

# 工业循环冷却水系统阻垢剂研究进展

童伟芳

(煤炭科学研究总院杭州环保研究院, 环评三所)

**摘要:** 本文简介了循环冷却水系统的应用现状和面临的问题, 同时论述了冷却水系统结垢的成因和阻垢的机理, 并介绍了阻垢剂的发展历程、研究进展及其特点。最后总结概括了未来阻垢剂的发展趋势。

**关键词:** 阻垢剂; 阻垢机理; 研究进展; 发展趋势

中图分类号: X703

文献标识码: A

文章编号: 1006-8759(2012)05-0024-04

## THE STUDY PROGRESS OF SCALE INHIBITORS IN THE CIRCULATING COOLING WATER

TONG Wei-Fang

**Abstract:** This paper introduces the present situation of the application and the problems faced in the circulating cooling water system. Then, the author discusses scale formation of the circulating cooling water system and the mechanism of scale inhibitors. And the development course of scale inhibitors, research progress and its characteristics are reviewed. The development direction of the inhibitors is also prospected.

**Keywords:** scale inhibitor; scale inhibition mechanism; progress; trend

我国是世界上水资源缺乏的国家之一, 随着经济的飞速发展, 用水量也越来越大, 很多地区出现了不同程度的水资源不足。节约用水是解决水危机的重要方法。作为用水大户的工业责无旁贷。据统计, 工业冷却水用量占工业用水的 80%<sup>[1]</sup>, 因而节约工业冷却水的用量成为了工业节水的关键环节。我国主要通过循环冷却水, 提高其利用率和浓缩倍数的方法来解决。随着浓缩倍数的提高, 补充水, 排污水的量都将大幅度降低, 但是, 以循环水取代直流水后, 导致水中离子浓度成倍增加, 而且从冷却塔中带入大量尘土、孢子、溶解氧和细菌, 会造成水质变坏, 给整个冷却水系统带来了严重的腐蚀、结垢、菌藻和粘泥等问题。

### 1 循环冷却水系统的结垢

循环冷却水系统中存在的第一个问题便是换

热器表面和管道内壁的结垢问题。污垢主要包括水垢、淤泥、腐蚀产物和生物沉淀物。水垢, 又称为硬垢, 是由于水中成垢阴离子 (如  $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$ ) 与  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  结合, 生成微溶性盐类沉积在换热器表面和管道内壁而形成的垢层。后三种沉积物比较疏松, 与硬垢相比较易去除, 故称为软垢。由于垢的热传导系数远远小于金属, 因此设备结垢就意味着热交换效率降低, 运行成本大大增加。我们研究循环冷却水系统的阻垢, 主要就是抑制硬垢的生成。

### 2 循环冷却水系统的阻垢机理

阻止冷却水系统结垢的方法很多, 如物理方法: 静电水处理、涂料和使用塑料换热器<sup>[2]</sup>; 化学方法: 添加阻垢剂、酸处理、软化水质<sup>[3]</sup>。在实际生产中, 添加阻垢剂是较为可行的方法, 阻垢剂已在工业生产中广泛使用。

所谓阻垢剂(scale inhibitor),是指具有能分散水中的难溶性无机盐、阻止或干扰难溶性无机盐在金属表面的沉淀、结垢功能,并维持金属设备有良好的传热效果的一类药剂。

阻垢剂的阻垢机理大致有以下四种方式:

(1)螯合增溶作用<sup>[4]</sup>:阻垢剂能与水中的 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 等阳离子形成可溶性的螯合物,阻止其与成垢阴离子(如 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 和 $\text{SiO}_3^{2-}$ 等)的接触,使得成垢的几率大大降低,提高了冷却水中 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 的允许浓度,即增加了 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 的溶解度。

