



山东省泰和水处理有限公司

http://www.thwater.com

您现在的位置是: 首页 >> 技术专栏 >> 技术文章

环境友好型水处理剂的研究与应用

张凤仙, 聂德光(天津化工研究设计院, 天津300131)

摘要 论述了以膦磺羧共聚物为主要成分开发的环境友好型TS—NH—4和TS—225C水处理剂, 分别适用于北方水系和南方水系; 介绍了这些水处理剂在节水、环保、延长设备使用方面的作用和价值。

关键词 水处理剂 环境友好 缓蚀阻垢 应用

1 前言

目前, 节约用水、防治水污染已成为人们共同关注的重大环境问题。在城市用水中, 工业用水占60%—70%。而其中冷却用水又占整个工业用水的80%左右。显然, 工业冷却水采用循环使用并提高循环使用率是节约用水保护环境的最有效途径。天津化工研究院研制开发了r1's系列水处理剂, 其中TS—NH—4和TS—225C低磷环境友好型水处理剂。分别适应北方水系和南方水系, 能使循环冷却水在高浓缩倍率下运行, 具有良好缓蚀阻垢性能, 对保护生产装置、实现长周期稳定运行具有重要作用。2水质情况及环境友好型水处理剂的研究循环冷却水在运行中, 经过换热器后水温提高, 在凉水塔中曝气、蒸发、冷却, 回到凉水池被水泵送入热交换系统。这样不断循环运行, 使水中的溶解盐不断浓缩, 为结垢提供了条件。水中阴离子、溶液氧等与金属, 尤其是碳钢发生反应, 造成腐蚀。循环水补充水水质的差异对循环水系统的结垢和腐蚀带来不同的影响, 这是水处理研究的重点。中国幅员辽阔, 水系众多, 南北水系差别较大。黄河水系、北方水系一般为高碱度、高硬度、高含盐量结垢型水质。对于北方水系, 控制结垢是工业循环水处理主要考虑的问题。而长江、珠江水系等南方水系一般为低硬度、低碱度、低含盐量腐蚀型水质。对于南方水系, 控制腐蚀是工业循环水处理主要考虑的问题。表1为内蒙古天野化工(集团)有限责任公司(简称天野化工)循环水系统补充水水质(简称北方水); 表2为海洋石油富岛股份有限公司(地处海南省东方市, 简称海洋石油)循环水系统补充水水质(简称南方水)。

表1 天野化工循环水系统补充水水质

项目	Ca ²⁺ /(mg·L ⁻¹)	Mg ²⁺ /(mg·L ⁻¹)	HCO ₃ ⁻ /(mg·L ⁻¹)	SO ₄ ²⁻ /(mg·L ⁻¹)	Cl ⁻ /(mg·L ⁻¹)	pH值	总溶固/(mg·L ⁻¹)	电导率/(μs·cm ⁻¹)
数值	63.19	21.86	283.08	14.52	14.84	8.14	328	420

表2 海洋石油循环水系统补充水水质

项目	Ca ²⁺ /(mg·L ⁻¹)	Mg ²⁺ /(mg·L ⁻¹)	HCO ₃ ⁻ /(mg·L ⁻¹)	SO ₄ ²⁻ /(mg·L ⁻¹)	Cl ⁻ /(mg·L ⁻¹)	pH值	总溶固/(mg·L ⁻¹)	电导率/(μs·cm ⁻¹)
数值	12.04	6.98	51.24	13.80	22.57	7.02	96	158

由表1、表2可知, 北方水Ca²⁺和HCO₃⁻含量较高, 易结垢, 南方水Ca²⁺和HCO₃⁻含量较低, 易腐蚀。下面用朗格利尔

f(Langelier)饱和指数和雷兹诺(Ryznar)稳定指数【1】对北方水和南方水进行水型判断。朗格利尔提出以水的实际pH值与其饱和pH_s值的差值来判断水垢的析出。此差值称为饱和指数，以LSI表示，并推导出了计算pH_s值的公式：当LSI>0时，碳酸钙垢会析出，这种水属结垢型水；当LSI又可防止水对金属的腐蚀，这种水属于稳定型水。

