

# 常用有机膦酸盐静态阻垢性能对比实验研究

徐华山<sup>1</sup> 任玉芬<sup>1,2\*</sup> 贺玉晓<sup>1</sup> 郑红娟<sup>3</sup>

(1. 河南理工大学资源环境学院, 焦作 454000; 2. 中国科学院生态环境研究中心, 系统生态国家重点实验室, 北京 100085; 3. 北京中搜网络技术有限公司苏州分公司, 苏州 215000)

**摘要** 工业冷却水循环利用过程中, 随浓缩倍数提高, 循环水水质向高碱度、高硬度、高 pH 值和高温方向发展, 结垢倾向严重。聚磷酸盐和有机膦酸盐是性能优良的钙垢抑制剂, 但在高温、高浓缩倍数条件下时, 有机膦酸盐类不见得均可达良好的水垢抑制效果。分别计算了氨基三亚甲基膦酸(ATMP)、羟基亚乙基二膦酸(HEDP)、2-膦酸丁烷-1,2,4-三羧酸(PBTC)和六偏磷酸钠( $\text{NaPO}_3$ )。在循环水浓缩倍数为1~5倍, 温度为80℃时在不同投加浓度下的阻垢率。结果表明, 有机膦酸盐和聚磷均有临界值效应; 有机膦酸盐的阻垢性能优于聚磷酸盐; ATMP和HEDP在低浓缩倍数下有较高的阻垢率, 随着硬度、碱度、pH值的提高, 阻垢率下降明显; PBTC的水垢抑制剂功效明显优于其他有机膦酸盐, PBTC可应用在较宽广的水质操作范围, 增加系统的操作安全性。

**关键词** 循环冷却水 有机膦酸盐 阻垢

中图分类号 TQ085.412 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2007)02-0006-05

## Comparison of static scale-inhibiting properties of typic organo-phosphonate

Xu Huashan<sup>1</sup> Ren Yufen<sup>1,2</sup> He Yuxiao<sup>1</sup> Zheng Hongjuan<sup>3</sup>

(1. College of Resources and Environment, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000;

2. National Key Laboratory of Systems Ecology, Research Center for Eco-Environmental Sciences,

Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085; 3. Suzhou Branch Company, Beijing Zhongsou Network Technique Ltd., Suzhou 215000)

**Abstract** During the usage of the industrial cooling water, as the concentration multiple increases, it enriches alkalinity, hardness, pH and temperature and scales seriously. Polyphosphate and organo-phosphonate are good calcium scale inhibitors. But under high temperature and highly enriched concentration of circulating water, not all organo-phosphonates can reach the same efficiency of scale prevention. The paper calculated the scale preventing efficiency of amino (trismethyl enephosphonic acid) (ATMP), 1-hydroxyethylidene-1,1-diphosphonic acid (HEDP), 2-phosphonobutane-1,2,4-tricarboxylic acid (PBTC) and ( $\text{NaPO}_3$ )<sub>6</sub> when the concentration multiples are from 1 to 5, the temperature is 80℃ and their consistencies are different. The results show that both organo-phosphonate and polyphosphate have the threshold effect; organo-phosphonate scaling preventing efficiency is superior to polyphosphate; ATMP, and HEDP in low enriched multiple have higher scaling preventing rate, while with the improving of hardness, alkalinity and pH, scaling inhibition rate drops greatly; scale inhibition efficiency of PBTC is higher than other organo-phosphonate obviously, PBTC can be applied to broader range of water quality, increasing the security of systematic operation.

**Key words** circulating cooling water; organo-phosphonate; scale preventing

工业冷却水系统通常有2种:直流冷却水系统和循环冷却水系统。与直流冷却水系统相比较,循环冷却水系统具有节约水资源,减少排污水量的优点,但循环冷却水系统在运行过程中,其换热器传热表面上易生成碳酸钙水垢,尤其是多次循环使用后,结垢问题十分突出。

常用于控制循环冷却水系统  $\text{CaCO}_3$  水垢的方法有:从冷却水中除去成垢的钙离子、加酸或通  $\text{CO}_2$  气体降低 pH 值稳定重碳酸盐、投加阻垢剂3大类。

投加阻垢剂是较常见且有效的方法,常用的阻垢剂有氨基三亚甲基膦酸(ATMP)、羟基亚乙基二膦酸(HEDP)、2-膦酸基丁烷-1,2,4-三羧酸(PBTC,有些文献也称PBTC)等。为探讨不同阻垢剂的去垢效

基金项目:国家高技术研究发展计划“863”项目(2002AA601022)