(2)分散作用:所谓分散作用,就是阻止成垢粒子( $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{CaCO}_3$ 和 $\text{MgCO}_3$ 分子)间的相互接触和聚集,进而阻止垢的生长。以聚羧酸盐类聚合物阻垢剂为例,在水溶液中解离生成的阴离子在与 $\text{CaCO}_3$ 微晶碰撞时,会发生物理化学吸附现象,使微晶表面形成双电层。在吸附产物碰到其它聚羧酸盐离子时,会把已吸附的晶体转移过去,出现晶粒的均匀分散现象,从而阻碍晶粒间及晶粒与金属表面间的碰撞,减少溶液中的晶核数,进而将 $\text{CaCO}_3$ 稳定在水溶液中<sup>[4]</sup>。

(3)静电斥力作用<sup>[4]</sup>:聚羧酸阻垢剂溶于水后,由于离子化产生迁移性反离子( $\text{H}^+$ 、 $\text{Na}^+$ ),脱离高分子链区向水中扩散,使分子链成为带负电荷的聚离子( $-\text{COOH}$ )。分子链上带电功能基团相互排斥,使分子扩张,改变了分子表面的电荷密度分布,表面带正电性的无机盐( $\text{CaCO}_3$ 或 $\text{CaSO}_4$ )微晶体将被吸附在聚离子上,当一个聚离子分子吸附两个或多个微晶体时,可以使微晶体带上相同的电荷,使微粒间的静电斥力增加,从而阻碍微晶体间的相互碰撞,进而阻止了成垢。

(4)晶体畸变作用:在没有阻垢分散剂存在的水中,垢的生长将服从晶体生长的一般规律,形成的垢坚固地附着于热交换器表面。在碳酸钙微晶成长过程中,加入阻垢剂时,它们会吸附到碳酸钙晶体的活性增长点上与 $\text{Ca}^{2+}$ 螯合,抑制了晶格向一定的方向成长,使晶格歪曲。另外,部分吸附在晶体上的化合物,随着落晶体增长被卷入晶格中,使晶格发生错位,在垢层中形成一些空洞,分子与分子之间的相互作用减小,使硬垢变软。

由于阻垢剂的加入,使得原本复杂的结垢过程,变得更加复杂。人们往往认为阻垢过程,是上述机理共同作用的结果。

### 3 阻垢剂的研究进展

我国于20世纪70年代(国外于20世纪30年代)起,开始了水处理阻垢剂的研究与开发工作。先后经历了天然聚合物阻垢剂、含磷聚合物阻垢剂、共聚物阻垢剂、绿色新型聚合物阻垢剂等阶段。

#### 3.1 天然聚合物阻垢剂

20世纪60年代初,在工业水处理剂发展的初期,通常使用单宁、淀粉、纤维素、木质素、壳聚糖和腐植酸钠等简单加工的天然有机物作为阻垢分散剂。

单宁是一类含有很多酚羟基而聚合度不同的物质,能与 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 等形成溶解度较大的螯合物,对 $\text{CaCO}_3$ 和 $\text{CaSO}_4$ 都有较好的稳定作用。淀粉和纤维素都属于碳水化合物中的多聚糖类高分子化合物,由于分子中含有大量的羟基,对 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 等有抑制作用。木质素是一种芳香型化合物,能与金属离子形成木质素的螯合物,从而抑制结垢。腐植酸钠是复杂的高分子羧酸盐混合物,可抑制 $\text{CaCO}_3$ 晶体的生长。壳聚糖对 $\text{CaCO}_3$ 晶核和晶体的活性点具有特殊的吸附能力,会引起晶体变形而无法正常生长<sup>[5]</sup>。