即： $LSI=(pH-pH_s)>0$ 时，结垢； $LSI=pH-pH_s=0$ 时，不腐蚀不结垢； $LSI=(pH-pH_s)<0$ 时，腐蚀。

朗格利尔推导出了计算pH_s值的公式：

$$pH_s=(9.7+A+B)-(C+D) \quad (1)$$

式中：*A*——总溶解固体系数；

B——温度系数；

C——钙硬度系数；

D——碱度系数(*M*)。

雷兹诺提出用经验式 $2pH_s-pH$ 来预测水的性能，并将 $2pH_s-pH$ 的差值称作稳定指数(*RSI*)，以此来判定，即： $RSI<3.7$ 时，严重结垢； $3.7<RSI<6.0$ 时，结垢； $RSI=6.0$ 时，不腐蚀不结垢； $6.0<RSI<7.5$ 时，腐蚀； $RSI>7.5$ 时，严重腐蚀。

北方水在水温45℃、浓缩倍率3.0时，计算出朗格利尔饱和指数3.45，雷兹诺稳定指数2.44。因此，判定北方水为严重结垢型水质。南方水在水温45℃时，计算出朗格利尔饱和指数为-1.47，雷兹诺稳定指数为9.96，判定南方水为严重腐蚀型水质。特别对碳钢材质有较强的腐蚀性。随着浓缩倍数的提高、水温的上升、pH值的升高，水中各离子浓度也相应增加。循环水还伴有结垢倾向。因此，对于该循环水系统的药剂，在重点考虑缓蚀性的同时还应兼顾阻垢性能。目前我国水处理剂大多采用磷系药剂。循环水中使用浓度一般为(以磷计)2mg/L以上。尽管磷无毒，但不一定无害，磷可作为水体中微生物的营养源使水体富营养化，促使微生物和藻类过度繁殖，造成湖水水华、海水赤潮等危害。根据北方水系和南方水系的不同特点，通过静态阻垢试验、旋转挂片腐蚀试验、极限蒸发浓缩试验、动态模拟试验等试验研究，最终确定了以膦磺羧共聚物为主要成分与其他药剂复配而成的低磷水处理剂。有适合于黄河水系、北方水系高碱度、高硬度、高含盐量结垢型水质的TS-NH-4水处理剂；适合于珠江水系、南方水系低硬度、低碱度、低含盐量腐蚀型水质的TS-225C水处理剂。

TS-NH-4水处理剂加入循环水系统后。可起到晶格畸变、络合增溶、吸附分散等作用，抑制垢物的生长与析出。药剂中的磺酸基能与水分子形成“氢桥”，当共聚物被微粒吸附后，在水中的悬浮能力会因“氢桥”的作用而增强，从而避免了污垢的聚集成团，使其以微小颗粒分散于水中，达到了防止污垢吸附于金属表面的目的。

TS-225C水处理剂是专门针对强腐蚀型水质研制的。暴露在水中的金属表面，在溶解氧作用下形成许多微电池，最初微电池附近产生电位差。药剂的活性基团在微电池作用下，依靠腐蚀电流吸附于金属表面的阳极，形成致密保护膜。抑制了阳极过程，也抑制了氧在阴极的还原过程。从而阻止了腐蚀反应的进行。同时，缓蚀剂成分还能自动修补开车初期所形成的保护膜，起到长期缓蚀的作用。

3 试验研究及结果

3.1 试验药剂

TS-NH-4和TS-225C均为以磺酸盐共聚物为主要成分的低磷水处理剂。TS-NH-4总磷(以磷计，下同)质量分数为1.0%—1.7%，在循环水系统中控制总磷0.4—0.6mg/L；TS-225C总磷质量分数为2.0%—3.0%，在循环水系统中控制总磷1.2—1.8mg/L。

3. 2 静态阻碳酸钙垢试验

试验用水：①天野化工提供的循环水系统补充水(简称北方水，下同)，配水至浓缩倍率为4.0倍，ca浓度为250mg/L，HCO₃⁻浓度为1130mg/L；②海洋石油提供的循环水系统补充水(简称南方水，下同)，配水至浓缩倍率为7.0倍，Ca²⁺浓度为84mg/L，CO₃²⁻浓度为360mg/L。调节pH值等于9.0±0.2。分另0由II入TS—NH—4 40mg/L和TS—225C 60mg/L。在80℃±2℃下恒温10h，测定试验前后水样中Ca²⁺浓度，同时做空白。按(2)式计算出阻碳酸钙垢的效果。试验结果见表3。