收稿日期:2006-02-20; 修订日期:2006-05-12

作者简介:徐华山(1977~),男,助教,主要从事水污染控制方面的研究。E-mail: xuhuashan@hpu.edu.cn

\* 通讯联系人, E-mail: renyf780713@yahoo.com.cn

果,本研究通过实验计算出了不同阻垢剂在不同条件下的阻垢率,比较了各种阻垢剂在不同条件下的阻垢性能并分析其阻垢机理。

## 1 试验方法及水样制备

### 1.1 试验方法

采用静态阻垢试验,其原理是配置一定体积、浓度的含  $\text{Ca}^{2+}$  硬水,加入等量  $\text{CO}_3^{2-}$  溶液。在一定的温度和 pH 条件下,经过一定时间,使碳酸钙沉淀完全。然后用已知浓度的 EDTA 溶液测定水中剩余的硬度值,得到空白试验值。在同样组成的溶液中,加入一定量的阻垢剂,测得剩余硬度值,所得的数值与空白值相比即为阻垢率<sup>[1]</sup>。水中保留的  $\text{Ca}^{2+}$  离子含量愈高,则阻垢效果愈好,反之效果就差。阻垢率计算公式为<sup>[2]</sup>:

$$\text{阻垢率}(\%) = \frac{C_2 - C_0}{C_1 - C_0}$$

其中: $C_2$ —投加阻垢剂剩余  $\text{Ca}^{2+}$  浓度;

$C_1$ —初始溶液  $\text{Ca}^{2+}$  浓度;

$C_0$ —不加阻垢剂剩余  $\text{Ca}^{2+}$  浓度。

### 1.2 实验水样制备

试验所用溶液的配制方法为:

溶液 A:将  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  溶于试验水样中,以 NaOH 调整 pH 至 8.0,配置溶液  $\text{Ca}^{2+}$  含量为 180 mg/L(以  $\text{CaCO}_3$  计)。

溶液 B:将  $\text{NaHCO}_3$  溶于试验水样中,以 NaOH 或 HCl 调整 pH 至 8.0,配置溶液  $\text{HCO}_3^-$  含量 138 mg/L(以  $\text{CaCO}_3$  计)。

在试验前取 50 mL 溶液 A 与 50 mL 溶液 B 合成 100 mL 水样置于 250 mL 三角瓶中(带塑料盖,可旋紧密封起来),制作若干组。鉴于工业循环水 pH 一般在 7~7.5,水温一般在 30~40 °C,实验中为缩短循环时间,采取提高温度的方法使循环水的结垢性加强来获得与工业循环水相似的水质。在水样中分别添加 4 种阻垢剂,并调 pH 至 7.51,在 80 °C 下水浴 5 h。取出样品,冷却后用 0.45  $\mu\text{m}$  滤膜过滤,滤液即浓缩倍数为 1 的水样。浓缩倍数为 2,3,4,5 的水样制作方法同浓缩倍数为 1 的水样,只需将  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{NaHCO}_3$  的质量分别取 1 倍水的 2 倍、3 倍、4 倍、5 倍,将 pH 分别调至 8.65、8.75、8.84 和 8.94 即可。水样配置后通过计算 Ryznar 稳定指数( $I_R$ )判断水样结垢和腐蚀程度,试验水样水质分析结果如表 1 所示。从表 1 看出本试验用水较强的结垢倾向。

表 1 试验用不同浓缩倍数水质

Table 1 Water quality of different concentration times

浓缩倍数	pH	硬度以 $\text{CaCO}_3$ 计(mg/L)	碱度(mg/L)	总溶固(mg/L)	稳定指数 $I_R$	水质状况
K=1	7.51	90	69	240	8.73	中度腐蚀
K=2	8.65	180	138	480	6.45	轻度腐蚀
K=3	8.75	270	207	720	5.67	轻度结垢
K=4	8.84	360	276	960	5.14	中度结垢
K=5	8.94	450	345	1200	4.74	中度结垢

注:当  $I_R < 6$  时,形成水垢, $I_R$  越小,结垢倾向越严重; $I_R > 6$  时,出现腐蚀, $I_R$  越大,腐蚀倾向越严重;当  $I_R = 6$  时,水质既不腐蚀也不结垢,处于稳定状态<sup>[3]</sup>

## 2 试验结果与分析

### 2.1 水质对阻垢效果的影响

1 倍水时(图 1)4 种药剂在低硬度、低 pH 值的条件下,阻垢率均较高。ATMP、HEDP 在低浓度(1 mg/L)阻垢率已达 70%,加入 5 mg/L 时阻垢效果最好,当浓度超过 5 mg/L 以后,阻垢率增加缓慢;PBTC 在低浓度时阻垢效果没有 ATMP、HEDP 优越,但当浓度达 5 mg/L 时,阻垢率达 96%;( $\text{NaPO}_3$ )<sub>6</sub> 的阻垢率略低于其他 3 种有机膦酸盐,在 2.5 mg/L 时阻垢效果最好。