优点:来源广泛;价格低廉;可生物降解;无环境污染。

缺点:用量大;高温、高压下易分解;阻垢效果远不及有机膦酸阻垢剂和合成聚合物阻垢剂。

因其具有上述优缺点,现几乎没有单独使用天然聚合物阻垢剂了。目前大多经过改性处理后使用,或者与有机膦酸或聚合物阻垢剂复配使用。

#### 3.2 聚磷酸盐类阻垢剂

聚磷酸盐类阻垢剂多为无机型聚合磷酸盐物质,冷却水中常用的有六偏磷酸钠( $(\text{NaPO}_3)_6$ )和三聚磷酸钠( $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ )。一方面,聚磷酸盐在水中离解出有 $-\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-$ 链的阴离子,离子中的P连着具有一个未共用电子的O,与金属离子共同形成配位键,生成较稳定的螯合物<sup>[6]</sup>;另一方面,通过分子中的部分官能团或静电力吸附在晶体表面的活性点上,减缓晶体的生长,使晶体保持在微晶状态,增加其溶解度<sup>[4]</sup>。

优点:具有较好的阻垢分散性能。

缺点:易水解与 $\text{Ca}^{2+}$ 结合生成难溶的 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 沉淀;易造成水体富营养化。

因此,单独用聚磷酸盐作为阻垢剂在冷却水处理中已成为过去,取而代之的是有机膦酸和其它低磷或无磷共聚物阻垢剂。

### 3.3 有机膦酸阻垢剂

有机膦酸分子中含有与碳原子直接相连的膦酸基,磷原子直接与碳原子形成 C-P 键的键能可达 285 kJ/mol,故不易水解成正磷酸盐[7]。有机膦酸是一类阴极型缓蚀剂,又是一类非化学当量阻垢剂,具有明显的溶限效应,是 20 世纪 60 年代后期被开发,70 年代前后被确认的一类水处理剂<sup>[6]</sup>。一方面,有机膦酸能对多种金属离子,如  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  等均有较好的螯合作用,阻止了其成垢阴离子的结合,因而起到阻垢作用;另一方面,有机膦酸阴离子也具有一定的分散和晶格畸变作用。市场上现有的有机膦酸类阻垢剂,均有较高的阻垢率(80%以上)。市场上常用的有机膦酸阻垢剂主要有:HEDP(羟基乙叉二膦酸)、ATMP(氨基三甲叉膦酸)、乙二胺四甲叉磷酸钠(EDTMP)和 2-膦酸丁烷-1,2,4-三羧酸(PBTCA)。

优点:不易水解,稳定性较高,对水体污染小,阻垢分散性能好,常与天然聚合物阻垢剂共同使用,作为复配水处理剂的组分,有较好的协同作用。

缺点:在特殊水质条件下(如高温、高碱和高硬度等),易分解,限制了其使用的范围。

### 3.4 合成聚合物阻垢剂

聚合物阻垢剂是一大类性能优异的功能高分子材料。人们通过选择一个、两个或两个以上的单体,通过自由基聚合反应,合成出了包含有羧基(-COOH)、羟基(-OH)、磺酸基(-SO<sub>3</sub>H)、酰胺基(-CONH<sub>2</sub>)、膦酸基(-PO(OH)<sub>2</sub>)、酯基(-COO-)等起阻垢作用的官能团的均聚物或二元及多元共聚物阻垢剂。各基团通过螯合作用和分散作用等,发挥各自的功能。

(1) 羧酸类聚合物阻垢剂<sup>[8]</sup>:羧酸类聚合物阻垢是一类以丙烯酸(AA)、马来酸(MA)或马来酸酐为主要单体,在适当引发剂作用下,与其它一种或几种单体共聚而形成的一类水溶性高分子物质。此类阻垢剂起主要作用的是聚合物中的-COOH基团,它对  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  等具有较强的螯合能力,不仅有分散和凝聚作用,还能在无机垢结晶过程中干扰晶格的正常排列,从而达到阻垢

