

矿井水用于电厂循环冷却的 阻垢剂优选研究

汪文, 崔建国*, 张峰, 李红艳

(太原理工大学环境科学与工程学院, 山西太原 030024)

摘要:针对火力发电循环冷却水系统以矿井水为补充水引起的结垢问题,进行了阻垢剂优选实验。以挂片沉积法模拟循环冷却水系统换热表面的结垢过程,采用重量法对所得的结垢产物进行分析,优选出一种适用于特定矿井水水质的阻垢剂。结果表明,乙二胺四甲叉磷酸钠(EDTMPS)为优选阻垢剂,阻垢率最高能达到 91.91%;同时发现,针对特定矿井水水质,添加单一碳酸钙垢型阻垢剂的效果欠佳,只有同时对碳酸钙和硫酸钙有阻垢效果的阻垢剂才能满足使用要求。

关键词: 矿井水; 循环冷却水; 结垢; 阻垢剂

中图分类号: TQ085.4

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)S2-0205-03

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.S2.040

Optimization of scale inhibitor for mine water used in circulating cooling system of power plant

WANG Wen, CUI Jian-guo*, ZHANG Feng, LI Hong-yan

(College of Environmental Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Aiming at the scaling problem caused by the use of mine water as supplementary water in the circulating cooling water system of thermal power generation, the optimization experiment of scale inhibitor is carried out. The scaling process on the heat exchange surface of the circulating cooling water system is simulated by means of the coupon deposition method, and the obtained scaling products are analyzed by the gravimetric method. A scale inhibitor suitable for specific mine water quality is found through optimization. Experimental results show that sodium ethylenediamine tetramethylene phosphate (EDTMPS) is the optimal scale inhibitor for mine water, which can achieve a scaling rate of 85%. It is also found that as for specific mine water quality, the effect of adding a single scale inhibitor on calcium carbonate is not good. Only the scale inhibitor with scale inhibition effect on both calcium carbonate and calcium sulfate can meet the use requirements.

Key words: mine water; circulating cooling water; scaling; scale inhibitor

理论上燃煤电厂的循环冷却水系统是火电厂耗水量最大的系统,一般占工业用水量的 60%~75%^[1-2]。在煤矿发达地区,采用矿井水用于火电厂的循环冷却水是实现节水的重要途径^[3-5]。但矿井水水质复杂,其中溶解性总固体,尤其是致垢离子钙离子、镁离子、硫酸根离子以及碳酸根离子含量较高。在循环冷却水系统运行时这些致垢离子极易结合形成各种垢体沉积于换热设备表面,降低换热效率、增加运行成本。目前,大多数电厂通过添加阻垢剂解决这一问题,但是面对矿井水的独特水质,阻垢剂的合理选用是矿井水顺利回用的重要保障^[6-16]。

基于此,本文通过模拟 4 种常见阻垢剂处理循环冷却水系统中的矿井水结垢实验,优选出一种适用于特定矿井水的阻垢剂,为进一步提高矿井水回

用于循环冷却系统的应用提供保障^[17-23]。

1 材料与方 法

1.1 主要实验设备及药剂

六联数显控温磁力搅拌器 HJ-6A,常州普天仪器制造有限公司;FA2004 型电子分析天平,上海舜宇恒平科学仪器有限公司;超声波清洗机 SB-5200DT,宁波新芝生物科技股份有限公司;真空干燥器;挂片为 304 不锈钢试片。

无水氯化钙、六水氯化镁、碳酸氢钠、无水硫酸钠、氢氧化钠、盐酸溶液、丙酮溶液等。

1.2 实验用水及阻垢剂的选用

参照山西某地煤矿矿井水资料,以钙离子浓度 300 mg/L、镁离子浓度 240 mg/L、硫酸根离子浓度

收稿日期:2022-04-21;修回日期:2022-07-02

基金项目:山西省自然科学基金资助项目(201701D121126)

作者简介:汪文(1996-),男,硕士生,研究方向为环境水化学及污染防治,winstonww@126.com;崔建国(1965-),男,博士,教授,研究方向为环境污染控制与修复,通讯联系人,afh2005@163.com。

1 000 mg/L、碳酸氢根离子浓度 1 000 mg/L 作为模拟实验用水的水质。

选择了针对碳酸钙垢的阻垢剂氨基三亚甲基叉磷酸(ATMP),针对多样水垢的阻垢剂聚天冬氨酸(PASP)、聚丙烯酸钠(PAAS),以及针对硫酸钙垢效果优异且对其他水垢也有一定阻垢效果的乙二胺四甲叉磷酸钠(EDTMPs)。

