

无磷阻垢剂在循环水处理中运用的经济性

马红梅 (国能新疆化工有限公司, 新疆 乌鲁木齐 831400)

摘要: 工业循环水不断浓缩运行, 需要投加阻垢剂, 目前市场上销售的多数为含磷型, 且循环水中污水排放严重, 易造成二次污染, 研制新型无磷型阻垢剂是解决该问题的有效途径。为更好地推动工业循环水利用, 降低污水排放量, 达到资源节约的目的。本文在查阅大量有关文献的基础上, 从抑制机理和开发新型高效无磷抑制剂两个角度, 对目前工业化循环水中的无磷抑制剂进行了研究。期望通过本项目的研究, 为今后新型高效无磷型阻垢剂的研制与开发提供参考。

关键词: 有磷阻垢缓蚀剂; 阻垢缓蚀效果; 磷含量; 经济性

现有的循环水阻垢剂以含磷类为主, 循环水的总磷浓度控制在 3~5mg/L, 远远超过了国家规定的废水总磷含量标准, 因此, 其排放也是有限的。目前, 很多地区都按照废水中总磷的浓度来收费, 采用无磷阻垢剂已成为再生水处理技术的发展方向。与传统的有机磷阻垢剂相比, 无磷阻垢剂的优势在于: ①环境友好, 易于生物降解, 降解产物是无毒的, 不会受到环境标准的限制; ②能增加循环水的浓度, 达到节水的目的。

1. 无磷阻垢剂的研究状况

1.1 天然高分子阻垢剂

自 20 世纪 50 年代以来, 许多天然聚合物被用于工业再生水的阻垢剂。与人工合成的阻垢剂相比, 天然大分子阻垢剂具有更好的可降解性, 符合当前环境保护的要求。但是, 某些天然高分子阻垢材料如胡敏酸、淀粉、木素等, 其阻垢效果并不显著。因此, 从植物中萃取出的各种物质, 例如: 橄榄叶、火龙果汁、一些动植物中的蛋白、微生物等, 都已成为国内外科研工作者关注的热点。本文组前期采用该萃取物对碳酸钙的阻垢效果进行了研究, 结果表明, 当温度为 25~50℃、 Ca^{2+} 质量浓度为 100mg/L 时, 其阻垢率可以达到 99%—100%。将这些萃取液用作阻垢材料具有良好的阻垢性能, 但因其化学成分复杂, 其去除方法和机理仍不清楚。此外, 再生水也有可能含有微生物, 天然高分子材料是否能为微生物提供营养也值得关注。

1.2 人工合成环保阻垢剂

PASP 类阻垢剂是一种聚氨基酸, 在真菌和微生物的作用下, 它的分子内的肽键会被破坏, 在降解的时候, 它不会对环境造成任何的伤害, 所以它的生物可降解性很好, 是一种绿色环保的产品。由于其具有

丰富的羧基、氨基等特性, 其在水中具有良好的分散性和螯合性, 是目前应用最广泛的一类阻垢剂。但 PASP 无法有效抑制 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 的形成。为此, 人们在 PASP 表面引入氨基、羧基、羟基和磺酸等基团, 对其进行修饰, 以提高其阻垢效果。研究发现, 经改性的聚天冬氨酸缓蚀剂对碳酸钙的阻垢效果为 100%, 并对碳酸钙进行了阻垢。结果表明, PASP 与其他缓蚀剂存在较好的协效, 能与其他缓蚀剂复合使用, 显示出良好的阻垢、缓蚀效果。

2. 工业循环冷却水常见危害

2.1 水垢附着

在循环冷却水系统中, 随着水的蒸发和浓缩, 重碳酸盐的含量也随之增大。当其浓度过饱和或通过换热壁面后, 在换热面上发生化学反应, 在换热表面上形成致密的难溶性盐垢, 其热导率小于 1.16W/(m.K), 钢铁材料 45W/(m.K)。如果结垢附着于换热表面, 不仅会导致换热效果的降低, 还会导致换热设备的堵塞, 从而增加系统的阻力, 增加设备的负载, 同时还导致泵、冷却塔的效率降低, 从而导致生产能耗的提高、产量的降低, 加速局部的腐蚀, 严重的还会导致设备的非正常停机。

2.2 设备腐蚀

循环冷却水系统中, 大量设备是金属制造的, 长期使用循环冷却水, 会发生腐蚀穿孔。这是由多种因素造成的, 主要有: 冷却水中溶解氧引起的电化学腐蚀; 有害离子 (Cl^- 和 SO_4^{2-}) 引起的腐蚀; 微生物 (厌氧菌铁细菌) 引起的腐蚀等。

设备的管壁被腐蚀穿孔, 将产生泄漏或工艺介质漏入冷水中, 造成材料的损耗, 对水质造成污染; 如果冷却水渗入过程介质中, 不仅会影响产品的品质, 而且还会给企业带来严重的经济损失。

