

阻垢剂在工业水处理中的应用

周李鑫

上海友信环境工程有限公司 上海 200014

摘要: 阻垢剂可循环使用, 以此让水中致垢离子的含量保持在较高浓度, 从而阻止结垢, 并使浓缩的倍率提高。阻垢剂是一项主要的热交换水稳定剂, 广泛应用于工业循环水处理系统中。该文分析了阻垢剂的主要功能机制与应用情况, 希望可以为有关领域科研技术人员的生产实践提供参考。

关键词: 工业水处理; 阻垢剂; 应用

Application of scale inhibitor in industrial water treatment

Zhou Lixin

Shanghai Youxin Environmental Engineering Co., LTD., Shanghai 200014

Abstract: Scale inhibitors can be recycled so that the content of scale ions in the water is maintained at a high concentration to prevent scaling and improve the concentration rate. Scale inhibitor is a major heat exchange water stabilizer, which is widely used in the industrial circulating water treatment system. This paper analyzes the main functional mechanism and application of scale inhibitors, hoping to provide a reference for the production practice of scientific research and technical personnel in related fields.

Keywords: industrial water treatment; scale inhibitor; Application

引言:

在现代工农业生产过程中, 水也是最主要的资源之一。而由于现代制造业的迅速增长, 传统制造业用水量也大增。为节省淡水资源, 减少水资源耗费, 热交换系统已代替了直接冷却水应用于工业冷却水。因为水中存在着大量的可溶解和悬浮固体、溶解和漂浮的有机物及其分解气体等, 在超高离子浓度和长期高温环境下的逆流热交换系统中, 会形成更剧烈的腐蚀、结垢和病菌繁殖。但通过研究和证实, 海水不管流到哪里, 在任何的结垢处理条件成熟时, 都有结垢处理问题出现的可能性。

物理除垢与化学除垢都是最常用的除垢方式。物理除垢是指利用机械手段消除污物的过程。化学除垢则是利用化学物质消除污渍, 并避免结垢的过程。分为阻垢剂法、离子交换法、硅灰变软法。阻垢剂工艺主要是在工业用水中添加阻垢剂以除去污染物的过程。

一、阻垢剂的阻垢机理

经过大量的试验研究, 可以确定与阻垢剂的相互作用机制主要分为络合增溶机制、混凝分散机制、晶格畸变机理、再生-自解脱膜假说和双电层机制。络合增溶法主要用作中低坚固性的水, 而混凝分散法主要用作中

硬率的水, 而晶体畸变校正法主要用作低硬率、高水垢的水。

(一) 络合增溶

络合增溶是指阻垢剂能将水中的钙镁离子形成相应的可溶性螯合物, 从而增加水中钙、镁离子的浓度, 从而增加 CaCO_3 在水中的溶解度, 从而抑制水垢的渗出。配合物的中心以金属阳离子为主, 配位原子通过配位键与中心离子结合。配体含有多个配位原子和中心离子, 通常形成类似于螃蟹双重狡猾的多环结构, 如划痕和爪子。通过螯合形成的五元或六元环可以“包裹”形成水垢的金属阳离子, 并防止剩余的阴离子化学组合形成水垢形成沉淀物。通过整合, 可以提高溶液中阳离子的化学稳定性和沉淀物的溶解度, 达到阻垢效果。对于一些有机膦酸盐, 它们不仅可以在水溶液中与钙和镁分子形成固定的液晶聚合物, 还可以与碳酸钙分子形成稳定的液晶聚合物, 然后形成 CaCO_3 晶体, 从而使 CaCO_3 微晶在与其他 CaCO_3 微晶碰撞时不能严格有序地放电, 碳酸钙生产规模无法产生。

(二) 晶格畸变

晶格畸变原因主要是由于阻垢剂官能团对金属分子

的螯合产生的作用。例如, 碳酸钙生产垢时是从带正电荷的 Ca^{2+} 和带负电性的 CO_3^{2-} 向同一个方向生长。在其生长过程中, 晶体中掺杂阻垢剂会扭曲晶体, 它增加了大颗粒的内应力, 使颗粒更容易破碎, 也控制了结垢处理的生长速率, 使 CaCO_3 结垢逐渐软化, 并更容易地被水流冲出或扩散。又因此, 当有机膦酸在水中时, 就会吸附在活性碳酸钙生成结晶的生长点上, 进而和 Ca_2 反应, 进而阻止了晶体向某一方向的生长, 使晶体弯曲并没有那么生长, 也就是说, 晶粒会被有机膦酸分子所覆盖而没有活性生长, 而吸附在碳酸钙生成结晶的活性生长点上就会阻碍了晶粒向某一方向的生长, 进而造成严重的弯曲。沉淀物的形成必须经历成核过程, 其中微晶以独特的顺序生长成大晶体。