1.3 实验条件

电厂的循环冷却水经过换热器表面时局部温度可能达到 80~100℃,基于温度对结垢的影响和国家标准方法(GB/T 16632—2008)中的温度条件,在分析时设置温度为 80℃;模拟电厂循环水流速度设置搅拌速度为 100~300 r/min;全程处于恒温加热装置中 10 h;循环冷却水水质 pH 要求为 6~9,设置 pH 为 8。

1.4 实验步骤

将 304 不锈钢试片用砂纸抛光,置于丙酮中进行超声波清洗后置于真空干燥器中干燥,备用。按 1.2 节实验用水水质配制矿井水模拟溶液。

选取 3 个 500 mL 烧杯,将溶液各移取 500 mL 置于不同烧杯中,再选取 304 不锈钢试片 3 片,称取其质量分别为 m_1 、 m_2 、 m_3 (mg),使试片悬置于不同烧杯溶液内部;将设备置于六联数显控温磁力搅拌器上,同时在烧杯上方设置自动补水装置,保持溶液体积为 500 mL,运行 10 h 后将试片取下置于真空干燥器中室温干燥,最后称取其质量分别为 m_4 、 m_5 、 m_6 (mg)。结垢量 m_0 (mg) 即试片增重的平均值,用式(1)计算:

$$m_0 = (m_1 + m_2 + m_3 - m_4 - m_5 - m_6) / 3 \quad (1)$$

阻垢率用式(2)计算:

$$P = [(M - N) / M] \times 100\% \quad (2)$$

式中: P 为阻垢率,%; M 为不添加阻垢剂时试片上的结垢量,mg; N 为添加阻垢剂后试片上的结垢量,mg。

1.5 主要离子测定方法

钙、镁离子采用 EDTA 滴定法测定,硫酸根离子通过铬酸钡分光光度法(冷法)测定,碳酸氢根离子通过滴定法测定。

2 结果与分析

2.1 ATMP 投加量对阻垢性能的影响

控制 ATMP 投加量为 1、2、3、4、5 mg/L,反应温度为 80℃,pH 为 8,以 200 r/min 的速度搅拌 10 h,阻垢率结果见图 1。

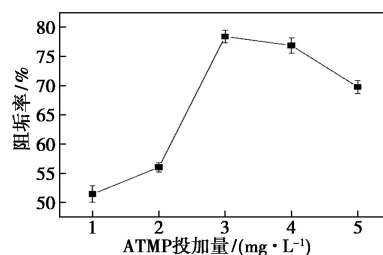


图 1 ATMP 投加量对阻垢性能的影响

当 ATMP 的投加量为 1 mg/L,阻垢率最低值为 51.43%,当 ATMP 的投加量为 3 mg/L,阻垢率峰值仅能达到 78.40%,不到 80%,明显不符合阻垢要求。这是由于 ATMP 的阻垢对象主要是碳酸钙垢,对硫酸钙垢的阻垢效率不佳,面对碳酸盐、硫酸盐含量都很高的矿井水模拟水样,ATMP 无法全面有效地进行阻垢。另一方面,当过量投加 ATMP 时反而会促进垢的形成,导致阻垢性能不佳,ATMP 这一特性不利于火电厂的日常阻垢工作。综上所述,阻垢剂 ATMP 无法满足矿井水在循环冷却系统中的阻垢需求。

2.2 PASP 投加量对阻垢性能的影响

控制 PASP 投加量为 2、4、6、8、10 mg/L,反应温度为 80℃,pH 为 8,以 200 r/min 的速度搅拌 10 h,阻垢率结果见图 2。

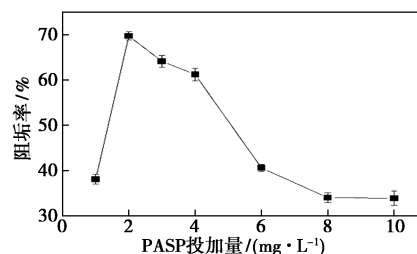


图 2 PASP 投加量对阻垢性能的影响

当 PASP 的投加量为 10 mg/L,阻垢率有最低值 33.9%,当 PASP 的投加量为 2 mg/L 时,PASP 的阻垢率有最高值 69.7%。当 PASP 投加量超过 2 mg/L 阻垢率极速下降,到达 8 mg/L 时趋于平缓,可见在日常投加量范围内,PASP 的投加量不是越多越好。结合螯合分散作用、阻垢剂的“再生-自解脱膜假说”对该现象进行分析,当 PASP 浓度较低的时候,PASP 会先与构晶离子、小晶粒螯合在一起,仅需较少晶核即可形成垢层,在一定转速、高温且温度变化不大的条件下,通过多种作用相结合,反而利于在模拟水样中形成垢体,不断沉积在 304 不锈钢片上^[24];继续增大 PASP 的投加量,分散作用会明显增强,沉积在 304 不锈钢片上的由阻垢剂形成的膜