3. 无磷缓蚀阻垢复配剂在循环水处理中的应用

3.1 无磷缓蚀阻垢复配剂介绍

无 P 型缓蚀剂在使用时，其投加量与有机磷类缓蚀剂相近，但其在循环水中易被降解，且不会产生环境污染，且不存在高磷引起的水体富营养化等问题。无磷缓蚀剂的主要组成和配比见表 1。

表 1 无磷缓蚀阻垢复配剂主要成分及配比

成分	比例	作用
聚羧酸类高分子化合物	15~25	分散
丙烯酸-丙烯酰胺类聚合物	10~18	阻垢
两性类缓蚀剂	6~12	缓蚀
其它添加剂	5-10	助剂

3.2 无磷缓蚀阻垢复配剂现场应用

3.2.1 系统概况

循环水量 8000 立方米 / 小时；具有 2000 立方米的蓄水能力；补给量 140 立方米 / 小时，出口水温 27℃；排放流量 35 立方米 / 小时，入口温度 37℃，设计温差 10℃；实测温度（8~10℃）；该系统的材料是碳钢和不锈钢。

补充水质分析数据见表 2。

表 2 青海某多晶硅厂补充水水质分析数据

分析项目	分析结果
pH	8.06
浊度 /NTU	0.42
电导率 /($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	481
$\rho(\text{IDS})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	430
甲基橙碱度 /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	116.18
总硬度 /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	179
$\rho(\text{Ca}^{2+})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	127.40
$\rho\text{Mg}^{2+})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	77.38
$\rho(\text{Fe}^{3+}+\text{Fe}^{2+})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	0.015
$\rho(\text{Cl})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	12.36

3.2.2 处理方案

本项目拟采用无磷型缓释型阻垢复配剂，以有效地控制体系的侵蚀与结垢，并在此基础上添加一定量的阻垢剂，实现对微生物增殖与污泥黏附的有效控制。以氧化异氰尿酸酯和无氧化异噻唑啉酮作防菌剂。由于该复配剂采用无磷配方，几乎切断了微生物磷的养分来源，因此，使用的频率也大幅下降，从 4 天一次减少到 10 天一次。无磷缓蚀抑制剂的加入方式为：加入量为 80mg/L；药液浓度的控制采用在线荧光消毒法。

3.3 无磷缓蚀阻垢复配剂使用性能评定

采用本发明的无磷缓蚀-阻垢复配剂，对某多晶硅工厂的循环水系统进行了半年的追踪试验，考察了几项主要水质指标及腐蚀速率。以每个月的 15 天作为采样基准，以一个月为试验循环，为期 6 个月。表 3 列出了特定的数据。

通过对上述资料的分析与总结，得出了 3—8 月循环水的运行趋势，如图 1、2 所示。由图 1 和图 2 可知，3—8 月的水质分析结果都在指标区间之内，且水质稳定，无大变动，浓缩倍数保持在 4.00 左右，大大节省了补充排水量。

由图 3 可知，3—8 月份，循环水系统中总铁的质量浓度平均值为 0.03~0.04 mg/L，基本上保持了一个稳定值，补水水质发生了很小的改变。三月份，循环冷却水的侵蚀速率在 0.01 毫米 / 年以上，4 月份之后，循环水的侵蚀速率保持在 0.01 毫米 / 年以下。达到了循环水水质标准规定的 0.075 mm/ 年。最初较大，后来逐渐减小，这是因为在循环水运行的早期，金属基底上的保护膜还没有完全生成，从而增加了腐蚀速率，而随着时间的推移，随着时间的推移，金属基底上会

表 3 无磷缓蚀阻垢复配剂性能评定数据

分析项目	分析结果					
	3 月	4 月	5 月	6 月	7 月	8 月
pH	8.92	8.89	8.94	8.91	8.90	8.90
电导率 /($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	1933	1926	1935	1922	1932	1929
$\rho(\text{IDS})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	1720	1728	1716	1724	1722	1726
甲基橙碱度 /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	465.65	468.83	460.12	470.09	468.24	469.71
$\rho(\text{Ca}^{2+})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	508.31	513.00	504.78	509.60	510.83	510.08
$\rho(\text{Fe}^{3+}+\text{Fe}^{2+})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	0.036	0.031	0.034	0.029	0.030	0.038
$\rho(\text{Cl})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	49.52	54.88	48.85	50.13	49.73	51.24
浓缩倍数	4.04	4.15	3.98	4.03	4.01	4.03
腐蚀率 /($\text{mm} \cdot \text{a}^{-1}$)	0.0132	0.0096	0.0098	0.0086	0.0082	0.0079