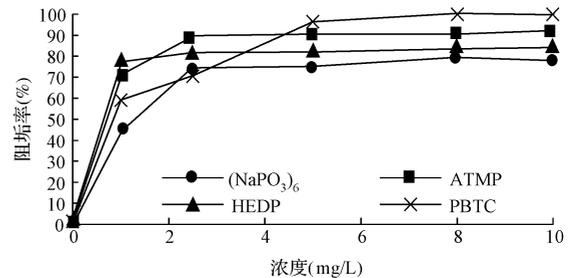


图 1 1 倍水的实验结果

Fig. 1 Experimental results of 1 concentration time

2 倍水(图 2)时,随硬度、pH 值的提高,ATMP、HEDP 在低浓度(1 mg/L) 仍保持较高阻垢率,但略低于 1 倍水的情况,随着浓度的增加,阻垢率增加,当浓度达到 5 mg/L 时,阻垢率达到 70% ~ 80%,超过 5 mg/L 后阻垢效果不再提高;PBTC 在低浓度(1 mg/L)时阻垢率已接近 87%,但随着 PBTC 浓度增大,阻垢率增加缓慢;( $\text{NaPO}_3$ )<sub>6</sub> 在低浓度(1 mg/L)时,阻垢率明显低于 ATMP、HEDP、PBTC 3 种有机膦酸盐,但当浓度达 2.5 mg/L 及以上时,阻垢效率与 HEDP 接近,均较低。

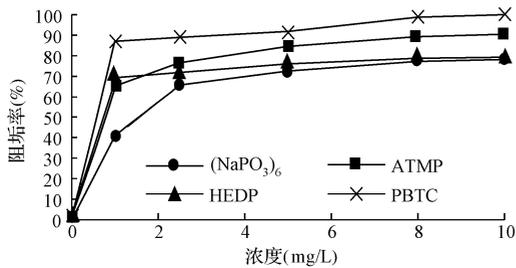


图 2 2 倍水的实验结果

Fig. 2 Experimental results of 2 concentration times

3 倍水(图 3)时,随着硬度、pH 值的进一步提高,HEDP 在低浓度(1 mg/L)时,阻垢率为 60%,随着浓度增加阻垢率无明显变化,基本已达其最大阻垢效果;ATMP 随浓度的增加阻垢率增加缓慢;PBTC 变化情况同 2 倍水;( $\text{NaPO}_3$ )<sub>6</sub> 阻垢性能明显低于其他 3 种有机膦酸盐,投加浓度高于 2.5 mg/L 时,其阻垢率变化不明显。

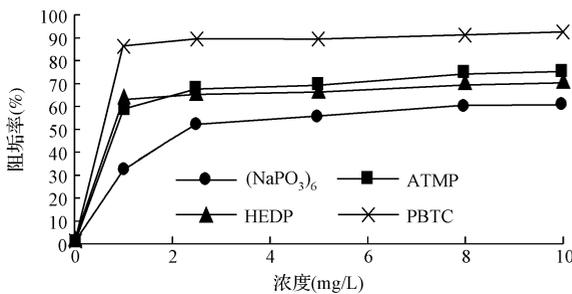


图 3 3 倍水的实验结果

Fig. 3 Experimental results of 3 concentration times

4 倍水(图 4)时,ATMP 在低浓度(1 mg/L)时阻垢效果不理想,投加浓度从 1 mg/L 到 2.5 mg/L 的过程中,阻垢率有明显的跃迁,随着浓度增加阻垢率增长缓慢;HEDP 投加浓度从 5 mg/L 到 10 mg/L 的过程中,阻垢率增加缓慢;4 种阻垢剂比较得出 PBTC 阻垢效果最好;( $\text{NaPO}_3$ )<sub>6</sub> 投加浓度大于 2.5

mg/L 时,其阻垢效果不再提高。

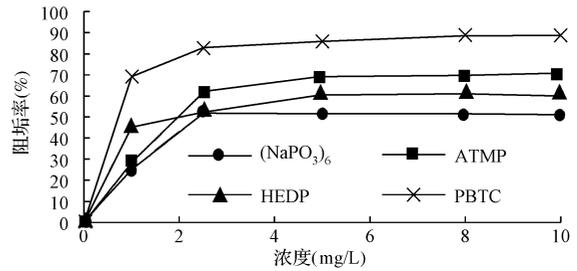


图 4 4 倍水的实验结果

Fig. 4 Experimental results of 4 concentration times

在高硬度、高 pH 值的 5 倍水时(图 5),4 种药剂阻垢性能均有下降。ATMP 变化同 4 倍水,HEDP 的变化同前,投加浓度从 5 mg/L 到 10 mg/L 的过程中,阻垢率增加缓慢;PBTC 阻垢效果好于其他 3 种阻垢剂,但浓度较高(5 mg/L);( $\text{NaPO}_3$ )<sub>6</sub> 阻垢率最低,投加浓度大于 5 mg/L 时,其阻垢率变化不明显。