也会脱离表面分散在溶液中,最终可以达到理想的阻垢效果,但是阻垢剂 PASP 的投加量会因此明显增大,可能要达到 30 mg/L 才能满足一定的阻垢率要求,火电厂成本因此增高,经济效益降低。故不采用 PASP 作为该工况条件下的阻垢剂。

2.3 PAAS 投加量对阻垢性能的影响

控制 PAAS 投加量为 2、4、6、8、10 mg/L,反应温度为 80℃,pH 为 8,以 200 r/min 的速度搅拌 10 h,阻垢率结果见图 3。

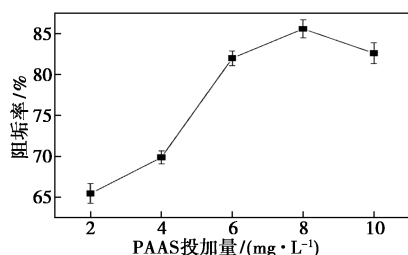


图3 PAAS 投加量对阻垢性能的影响

当 PAAS 的投加量为 2 mg/L,阻垢率有最低值 65.46%,随着 PAAS 投加量增多,阻垢率也不断提高,当 PAAS 的投加量到达 8 mg/L,阻垢率有峰值 85.57%,之后便趋于平缓。PAAS 能达到 80% 以上的阻垢率,得益于其在碱性、中浓缩倍数条件下运行时能够与钙、镁等金属离子形成稳定的化合物,同时也能分散碳酸钙、硫酸钙等盐类的微晶到水中而不会发生沉淀,对于硫酸钙、碳酸钙都有着良好的阻垢效率是它能应对矿井水回用于循环冷却系统中结垢的重要原因。因此,PAAS 可以作为一种辅助阻垢剂应用于实际工程。

2.4 EDTMPS 投加量对阻垢性能的影响

控制 EDTMPS 投加量为 2、4、6、8、10 mg/L,反应温度为 80℃,pH 为 8,以 200 r/min 的速度搅拌 10 h,阻垢率结果见图 4。

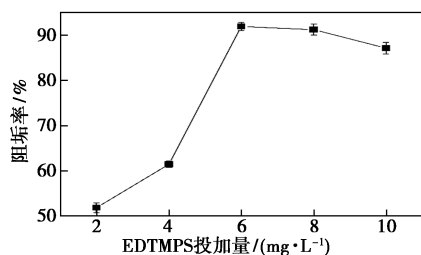


图4 EDTMPS 投加量对阻垢性能的影响

当 EDTMPS 的投加量为 2 mg/L,阻垢率最低值为 54.86%,当 EDTMPS 的投加量为 6 mg/L,阻垢率最高值为 91.91%。由此可见,EDTMPS 在模拟工况中处理该类水样时有着良好的阻垢性能。EDTMPS

的耐温性、化学稳定性都非常优异,可以在 200℃ 环境中保持良好的阻垢效果,另外由于其本身的 pH 偏高,因此可以适应循环冷却水系统中严苛的反应条件。EDTMPS 对各类水垢都有着很好的阻垢效果,特别是针对硫酸钙垢,非常契合高硫酸根离子、高碳酸根离子的矿井水水质。同时由于 EDTMPS 仅需要 6 mg/L 的投加量去除率就能达到峰值,经济效益优秀。因此可以采用 EDTMPS 作为火电厂中矿井水回用于循环冷却系统的主要阻垢剂。