(三) 凝聚与分散

当阴离子阻垢剂在水中分解, 阴离子与 CaCO_3 微晶碰撞时, 发生物理和化学吸附, 导致在微晶表面上产生双层和负电荷。然而, 污垢表面通常带负电荷。由于相同的电荷, 它们相互排斥, 使小的污垢颗粒分散并漂浮在水面上。还由于阻垢剂的长链分子结构可以吸收许多具有相同电荷的小微晶, 静电斥力还可以避免小微晶相互碰撞, 从而减少大晶粒的产生, 从而稳定水溶液中的 CaCO_3 。

(四) 再生-自解膜假说

聚丙烯酸阻垢剂能够在金属传热表面产生与无机金属结晶颗粒共沉淀的薄膜。当薄膜扩大至一定厚度时, 它从传热表面破碎, 并从传热表面带走了一些氧化层。而随着薄膜的不断形成与破碎, 氧化皮层的生长逐渐得到了控制。

(五) 双电层作用机理

有机膦酸盐阻垢剂的阻垢作用是阻垢剂被阻垢剂富集在生长晶体核周围的电子扩散边界层中, 并产生双电层, 从而防止阻垢剂离子和分子簇在金属表面的积累。在晶核生长界面处有扩散边界层, 阻垢剂自发地积聚在扩散边界层中, 阻垢剂与晶核通过吸附形成双电层。

二、阻垢性能评价方法

(一) 静态阻垢法

静电阻是行业标准中应用最广泛的评估方法。主要原理是: 在加入阻垢剂的条件下, 将一定浓度和体积的结垢阳离子溶液与一定浓度和体积的结垢阴离子溶液混合, 在一定温度下反应一段时间, 并在沉淀完成后测量溶液中结垢阳离子的浓度。与未添加阻垢剂的空白实验组的浓度值相比, 完全沉淀后溶液中的阳离子浓度越高, 沉淀量越少, 说明阻垢剂的性能更好。

(二) 鼓泡法

冷却水系统, 结垢的主要成分是 CaCO_3 , 其生成过程主要是通过碳酸氢钙在高温和曝气等条件下在水中分解而形成的, 这激发了研究人员建立一种冒泡方法来模拟这一过程, 然后评估阻垢剂的阻垢性能。在加热的时候, 将气体充气到溶液中, 使 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 的分解速率加快, CaCO_3 的生成速率加快, 使反应系统迅速达到平衡。在抛丸处理后测定溶液中 Ca^{2+} 的浓度, 浓度越高, 阻垢剂的性能越好。原则上分析鼓泡法是可行的, 但在实际应用和操作过程中, 加热和通风环节不能严格控制, 导致即使是同一操作人员在不同时间的测量结果也容易出现较大误差, 从而限制了鼓泡法的发展推广和使用。

(三) 临界pH法

在一定浓度下, 碳酸盐水溶液不沉淀、不结垢, 但随着碳酸盐浓度的增加, 当浓度达到沉淀时, 溶液处于过饱和状态, 溶液的pH值称为临界pH值, 即 pH_c 。碳酸盐阻垢剂的阻垢性能可以通过测量溶液的酸碱度来评价。当溶液的实际pH值大于 pH_c 时, 会发生结垢和沉淀。相比之下, 这种解决方案无法扩展。阻垢剂的性能越好, 相应溶液的pH值越高。

(四) 恒定组分法

分量法源自G.H.Nancollas教授建立的常量分量法, 其目的是跟踪和测量水溶液中各种离子的含量, 并计算由任何时间尺度组合引起的离子浓度变化。因此, 可以控制水垢离子的补充溶液, 以确保溶液中每种离子的浓度即使在沉淀后仍然保持不变。通过监测溶液的pH值来控制补充溶液的量。补充溶液的液滴加速与晶核的生长速度直接相关, 这为阻垢剂抑制晶体生长提供了有效的数据。

(五) 动态模拟法

在室内换热器的前提下, 动态模拟法是通过模拟流量、水质、流动状态、pH值、电导率值等主要工艺参数, 综合评价阻垢剂阻垢缓蚀性能的实验方法。该方法因素多, 可靠性高, 但设备多, 操作复杂。

(六) 电导率法

当溶液中发生沉淀时, 溶液中负离子和阴离子的浓度会发生变化。电导率法是通过监测阻垢剂溶液的电导率来评估阻垢剂有效性的方法。无机金属盐中的导电阴离子使水溶液电离。溶液的电导率与离子的浓度成正比, 因此电导率可以作为溶解在溶液中的电离盐含量的指标。当溶液中的金属离子达到过饱和和浓度时, 晶体成核并沉淀, 溶液的电导率迅速下降。随着阻垢剂的加入, 盐的过饱和和值越高, 离子浓度越高, 电导率越高,