和防垢的目的。

(2) 含磷聚合物阻垢剂<sup>[9]</sup>:含磷聚合物是由无机单体次磷酸,在一定溶剂里和引发剂的作用下,与其他单体如丙烯酸、马来酸、丙烯酰胺、羧酸、丙烯酸羟丙酯、含磺酸基单体中的一种或几种共聚而成的二元、三元甚至四元高分子聚合物。由于膦酸基与多种功能基团并存,使得该类共聚物兼有各基团的阻垢分散性能特点,如共聚物中的含磷基团、羧酸基团是阻  $\text{CaSO}_4$ 、 $\text{CaCO}_3$  垢生产的主要成分;而羟基、酰胺基对阻  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  垢有益,特别是磺酸基对  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  具有良好的阻垢作用;同时磺酸基具有较强的分散 Fe、Zn 的能力,亲水性好等特点。

(3) 磺酸类聚合物阻垢剂<sup>[5]</sup>:二十世纪 90 年代,国内外出现了含磺酸基团共聚物的开发热潮。由于磺酸基团属于亲水性基团,将其引入共聚物,可有效地防止由于弱亲水性共聚物与水中离子反应,生成难溶性物质—钙凝胶;而且磺酸基团对盐不敏感,具有良好的抗温、抗盐性能。因此,这类聚合物阻垢剂具有突出的优点:在阻垢方面不受水中金属离子的影响,对  $\text{MgCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{CaSO}_4$  等水垢,特别是  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  垢、铁垢、锌垢有良好的抑制作用;且能有效地分散颗粒物,稳定金属离子,因而备受欢迎。

优点:性能优异,对不同水垢都显示出良好的阻垢性能。

缺点:生产成本较高。

### 3.5 环境友好型阻垢剂

环境友好阻垢剂又称绿色阻垢剂,是随着绿色化学的兴起而开发出的新型阻垢剂,它是一类具有良好阻垢效果又几乎不污染环境的水溶性高分子聚合物。目前国内外研究开发的此类阻垢剂主要有聚天冬氨酸(PASP)和聚环氧琥珀酸(PE-SA)。

聚天冬氨酸(PASP)是无毒、无污染、可降解的绿色阻垢剂。从 20 世纪 90 年代以来,成为包括中国在内的世界各国特别是美国、德国、日本各大化学公司研究开发的热点<sup>[10]</sup>。Zhengyan Liu 等<sup>[11]</sup>近年来对 PASP 这种绿色阻垢剂进行了深入的研究,他们通过顺丁烯二酸酐和碳酸铵高温缩聚反应,合成出了 PASP。缩聚反应最佳条件为:顺丁烯二酸酐和碳酸铵摩尔比为 1.0:1.2,缩聚温度 180℃,反应时间 2 h。结果表明,PASP 拥有良好的阻垢性

能。在 PASP 用量为 5 mg/L 时,阻  $\text{CaCO}_3$  垢率可达 95%,阻  $\text{CaSO}_4$  垢率可达 90%。

聚环氧琥珀酸(PESA)是一种无氮、无磷、可生物降解的有机化合物,具有用量小,在高碱度、高固体含量水中阻垢率高,兼有缓蚀协同作用等优点,作为环境友好型水处理剂而成为人们研究的热点。Xiaohui Zhou 等<sup>[12]</sup>通过静态试验,测试了阻  $\text{CaCO}_3$  垢, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  垢,稳定 Zn 盐,分散氧化铁能力,对 PESA 的阻垢分散性能进行了评价。结果表明,在水中硬度为 500-1 200 mg/L,碱度为 1 000 mg/L,PESA 为 31.2 mg/L 时,PESA 的阻  $\text{CaCO}_3$  垢率超过 85%;PESA 为 20.8 mg/L 时,阻  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  垢率达到 38.9%;PESA 为 9.1 mg/L 时,最佳稳定锌盐率高达 96.1%;PESA 为 3.6 mg/L 时,透光率达到 64.4%。

优点:性能良好,对环境友好。

缺点:生产成本低。

## 4 结束语

随着循环经济、生态社会以及可持续发展观念的深入人心,人类越来越重视经济与环境的协调发展,因此,根据绿色化学和防治污染的原理和思路而设计开发出无毒、无污染、易生物降解、性能优异的阻垢剂势在必行。未来阻垢剂的发展方向,主要有以下几点:

(1)开发集阻垢、缓蚀等多种功效于一身的复合型水处理剂,一剂多效,从而减少药剂投加量和运行成本。

(2)加强阻垢剂阻垢机理、结构和性能的理论

研究,同时探寻新的功能基团,力求开发出适应不同水质条件,原料来源广泛,价格低廉,生产成本低,同时符合环保要求的阻垢药剂。

(3)绿色环保型阻垢剂将成为今后阻垢剂的发展趋势,如何降低生产成本,是其发展的关键。

## 参考文献

- [1]洪宏贤. 试论水的节约、回用与再生[C]. 全国水处理技术研讨会论文集. 浙江千岛湖, 2004, 34 - 37.
- [2]周本省. 循环冷却水系统中控制结垢的方法 (2)[J]. 化学清洗, 1999, 15 (5): 44.
- [3]周本省. 循环冷却水系统中控制结垢的方法 (1)[J]. 化学清洗, 1999, 15 (3): 41 - 42.
- [4]王香爱. 我国阻垢剂的研究进展[J]. 应用化工, 2009, 38(1): 131 - 134.
- [5]唐飞, 郑爱萍, 宋昭峥. 工业循环冷却水阻垢剂的应用和研究进展[J]. 化工科技, 2010, 18(3): 70 - 74.
- [6]王青. 木质素磺酸盐复配缓蚀阻垢剂的应用性能研究[硕士学位论文]. 昆明: 昆明理工大学, 2002.
- [7]刘丽莎. 有机膦酸缓蚀剂的研究发展现状[J]. 山西化工, 2009, 29(3): 38 - 41.
- [8]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 - 30.
- [9]郭军科, 杨洪民. 磷系和含磷缓蚀阻垢剂的现状及展望[J]. 天津电力技术, 2002, (1): 15 - 18.
- [10]荆国林, 于水利, 刘淑芝. 绿色阻垢剂聚天冬氨酸的研究进展[J]. 工业水处理, 2003, 23(11): 1 - 4.
- [11]Zhengyan Liu, Yonghong Sun, Xiaohui Zhou, et al. Synthesis and scale inhibitor performance of polyaspartic acid [J]. Journal of environmental sciences, 2011, 23: 153 - 155.
- [12]Xiaohui Zhou, Yonghong Sun, Yingzhan Wang. Inhibition and dispersion of polyepoxysuccinate as a scale inhibitor [J]. Journal of environmental sciences, 2011, 23: 159 - 161.

(上接第 35 页)

水色度不同药剂投加量亦有不同,最佳投加量为处理水量的 0.12%~0.2%,色度去除率达 80%以上,出水色度达到《污水综合排放标准》GB8978-1996 一级标准<sup>[4]</sup>50 倍。

3.2 在满足均匀混合条件下,搅拌强度和反应温度对去除率影响不大,药剂投加量和絮凝沉降时间直接影响出水色度,40 min 以后去除率变化不大,考虑处理效果及反应器容积需要,沉降时间为 40 min 最佳。

3.3 本脱色剂去除色度是以沉淀形式,沉淀量较大,约为处理水量体积的 10%~12%。

3.4 对  $\text{COD}_{\text{cr}}$  的去除无明显效果,由于主要成分为高分子有机物,药剂投加量过大会导致  $\text{COD}_{\text{cr}}$  略有升高。

## 参考文献

- [1]杨平,王彬.生物法处理焦化废水评述[J].化工环保,2001,21(3): 144-148
- [2]乔庆霞,温桂照,仇惠琼.焦化废水处理研究进展[J].能源环境保护, 2003,17(1)
- [3]魏国瑞,李国良.宝钢焦化废水处理新工艺探索[J].燃料与化工, 2001,1
- [4]《污水综合排放标准》.GB8978-1996.1996