3 结论

(1) 矿井水水质组分中硫酸根离子含量较大,只添加单一的碳酸型阻垢剂阻垢效果不理想,需要针对性地添加硫酸型阻垢剂阻止硫酸钙垢的产生。

(2) 综合考虑经济效益和阻垢效率,通过模拟单因素实验发现 EDTMPS、PAAS 在日常投加量的范围内阻垢效率能够达到 85% 以上。

(3) EDTMPS 是优选的阻垢剂,它在投加量为 6 mg/L 时处理模拟水样阻垢率可以达到 91.91%。

参考文献

- [1] Liu Z, Li N, Yan M, *et al.* The research progress of water treatment technology on recirculated cooling water [C]. 2020 6th International Conference on Energy Materials and Environment Engineering, 2020.
- [2] Ma J, Li C, Liu F, *et al.* Optimization of circulating cooling water networks considering the constraint of return water temperature [J]. J Clean Prod, 2018, 199: 916-922.
- [3] Ma S, Ma L, Liu C, *et al.* Technical analysis of increasing the concentration ratio and sewage reuse of circulating cooling water in power plants [J]. Desalin Water Treat, 2020, 189: 74-88.
- [4] Wang L, Fu Y Z, Zhu J Y. Research and practice of comprehensive utilization technology of mine water based on green mining [C]. 2021 5th International Conference on Advances in Energy, Environment and Chemical Science (Aeecs 2021), 2021.
- [5] Wang X F, Gao Y H, Jiang X J, *et al.* Analysis on the characteristics of water pollution caused by underground mining and research progress of treatment technology [J]. Advances in Civil Engineering, 2021, 2021 (Pt. 14): 9984147.1-9984147.14.
- [6] Li X, Chen Z, Li Y, *et al.* Design strategy of water circulation system above and below ground in western mining area [C]. 5th International Conference on Advances in Energy, Environment and Chemical Engineering, 2019.
- [7] Ali M, Ul-Hamid A, Alhems L M, *et al.* Review of common failures in heat exchangers-Part I: Mechanical and elevated temperature failures [J]. Eng Fail Anal, 2020, DOI: 10.1016/j.engfailanal.2020.104396.

(下转第 212 页)

