

# 循环冷却水无磷阻垢缓蚀剂的研究

闫旭涛<sup>1,2</sup>

(1. 陕西省工业水处理工程技术研究中心, 陕西 西安 710054;  
2. 陕西省石油化工研究设计院, 陕西 西安 710054)

**摘要:**以聚环氧琥珀酸、磺酸基共聚物、缓蚀助剂为原料,研制出一种循环冷却水无磷阻垢缓蚀剂,通过静态阻垢试验、旋转挂片腐蚀试验和动态模拟试验,对无磷阻垢缓蚀剂的阻垢性能和缓蚀性能进行了测试。结果表明,在循环冷却水系统中,无磷阻垢缓蚀剂质量浓度为60 mg/L,此时的阻垢率>95%,腐蚀速率为0.029 0 mm/a,无磷阻垢缓蚀剂的阻垢缓蚀性能优良,可替代循环冷却水系统中应用的磷系水处理剂。

**关键词:**循环冷却水;阻垢缓蚀剂;无磷

**中图分类号:**TQ085

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2015)06-0121-03

## Non-phosphorus scale and corrosion inhibitor for circulating cooling water

YAN Xu-tao<sup>1,2</sup>

(1. Shaanxi Research Center of Industrial Water Treatment Engineering and Technology, Xi'an 710054, China;  
2. Shaanxi Research Design Institute of Petroleum and Chemical Industry, Xi'an 710054, China)

**Abstract:** A non-phosphorus scale and corrosion inhibitor is developed for the circulating cooling water by using polyepoxysuccinic acid, sulfonic acid copolymer and corrosion inhibitor additives as raw materials. The scale and corrosion inhibition performance are evaluated by the static scale inhibition test, the rotary coupon corrosion test and the dynamic simulation test. The result indicates that the scale inhibition rate is over 95% and the corrosion inhibition rate is 0.029 0 mm/a when the optimum mass concentration of the non-phosphorus scale and corrosion inhibitor is 60 mg/L in circulating cooling water system. The non-phosphorus scale and corrosion inhibitor has the advantages of excellent scale and corrosion inhibition performance, which can be used to replace phosphorus water treatment agent in circulating cooling water system.

**Key words:** circulating cooling water; scale and corrosion inhibitor; non-phosphorus

在工业用水中,冷却水用量超过了工业用水量的一半,节约冷却水已成为工业节水的重点,节约冷却水主要是通过提高工业循环冷却水系统运行的浓缩倍数,增加水的重复利用率,减少污水排放量来实现<sup>[1]</sup>。随着浓缩倍数的提高,水质的腐蚀和结垢趋势不断增大,通常采用投加阻垢缓蚀剂抑制水在不断浓缩过程中水垢的生成,延缓金属的腐蚀。有机膦酸盐具有用量少、成本低和阻垢、缓蚀性能好等特点,能够有效地解决循环冷却水系统的结垢和腐蚀问题,目前工业循环冷却水系统中大多使用的是以有机膦酸盐为主要成分的磷系药剂<sup>[2]</sup>,但磷系药剂又是水中细菌和藻类的营养成分,含磷系药剂的循环冷却水的排放易引起周围水体的富营养化,造成生态环境的破坏,因此,磷系配方水处理剂越来越受到限制。开发绿色环保型、高效和多功能药剂成为阻垢缓蚀剂的发展趋势<sup>[3-5]</sup>。

陕北延长石油集团某能源化工企业的循环水冷却处理所用阻垢缓蚀剂为磷系药剂,为了解决循环冷却水系统菌藻滋生频发造成凉水塔堵塞的问题及环保的需要,以无磷、无氮且可生物降解的聚环氧琥

珀酸为主要成分,通过复配研制出一种绿色、高效的循环冷却水无磷阻垢缓蚀剂,并采用静态阻垢和动态腐蚀试验对其阻垢和缓蚀性能进行了研究。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

聚环氧琥珀酸、磺酸基共聚物、缓蚀助剂、阻垢缓蚀 W(现场用含磷药剂)均为工业品。RCC 系列旋转挂片腐蚀试验仪;电子分析天平;Q235 钢标准试片(50 mm × 25 mm × 2 mm);DRDT 型水垢测定仪。