生成一层相对完善的保护膜,从而有效地抑制了腐蚀。

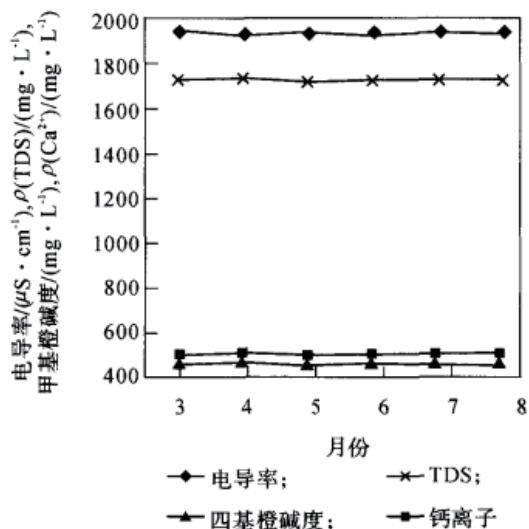


图1 循环水3—8月电导率、TDS、甲基橙碱度和钙离子质量浓度走势

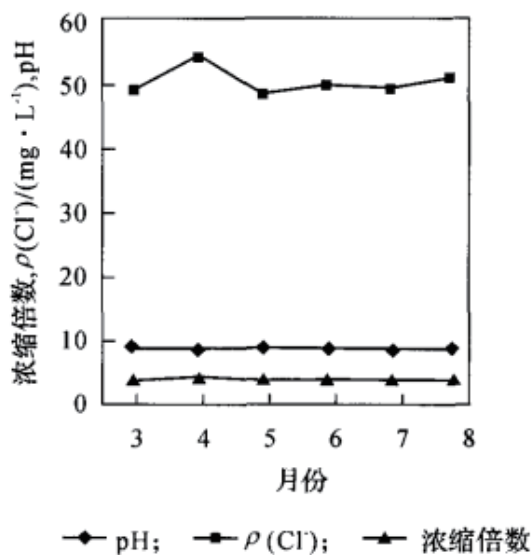


图2 循环水3—8月pH、浓缩倍数和 $\rho(\text{Cl}^-)$ 走势

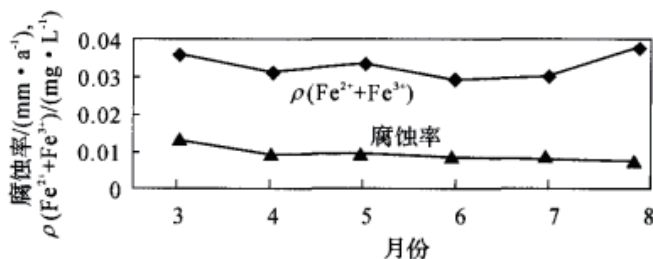


图3 循环水缓蚀性能评定

3.3 无磷阻垢剂在循环水处理中运用的经济性分析

传统的阻垢剂中含有磷元素,而磷元素在排放到水体中后容易引起水体富营养化,从而影响水质。而

无磷阻垢剂则不含有磷元素,对环境友好。此外,由于无磷阻垢剂具有优良的阻垢效果,可以有效减少管道和设备的结垢问题,延长设备的使用寿命,降低设备维护成本,从而降低生产成本。循环水处理系统中的结垢问题会导致设备运行不畅,影响生产效率。而无磷阻垢剂可以有效地防止结垢问题的发生,保持设备的良好运行状态,提高生产效率。同时,无磷阻垢剂还可以减少系统的停机维护时间,提高设备的利用率,进一步提高生产效率。循环水处理系统中的结垢问题会导致水质恶化,影响生产过程和产品质量。而无磷阻垢剂可以有效地防止结垢问题的发生,保持水质清洁,保护水资源。通过使用无磷阻垢剂,可以减少对水资源的消耗,保护环境,实现可持续发展。

4 结论

在高浓度比操作条件下,如何有效地抑制循环水中的结垢、腐蚀及粘黏等问题,是目前工业循环水处理工艺的重要研究内容。本文根据青海多晶硅生产厂家生产的无磷型缓蚀剂,并根据以往的生产实践,对两种类型的缓蚀剂做了对比分析。相对于磷系,无磷系的阻垢系有其明显的优点:

- ①缓解水体富营养化,减少对环境的影响;
- ②可降低循环水系统中的微生物侵蚀及苔藻的生长,降低循环水中杀菌灭藻药剂的使用量,降低因氯消毒造成的二次污染;
- ③避免循环水系统 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 垢的形成,提高冷换设备的传热系数,降低能量消耗;
- ④对钙和碱容忍度高,耐高浓度的 Cl^- 和 SO_4^{2-} 的腐蚀,为循环水在高浓缩倍数条件下运行、减少污水排放提供了技术条件;

⑤研究成果将为研发新型高效阻垢抑制剂和可排出废水再循环利用提供一种新的思路。

参考文献:

- [1] 时倩. 无磷阻垢剂在循环水处理中的推广及应用[J]. 化学工程与装备, 2019(04):3.
- [2] 刘润泉, 姚立忱, 刘伟. 无磷阻垢剂在云南化解循环水系统中的应用[J]. 广东化工, 2014(08):56-57.
- [3] 常礼军, 李俊, 张菊芳. 一种黄河水为循环水补水的无磷阻垢剂制备用配比装置: 中国, 202122654052[P]. 2021-12-26.
- [4] 钟奇军, 周卫华, 陈谦, 等. 一种循环水无磷阻垢剂及其制备方法: 中国, CN202011405705.3[P]. 2020-11-04.