复合膜进行 3 次解吸后,其对溶液中 Cu^{2+} 的去除率仍为 91.2%,由此可证明该复合膜是一种可重复利用且高效的吸附剂。

参考文献

- [1] 郭成,高翔鹏,李明阳,等.海藻酸钠基吸附材料去除水中重金属离子的研究进展[J].过程工程学报,2021,21(1):3-17.
- [2] Serife T, Robert C, Mike F, *et al.* Bioaccessibility of Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Se and Zn from nutritional supplements by the unified BARGE method[J]. Food Chemistry, 2014, 150: 321-327.
- [3] Yi X F, Sun F L, Han Z H, *et al.* Graphene oxide encapsulated polyvinyl alcohol/sodium alginate hydrogel microspheres for Cu(II) and U(VI) removal[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2018, 158: 309-318.
- [4] 滕洪辉,彭雪,高彬,等.碳材料吸附去除水体中镉离子研究进展[J].水处理技术,2018,44(4):11-16.
- [5] 杨凯钧.紫茎泽兰(*Eupatorium coelestinum* L.)对废水中 Cd^{2+} 的吸附特性研究[D].雅安:四川农业大学,2015.
- [6] 郭成,高翔鹏,李明阳,等.海藻酸钠基吸附材料去除水中重金属离子的研究进展[J].过程工程学报,2021,21(1):3-17.
- [7] 柴雍,王鸿儒,姚一军,等.海藻酸钠改性材料的研究进展[J].现代化工,2018,38(7):57-63.
- [8] 王婷,王玲,何娉婷,等.海藻酸钠-聚乙烯醇-聚乙二醇复合膜的制备及其对 Cu^{2+} 的吸附[J].化工环保,2014,34(1):76-80.
- [9] 孙朝辉,刘珊,樊升光,等.海藻酸钠负载聚乙烯亚胺功能球对 Cu^{2+} 吸附研究[J].应用化工,2018,47(5):849-854.
- [10] Dewangan T, Tiwari A, Bajpai A K. Removal of chromium(VI) ions by adsorption onto binary biopolymeric beads of sodium alginate and carboxymethyl cellulose[J]. Journal of Dispersion Science and Technology, 2011, 32(8): 1075-1082.
- [11] Benettayeb A, Guibal E, Morli A. Chemical modification of alginate for enhanced sorption of Cd(II), Cu(II) and Pb(II)[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 316: 704-714.
- [12] 白玉琦,安燕,胡鸣鸣,等.MGO/SA 制备及其对含 Cr(VI) 污水吸附处理研究[J].应用化工,2020,49(8):1-10.
- [13] 陈宏,刘旭,李亚,等.应用海藻酸钠脱除重金属研究进展[J].化学通报,2017,(3):241-245.
- [14] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法编委会》.水和废水监测分析方法(第四版)[M].北京:中国环境科学出版社,2002.
- [15] Wang L L, Li H, Yu D, *et al.* Hyperbranched polyamide functionalized sodium alginate microsphere as a novel adsorbent for the removal of antimony(III) in wastewater[J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2019, 26(26): 27372-27384.
- [16] Jiao C L, Xiong J Q, Tao J, *et al.* Sodium alginate/graphene oxide aerogel with enhanced strength-toughness and its heavy metal adsorption study[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2016, 83: 133-141.
- [17] 俞洁,郑继东,陆泉芳,等.壳聚糖/聚乙二醇/丙烯酸吸附剂对 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 和 Ni^{2+} 的吸附选择性和重复利用性[J].环境科学学报,2017,37(3):1003-1012.
- [18] 姚温浩,于飞,马杰.海藻酸盐复合凝胶吸附材料的合成及其在水处理中的应用[J].化学进展,2018,30(11):132-143.
- [19] 吴昊旻,杜建科,林婷婷.PEGDA/SA 复合水凝胶的制备及性能研究[J].功能材料,2018,49(8):8086-8096. ■
- [16] Lv Y, Liu M, Xu Y. Corrosion and fouling behaviors on modified stainless steel surfaces in simulated oilfield geothermal water[J]. Prot Met Phys Chem, 2018, 54(3): 526-535.
- [17] 柳鑫华,张怀芳,刘越,等.阻垢剂阻垢性能及阻垢机理的研究进展[J].材料保护,2021,54(8):150-157.
- [18] 任大军,庄梦娟,张淑琴,等.绿色阻垢剂研究进展[J].工业水处理,2021,41(12):41-45.
- [19] 尹召龙,张庚,刘潘勤,等. β -PASP 阻垢剂的合成及阻垢缓蚀性能[J].精细化工,2019,36(11):2279-2285.
- [20] 张晓瑞,蒋彩云,张政,等.阻垢剂的研究进展[J].应用化工,2019,48(12):2998-3002.
- [21] Dronov D M, Gontovoy A V, Sarkisyan E N, *et al.* Experience of using the Nalco 1392 scale inhibitor in the circulating water supply system of the Novovoronezh NPP[J]. Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii Yadernaya Energetika, 2021, (1): 41-48.
- [22] Guo X, Joy J S C, Cheng Y, *et al.* Scale inhibitors for industrial circulating water systems: A review[J]. J Water Chem Technol, 2021, 43(6): 517-525.
- [23] Liu X, Geng M, Zhou S. Study on the scale and corrosion inhibitor of urban reclaimed water reused in circulating cooling water of power plant[J]. Iop C Ser Earth Env, 2019, 227(5): 52061.
- [24] 覃海华,李彩亭,刘海,等.PASP、PAA 与 PBTCA 阻垢性能的对比如实验研究[J].中国环境科学,2010,30(11):1466-1472. ■

(上接第 207 页)

- [8] Singh D K, Villamayor A, Shetty H. Advance chemical cleaning methodology for plate heat exchanger scaling and fouling removal in place[C]. 3rd International Conference on Advancements in Aero-mechanical Materials for Manufacturing: Icaamm-2020, 2021.
- [9] 肖艳,曹顺安,陈东.低溶速阻垢剂的合成及循环冷却水阻垢性能[J].应用化工,2020,49(2):263-266.
- [10] 李利华,崔勇,蒋玉明,等.反渗透膜阻垢剂投加量优化及其阻垢性能评价[J].膜科学与技术,2021,41(3):135-141.
- [11] 王洋洋,刘庆旺,范振忠,等.油田常用阻垢剂的研究进展[J].石油化工,2021,50(11):1222-1228.
- [12] 王玉江,方洪波,姚明修.碳酸钙阻垢剂研究进展及阻垢作用机理[J].应用化工,2021,50(12):3430-3435.
- [13] Cheung H, Shan K, Wang S. A fault-tolerant control method of balancing valves for condenser fouling in water-cooled chillers[J]. Energy Procedia, 2017, 142: 1793-1798.
- [14] Li W. Oscillatory fouling in condensers in cooling tower systems[J]. Journal of Thermal Science and Engineering Applications, 2020, 12(2): 1-7.
- [15] Abeywickrama J, Grimmer M, Hoth N, *et al.* Geochemical characterization of fouling on mine water driven plate heat exchangers in Saxon mining region, Germany[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2021, 176: 121486.