R₂,这表明试验中的随机误差较小,可以忽略不计.

3)通过腐蚀速率的 K值和水平因素的关系图可以看出,对于因素 A,K₁₃ > K₁₂ > K₁₁,应选取水平 A₃,对于因素 C,K₃₂ > K₃₃ > K₃₁,可以看出,应选取水平 C₂.对于影响结果的最次要因素 B的选择可以根据阻垢缓蚀的综合目标选取水平 B₂.

因此,可以确定最佳的水平组合为 A₃B₂C₂,即:二氧化氯投加质量浓度为 7.0 mg/L,PBTCA 质量浓度为 5.0 mg/L,HEDP质量浓度为 10.0 mg/L,Zn²⁺质量浓度为 3.0 mg/L,pH值为 8.2

3 结 语

试验结果表明,PBTCA、HEDP和 ATMP 三种有机磷药剂在二氧化氯存在的情况下,PBTCA 和 HEDP的缓蚀效果好于 ATMP.在添加了 Zn²⁺后,通过正交试验,确定了最佳复合配方,二氧化氯投

(下转 354页)

$$\text{其中: } A = \begin{bmatrix} -0.128 & 25 & 1.912 \\ 0.05 & -26.642 & -1.791 \\ 3.484 & -2.465 & -7.12 \end{bmatrix},$$

$$B = \begin{bmatrix} 4.294 & 0 & 260.155 \\ -3.981 & 0 & -0.061 \\ 0 & -2.994 & 0 \end{bmatrix}.$$

计算系统开环极点为:

$\lambda(A) = \{0.0352, -6.7229, -27.2023\}$ 可见系统存不稳定极点.

在执行器故障情形下,对于执行器故障模式,有

$$L_1 = \text{diag}\{0 \ 1 \ 1\}$$

$$L_2 = \text{diag}\{1 \ 0 \ 1\}$$

$$L_3 = \text{diag}\{1 \ 1 \ 0\}$$

选取稳定裕度 $\alpha = 0.1$, 初始权矩阵 $Q_0 = I$, $R_0 = I$, 取计算步长 $\beta = 0.1$, 采用 Matlab 语言进行仿真计算, 最终确定 $R = I$, $Q = 17.4494I$.

此时容错状态反馈律为:

$$K = \begin{bmatrix} 4.0806 & 1.7077 & 0.5108 \\ -0.4962 & -0.1511 & -2.2978 \\ 0.5488 & 0.4593 & 0.0226 \end{bmatrix}$$

此时,对于执行器故障条件 L_1, L_2, L_3 , 容错控制系统的闭环极点为

$$\lambda(A - BL_1K) = \{-0.1018, -13.3871, -27.3376\}$$

$$\lambda(A - BL_2K) = \{-35.7027, -1.7990, -7.1688\}$$

$$\lambda(A - BL_3K) = \{-35.6900, -1.7431, -14.0599\}$$

当取稳定裕度 $\alpha = 0.5$, 初始权矩阵 $Q_0 = I$, $R_0 = I$, 为提高计算速度取计算步长 $\beta = 0.3$, 最终确定: $R = I$, $Q = 542.8008I$

此时容错状态反馈律为

$$K = \begin{bmatrix} 20.9066 & -2.2856 & 1.0584 \\ -0.3597 & 0.4080 & -18.3377 \\ 5.3870 & 4.9615 & 0.0269 \end{bmatrix}$$

对于执行器故障条件 L_1, L_2, L_3 , 容错控制系统的闭环极点为

$$\lambda(A - BL_1K) = \{-0.5979, -26.5187, -62.2090\}$$

$$\lambda(A - BL_2K) = \{-123.0466, -2.9794, -7.2683\}$$

$$\lambda(A - BL_3K) = \{-122.9386, -2.5493, -62.1773\}$$

可见, 系统在执行器故障条件下具有指定的稳定裕度.

4 结 语

利用线性二次型调节器 (LQR) 设计的闭环系统容错控制器, 其对执行器故障的容错性取决于权矩阵 Q 和 R , 但对于保证稳定性的基本条件, 设计的自由度相当大.

参考文献:

- [1] 郑大钟. 线性系统理论 [M]. 北京: 清华大学出版社, 1990.
- [2] 葛建华, 孙优贤. 容错控制系统的分析与综合 [M]. 杭州: 浙江大学出版社, 1993.
- [3] 叶银忠, 李三广. 从 LQR 理论设计容错 MIMO 系统的方法 [J]. 自动化学报, 1993 (9): 75 - 78.
- [4] JOSE B M, JOSE A, DE D. Solution of the input - constrained LQR problem using dynamic programming [J]. Systems & Control Letters 2007, 56: 342 - 348.
- [5] CORRAD N I M L, ORLANDO G. Actuator failure identification and compensation through sliding modes [J]. IEEE transaction on control systems technology, 2007, 15 (1): 184 - 190.

(上接 315 页)

加质量浓度为 7.0 mg/L, PBTA 质量浓度为 5.0 mg/L, HEDP 质量浓度为 10.0 mg/L, Zn^{2+} 质量浓度为 3.0 mg/L, pH 值为 8.2, 此时的缓蚀效果最好.

参考文献:

- [1] 唐受印. 工业循环冷却水处理 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.

社, 2003.

- [2] 黄君礼. 新型水处理剂 - 二氧化氯技术及其应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [3] NARKIS N, KATE A, ORSHANSKY E. Disinfection of effluents by combinations of chlorine dioxide and chlorine [J]. Water Science and Technology, 1995, 31: 105 - 114.