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

式中： ε ——碳酸钙阻垢率；

V_0 ——试前水中Ca²⁺浓度，mg/L；

V_0' ——试后空白Ca²⁺浓度，mg/L；

V ——试样中Ca²⁺浓度，mg/L。

表3 静态阻碳酸钙垢试验结果

药剂名称	水样名称	药剂投加量/ (mg·L ⁻¹)	浓缩倍率	阻垢率，%
TS-NH-4	北方水	40	4.0	90.86
TS-225C	南方水	60	7.0	100.00

由表3可知，TS—NH—4和TS—225C均具较好阻垢性能。对于南方水质，当浓缩倍率7.0倍时，Ca²⁺浓度84mg/L，HCO₃⁻浓度360mg/L，TS—225C的阻垢率可达到100%。对于北方的结垢型水质，当浓缩倍率4.0倍时，Ca²⁺浓度250mg/L，HCO₃⁻浓度1130mg/L，TS—NH—4的阻垢率可达90.86%。

3. 3 旋转挂片腐蚀试验

①试验装置为旋转挂片腐蚀仪；②试验用水为天野化工和海洋石油分别提供的循环水系统补充水；③试验温度45℃，时间96h。试片前后失重按(3)式计算腐蚀率。试验结果见表4。

TS-225C	南方水	60	铜材	0.001019
			碳钢	0.008109
			不锈钢	0.0001021
			钢材	0.0001325

由表4可知, TS—NH—4和TS—225C均具良好缓蚀性能。腐蚀率远低于国家标准GB50050-95工业循环冷却水处理设计规范要求: 不锈钢和铜材腐蚀率 $\leq 0.005\text{mm/a}$; 碳钢腐蚀率 $\leq 0.125\text{mm/a}$ 。

3.4 动态模拟试验

试验用水为天野化工循环水系统补充水。进水温度 $(32\text{℃}\pm 0.2\text{℃})$, 加热蒸汽为常压饱和蒸汽温度 $(100\text{℃}\pm 0.3\text{℃})$, 试验管 $\text{D}10\text{mm}\times 1\text{mm}\times 450\text{mm}$, 水流速度 1m/s , 系统贮水量 60L , pH值自然平衡, 浓缩倍率 $3.0\text{—}5.0$ 倍, 试验时间 360h 。试验结果见表5。由表5可见, TS—NH—4具有良好阻垢性能。对于北方结垢型水质, 当浓缩倍率在 $3.0\text{—}5.0$ 倍时, 污垢热阻值为 $0.4877\times 10^{-4}\text{m}^2\cdot\text{k}/\text{W}$ 。远低于国家标准GB50050—95工业循环冷却水处理设计规范的要求: 污垢热阻值 $\leq 3.44\times 10^{-5}\text{m}^2\cdot\text{k}/\text{W}$ 。动态模拟试验反映了有热传递时换热表面的状态, 给循环水处理现场运行提供了可靠的依据。

表 5 动态模拟试验结果

药剂名称	药剂投加量/ $(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	污垢热阻/ $[(\text{m}^2\cdot\text{k})\cdot\text{W}^{-1}]$	材质	腐蚀率/ $(\text{mm}\cdot\text{a}^{-1})$
TS-NH-4	40	0.4877×10^{-4}	碳钢	0.03562
			不锈钢	0.00094
			钢材	0.00099

3.5 极限蒸发浓缩试验

试验用水为海洋石油提供的循环水系统补充水, 60℃ 恒温水浴蒸发, 药剂浓度 60mg/L , 水中控制总磷 $1.2\text{—}1.8\text{mg/L}$ 。

在蒸发过程中, 初期各离子同步浓缩, 以总碱度计浓缩倍数 $K_{\text{碱}}$ 和以 Cl^- 计浓缩倍数 K_{Cl} 同步增长。由于水温的提高, 浓缩倍数的上升, 当溶液中 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 达到过饱和状态时, 会发生下列反应:



此时 $K_{\text{碱}}$ 和 K_{Cl} 不再同步增长。当 $K_{\text{Cl}} - K_{\text{碱}} \geq 0.2$ 时为极限值, 如继续提高浓缩倍数就会产生结垢现象。试验结果见表6。

表 6 蒸发浓缩实验结果

药剂名称	水样名称	K_{Cl}	$K_{\text{碱}}$	$K_{\text{Cl}} - K_{\text{碱}}$	终点时电导率/ $(\mu\text{s}\cdot\text{cm}^{-1})$
TS-225C	南方水	8.67	8.50	0.17	1350