### 1.2 试验介质

陕北延长石油集团某能源化工企业循环冷却水补充水水质数据如表 1 所示。

表 1 补充水水质数据

项目	$\rho(\text{Ca}^{2+})$ (mg·L <sup>-1</sup> )	$\rho(\text{Mg}^{2+})$ (mg·L <sup>-1</sup> )	总碱度 (mg·L <sup>-1</sup> )	$\rho(\text{Cl}^-)$ (mg·L <sup>-1</sup> )	$\rho(\text{总铁})$ (mg·L <sup>-1</sup> )	电导率 ( $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	pH
数据	78.6	31.2	136.5	84.9	0.16	658	7.65

注:Ca<sup>2+</sup>和Mg<sup>2+</sup>以离子计,总碱度以CaCO<sub>3</sub>计。

现场循环冷却水系统运行的浓缩倍数控制在 3.0, 试验中采用离子配水的方法, 配制成与现场循环水浓缩倍数为 3.0 相当的水质作为试验用水, 水质数据如表 2 所示。

表 2 配水水质数据

项目	$\rho(\text{Ca}^{2+})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$\rho(\text{Mg}^{2+})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	总碱度/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	$\rho(\text{Cl}^{-})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	pH
数据	259.2	89.5	317.9	296.7	8.76

注:  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  以离子计, 总碱度以  $\text{CaCO}_3$  计。

由表 1 可以看出, 补充水为高钙、中碱度型水质, 且水中存在有  $\text{Cl}^{-}$  等腐蚀性离子。随着浓缩倍数的提高, 钙离子质量浓度增大, pH 升高, 碱度增大, 循环水结垢倾向的增加将大于腐蚀趋势的增加。因此在循环冷却水的运行条件下, 无磷阻垢缓蚀剂配方的选择重点考虑其阻垢性能, 兼顾缓蚀性能。

### 1.3 阻垢缓蚀剂的制备

将作为缓蚀成分的缓蚀助剂加入到去离子水中, 完全溶解后, 依次按照特定比例加入阻垢成分聚环氧琥珀酸和磺酸基共聚物, 混合均匀后, 即得到循环冷却水无磷阻垢缓蚀剂。

### 1.4 性能测试方法

#### 1.4.1 阻垢性能测定

参照 GB/T 16632—2008《水处理剂阻垢性能的测定 碳酸钙沉积法》进行。原理是对加有阻垢剂实验水样和未加阻垢剂实验水样进行加热, 通过测定实验水样中  $\text{Ca}^{2+}$  质量分数的变化计算阻垢率。试验温度为  $(70.0 \pm 1.0)^\circ\text{C}$ , 试验周期为 18 h。

阻垢缓蚀剂对  $\text{CaCO}_3$  阻垢率的计算式如下:

$$E = [(m_2 - m_1)/(m_0 - m_1)] \times 100 \quad (1)$$

式中:  $E$  为阻垢率, %;  $m_2$  为加入阻垢缓蚀剂的实验水样试验后消耗 EDTA 的体积, mL;  $m_1$  为未加阻垢缓蚀剂试验后实验水样消耗 EDTA 的体积, mL;  $m_0$  为未加阻垢缓蚀剂试验前实验水样消耗 EDTA 的体积, mL。

#### 1.4.2 缓蚀性能测定

参照 GB/T 18175—2000《水处理剂缓蚀性能的测定 旋转挂片法》, 利用 RCC 系列旋转挂片腐蚀试验仪进行测定, 挂片材质为 Q235 钢, 试验温度为  $(45.0 \pm 1.0)^\circ\text{C}$ , 转速为 100 r/min, 试验周期为 72 h。

腐蚀速率计算式为:

$$X = [87\ 600 \times (m - m_0)] / (S \cdot t \cdot \rho) \quad (2)$$

式中:  $X$  为试片的均匀腐蚀速率, mm/a;  $m$  为试验前

试片的质量, g;  $m_0$  为试验后试片的质量, g;  $S$  为试片的表面积,  $\text{cm}^2$ ;  $\rho$  为试片的密度,  $\text{g}/\text{cm}^3$ ;  $t$  为试验时间, h。