阻垢性越好。

三、阻垢剂在工业水处理中的应用

(一) 含磷类阻垢剂的应用

聚磷酸盐是一种无机磷酸盐阻垢剂，通常用于冷却水的结垢处理。三聚磷酸钠和三聚磷酸钠具有长链阴离子，聚磷酸盐是一种无机磷酸盐阻垢剂，通常用于冷却水的结垢处理。三聚磷酸钠和三聚磷酸钠具有长链阴离子，常用于工业水垢抑制。优点是用量小，成本少，且无毒，但是化学反应不稳定，容易水解。如果工业生产环节中有铜、铜合金等材料和设备零件，极易被聚磷酸盐水解后形成的磷酸盐腐蚀，伴随工业废水排出，流入自然水域会加剧自然水体富营养化。因此，除了聚磷酸盐作为工业水垢阻垢剂之外，有机磷酸酯也可以作为阻垢剂，可以有效抑制磷酸钙水垢，但是缺点是碳酸钙阻垢不理想。有机磷酸盐的分子结构是c-o-p键，我们可以知道它的水解弱于多磷酸盐，但是会分解相应醇类，其阻垢作用会大大减弱。

(二) 天然分散剂的应用

工业水处理时会广泛用到的一种天然分散剂是单宁酸，主要是从自然界的植物和水果中提取的，由于单宁酸化学结构特性，天然具有很强的吸附和结合能力，能与水中的钙、镁离子螯合，具有很强的螯合分解能力。单宁的组成表明，它是一种无磷、无污染的阻垢剂，不会对水环境造成任何危害，对环境保护有很好的效果。天然分散剂的运用对于建设环境友好型社会来说具有极大的裨益，在工业水处理方面运用天然分散剂，是科技进步取得的巨大成果，对工业水大规模技术处理的技术发展具有极大的推动作用，这需要认真研究。

(三) 聚合物类阻垢剂的应用

阻垢剂的主要成分是丙烯酸和马来酸。在开发过程中，由于各种官能团掺入分子中，阻垢剂的配方变化很大。在实际使用中，不仅要检查水质，在实际使用中，既要看水垢类型，还要检查水质。有一些抑制剂只能作用于钙类水垢，有一些阻垢剂则主要作用于污水处理，而有些含有金属氧化物的污水处理则只能用特定的阻垢剂，若是硅垢水，则处理时需要用到酸铵聚合物。但是大多数情况下工业水的处理不仅面对一种沉积物，而是

多种沉积物同时存在，这类情况需要将技术聚焦于几种阻垢剂的联合使用，目的是通过一种或者几种阻垢剂来实现解决共聚沉积物的工业水处理，并克服阻垢剂可以控制阻垢剂的缺点。通过将磷酸基团引入聚丙烯酸的分子结构中，阻垢剂可以同时达到两种效果，即污染物的晶格变形和污染物的扩散。这两个功能相辅相成，控制着沉淀的过程。阻垢剂稳定，不易受氯和各种氧化杀菌剂的影响。

四、结语

在工业用水中应用阻垢剂时，应首先检查水质，然后选择合格的功能碱，最后应选择合格的阻垢剂。绿色阻垢剂和综合阻垢剂将是未来的主要发展方向。使用阻垢剂时，既要环保，又要有杀菌技术、耐垢、耐腐蚀等优点。进一步开发低成本、环保能力强的阻垢剂，是经济社会发展的必然要求。绿色水处理阻垢剂将成为国内外水处理行业的热点和发展方向。在不同的水质条件下，引入不同的官能团，研制出一种高效、低成本、环保要求高的绿色多功能复合水处理剂。为了降低成本和用量，需要开发一种具有防垢、防腐蚀和灭菌功能的新型防垢剂。开发无磷或低磷、无氮、可生物降解、环保的阻垢剂将成为工业水处理领域最主流的研究方向。

参考文献：

- [1]宋娜, 牛利霞. 新型绿色阻垢剂ESA-HAPS共聚物的合成及性能评价[J]. 科学技术创新, 2021(36): 52-54.
- [2]赵起锋, 徐慧, 秦俊岭, 王清海, 马胜军, 狄志刚. 环保型缓蚀阻垢剂的合成及其复配研究[J]. 涂层与防护, 2021, 42(11): 23-28.
- [3]柳鑫华, 张怀芳, 刘越, 舒世立, 张金婷, 魏金芳, 王磊. 阻垢剂阻垢性能及阻垢机理的研究进展[J]. 材料保护, 2021, 54(08): 150-157.
- [4]高玉华, 刘振法. 工业循环水用绿色阻垢剂的研究进展[J]. 清洗世界, 2018, 34(9): 32-38.
- [5]王语林, 李常青, 谷丽芬, 韦清华, 张鹏. 阻垢剂阻垢机理及性能评定方法研究进展[J]. 广东化工, 2018, 45(12): 192-193.
- [6]高庆华. 一种HAP型高效缓蚀阻垢剂的研制及应用[J]. 表面技术, 2018, 47(01): 149-153.