由表6可知, 投加 TS-225C 时, 极限浓缩倍率可达 8.6 倍, 终点时电导率可达 $1350\mu\text{s/cm}$ 。

4 现场应用效果

4.1 在北方水系中的应用圆TS—NH—4水处理剂在天野化工投入使用。循环水系统中控制总磷 $0.4\text{—}0.6\text{mg/L}$, 浓缩倍率 $3.0\text{—}5.0$, 取得良好应用效果, 大修期间揭体换热器无结垢和腐蚀现象。在运行期间中化车间采用挂片法对

腐蚀进行了监测，测得的腐蚀率为0.04~0.08mm/a。这每年可为企业节水56x10⁴t。同时减少排污56x1，不仅节约了淡水资源，且有利于环境保护。

4.2 在南方水系中的应用圈

海洋石油循环水系统自2004年9月开始使用TS-225C水处理剂，药剂切换完成后循环水的浓缩倍数由原来的3倍提高至5倍左右，运行近3个月。至2004年底装置大修时，将部分换热器打开观察，冷水端无腐蚀，热水端有一层很薄的沉积膜，运行情况良好。大修后直接采用新的药剂和相应的控制指标运行至今，挂片腐蚀速率、微生物等各项控制指标均在设计要求范围内，水质稳定。现场监测

挂片的腐蚀速率分析数据(部分)见表7。

表7 海洋石油现场运行腐蚀挂片监测数据

日期	时间/d	挂片腐蚀速率/(mm·a ⁻¹)		
		塔池	给水母管	凉水塔上水
2005-01-24~02-23	30	0.020	0.066	0.004
2005-02-24~03-24	28	0.044	0.099	0.011
2005-03-25~04-24	30	0.011	0.015	0.019
2005-04-26~05-25	29	0.033	0.008	0.004
2005-05-26~06-25	30	0.017	0.014	0.007
平均值		0.025	0.039	0.009

由表7可知，各监测挂片的腐蚀速率平均值均达到原中石化总公司最好级指标(年腐蚀速率最好级：0~0.046mm/a，良好级：0.046~0.093mm/a，合格：0.093~0.116mm/a)，说明TS-225C对系统的腐蚀控制良好。循环水在运行过程中，在提高浓缩倍数的同时减少了系统的补水和排污，有利于节约用水。海洋石油2005年2~7月与2004年同期相比，循环水系统浓缩倍数控制及用水情况计算见表8。

**表8 海洋石油不同时期循环水系统
浓缩倍率及用水节水对比**

月份	2月	3月	4月	5月	6月	7月	
浓缩倍率(均值)	2004年	3.9	3.7	3.4	3.7	3.4	3.2
	2005年	4.65	4.84	4.61	4.33	4.17	4.24
循环水量/(m ³ ·h ⁻¹)	18000	18000	18000	18000	18000	18000	
蒸发量/(m ³ ·h ⁻¹)	313	313	313	313	313	313	
补水量/(m ³ ·h ⁻¹)	2004年	421	429	443	429	443	456
	2005年	399	395	400	407	412	410
	差值	22	34	43	22	31	46
月补水节约量/m ³	15840	24480	30960	15840	22320	33120	

由表8可知，采用TS-225C后，2005年2~7月与2004年同期相比，循环水系统在正常运行中可减少补水142560m³，(也即减少排污142560m³)，在节约水资源方面效果明显，有利于降低生产成本，提高经济效益。运行过程中循环水系统总磷指标降低，减少了排污水中的磷含量，有利于保护环境。

5 结论

现场应用表明，—NH—4和TS-225C水处理剂分别适宜于北方水系和南方水系。在循环水系统中总磷控制指标低，有利于环境保护。并可提高循环水浓缩倍率，节约水资源。该药剂的开发成功综合效益明显，具有极大的推广应用价值。

参考文献:

- 1.周本省. 工业水处理技术. 化学工业出版社. 2002
- 2.张风仙. 全有机低磷水处理剂的研究和应用. 工业水处理2001(10): 34-35
- 3.高开荣. 国产新型水稳剂在循环水系统中的应用. 工业水处理. 2006(7)

【关闭窗口】

Copyright (c) 2004 中国水处理化学品网 All rights reserved. E-mail: fsp214@126.com

联系电话: 0371-63920667 传真: 0371-63942657(8001)设计及技术支持: 简双工作室

版权说明: 本站部分文章来自互联网, 如有侵权, 请与信息处联系



豫ICP备05007743号