#### 1.4.3 动态模拟试验

采用 DRDT 型水垢测定仪, 在动态循环条件下, 循环冷却水以一定的流速通过换热器, 被加热的水由于水的蒸发不断得到浓缩, 通过测定循环水中  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^{-}$  的质量浓度变化, 评价阻垢缓蚀剂在不同浓缩倍数下的阻垢效果。

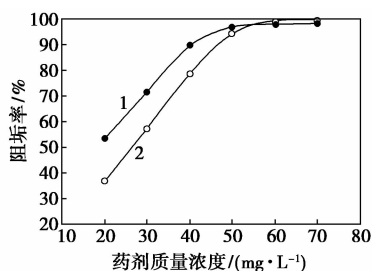
浓缩倍数  $N$  的计算式为:

$$N = \text{Cl}_{\text{循环水}}^{-} / \text{Cl}_{\text{补充水}}^{-} \quad (3)$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 静态阻垢试验结果

在表 2 所示的浓缩实验用水中加入阻垢缓蚀剂, 为了比较, 药剂选择无磷阻垢缓蚀剂和阻垢缓蚀剂 W, 按照 1.4.1 所述的方法测定药剂在相同条件下不同质量浓度时的阻垢率, 试验结果如图 1 所示。



1—阻垢缓蚀剂 W; 2—无磷阻垢缓蚀剂

图 1 质量浓度与阻垢率的关系

由图 1 可以看出, 在表 1 的水质条件下, 2 种药剂的阻垢率随着质量浓度的增加均先呈现显著的上升趋势, 到达最佳质量浓度后, 阻垢率随着质量浓度的增加增幅趋缓。阻垢缓蚀剂 W 的最佳质量浓度为 50 mg/L 时, 阻垢率为 97.5%, 复合无磷阻垢缓蚀剂的最佳质量浓度为 60 mg/L, 阻垢率为 99.2%; 阻垢缓蚀剂 W 较复合无磷阻垢缓蚀剂的最佳质量浓度稍微低些, 但复合无磷阻垢缓蚀剂在最佳质量浓度时对应的阻垢率比阻垢缓蚀剂 W 要高。因此在投加质量浓度为 60 mg/L 时, 复合无磷阻垢缓蚀剂比阻垢缓蚀剂 W 的阻垢性能更好。

### 2.2 旋转挂片缓蚀试验结果

以表 2 所示的水质为试验介质, 按照 1.4.2 所述的方法, 对无磷阻垢缓蚀剂与阻垢缓蚀剂 W 在不同质量浓度时的缓蚀性能进行了对比测定, 结果如表 3 所示。

表3 2种阻垢缓蚀剂的缓蚀性能对比

质量浓度/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	腐蚀速率/( $\text{mm}\cdot\text{a}^{-1}$ )	
	无磷阻垢缓蚀剂	阻垢缓蚀剂 W
20	0.1260	0.1030
30	0.0853	0.0679
40	0.0525	0.0502
50	0.0317	0.0322
60	0.0290	0.0277

由表3可知,随着投加量的增加,腐蚀速率不断下降,说明绿色无磷高效缓蚀阻垢剂可有效地抑制腐蚀介质对 Q235 钢的腐蚀,这是由于无磷高效缓蚀阻垢剂能够在金属表面形成一层保护膜,阻碍介质与金属的接触,从而抑制了介质对金属的腐蚀。在浓度为 40  $\text{mg}/\text{L}$  时,腐蚀速率为 0.052 5  $\text{mm}/\text{a}$ ,与目前现场使用的阻垢缓蚀剂 W 磷系复合配方相当,小于 GB 50050—2007《工业循环冷却水处理设计规范》中规定的腐蚀速率小于 0.075  $\text{mm}/\text{a}$  的要求,这说明绿色无磷阻垢缓蚀剂具有良好的缓蚀性能。综合考虑药剂的阻垢性能和缓蚀性能,选择无磷阻垢缓蚀剂最佳的质量浓度为 60  $\text{mg}/\text{L}$ ,阻垢率为 99.2%,腐蚀速率为 0.029 0  $\text{mm}/\text{a}$ 。

### 2.3 动态模拟试验结果

采用 DRDT 型水垢测定仪对阻垢缓蚀剂的阻垢性能进行评定,以表1所示的水质为试验用水,实验温度为  $(40.0 \pm 1.0)^\circ\text{C}$ ,温度差为  $5.0^\circ\text{C}$ ,循环水流量为 100  $\text{L}/\text{h}$ ,通过加酸控制循环水的 pH 为 8.5 ~ 9.2,药剂为无磷阻垢缓蚀剂和阻垢缓蚀剂 W,质量浓度为 20  $\text{mg}/\text{L}$  (以补充水量计),按照 1.4.3 所述的方法投加无磷阻垢缓蚀剂,试验结果如图2所示,投加阻垢缓蚀剂 W 的试验结果如图3所示。

由图2可知,采用无磷阻垢缓蚀剂稳定水质,投加的质量浓度为 20  $\text{mg}/\text{L}$ ,随着浓缩倍数的上升,钙离子的质量浓度也同步升高,且基本呈线性关系。

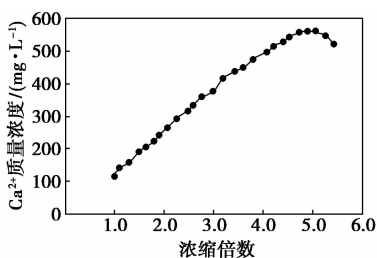


图2 投加无磷阻垢缓蚀剂时  $\text{Ca}^{2+}$  质量浓度与浓缩倍数的关系

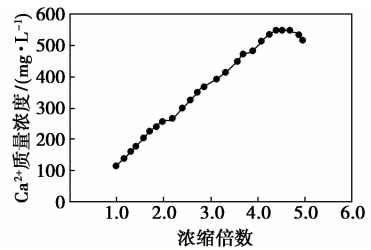


图3 投加阻垢缓蚀剂 W 时  $\text{Ca}^{2+}$  质量浓度与浓缩倍数的关系

这是由于阻垢缓蚀剂能很好地络合、分散水中的钙离子,钙离子处于稳定状态,浓缩倍数上升至 5.0 时,此时系统中的钙离子处于饱和状态,继续提高浓缩倍数,钙离子质量浓度就会降低,系统已经出现钙垢的沉积,这说明在浓缩倍数不超过 5.0 的情况下,系统都能够平稳运行。

由图3可知,采用阻垢缓蚀剂 W 稳定水质,投加的质量浓度为 20  $\text{mg}/\text{L}$ ,浓缩倍数可以上升至 4.5,系统都能够平稳运行。

因此,无磷绿色阻垢缓蚀剂比阻垢缓蚀剂 W 具有更优良的阻垢性能,完全能够满足现场循环冷却水系统浓缩倍数控制在 3.0 左右运行的需要,能够很好地控制系统的结垢和腐蚀。

### 3 结论

(1) 以可生物降解的聚环氧琥珀酸为主要试剂,磺酸基共聚物和缓蚀助剂为组成成分,无磷阻垢缓蚀剂是一种高效的、环境友好的绿色水处理剂。

(2) 无磷阻垢缓蚀剂具有优良的阻垢和缓蚀性能,能够较好地控制循环水系统的结垢和腐蚀。投加质量浓度为 60  $\text{mg}/\text{L}$  时,其阻垢率达到 96% 以上,腐蚀速率小于 0.075  $\text{mm}/\text{a}$ ,完全可替代目前循环冷却水系统使用的磷系水处理剂。

### 参考文献

- [1] 梅平,刘华荣,陈武. 聚合物阻垢剂研究进展[J]. 化学工程师, 2007,143(8):26-29.
- [2] 吴宇峰,曾凡亮,刘向东. 绿色化学品与无磷阻垢缓蚀剂[J]. 化工时刊,2005,19(7):44-48.
- [3] 沙志强,曾玉,魏新国,等. 低磷/无磷复配缓蚀阻垢剂的研究和应用[J]. 工业水处理,2010,30(10):73-75.
- [4] 郑兴文,曾宪光,龚敏,等. 环保型无磷缓蚀阻垢剂的制备[J]. 腐蚀与防护,2012,33(5):381-384.
- [5] 王炜,尹小梅,凌超. 新型无磷绿色高效缓蚀阻垢剂的研制及性能评价[J]. 工业水处理,2010,30(1):16-18. ■