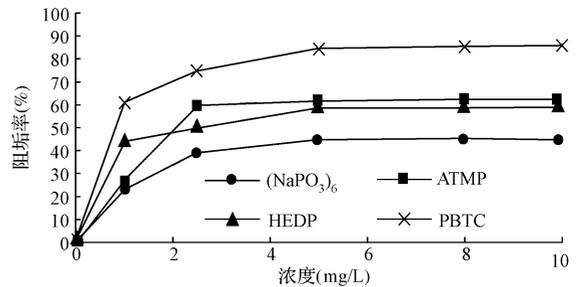


图 5 5 倍水的实验结果

Fig. 5 Experimental results of 5 concentration times

## 2.2 4 种阻垢剂对阻垢效果的影响

由图 6 ~ 图 8 可知, ( $\text{NaPO}_3$ )<sub>6</sub>、ATMP 和 HEDP 3 种阻垢剂在相同的浓度水平下随循环水浓缩倍数的增加其阻垢效率都呈下降趋势,1 倍水时优先采用 ATMP 作为阻垢剂;PBTC 则在循环水浓缩倍数在 2 倍以上优先使用见图 9。

## 3 讨论

人们对阻垢机理的认识尚未统一。不同的阻垢剂在不同的条件下,具有不同的阻垢机理,一般认为是通过吸附、分散、配位反应等不同的物理、化学过程改变结垢物质的结晶规律,使结垢成分维持在溶解或悬浮状态下,即相当于提高了结垢物质的溶解度,从而阻止垢的生成<sup>[4]</sup>。王京<sup>[5]</sup>认为阻垢剂对阻碳酸钙垢主要靠增溶和致畸,使碳酸钙不易形成晶体和晶体增大。钱军民等<sup>[4]</sup>认为  $\text{CaCO}_3$  是按一定

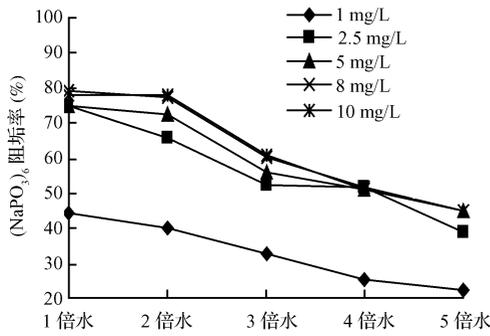
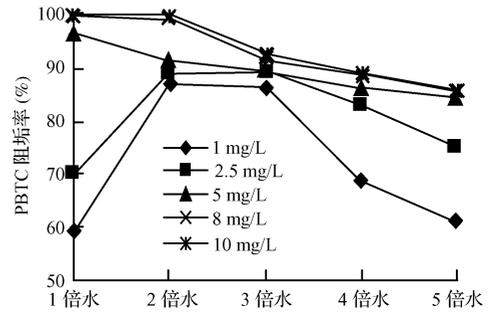
图 6 (NaPO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> 实验结果Fig. 6 Experimental results of (NaPO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>

图 9 PBTC 实验结果

Fig. 9 Experimental results of PBTC

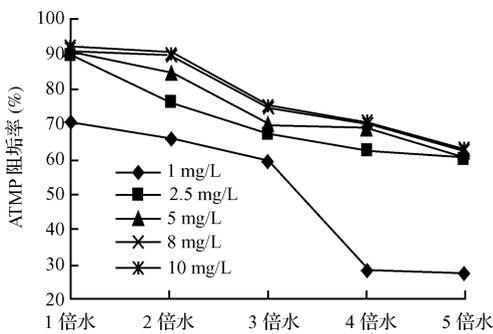


图 7 ATMP 实验结果

Fig. 7 Experimental results of ATMP

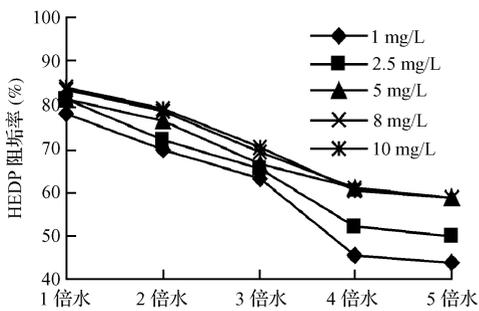


图 8 HEDP 实验结果

Fig. 8 Experimental results of HEDP

的方向,并具有严格的次序排列的硬垢,当阻垢剂的官能团与之作用后,可能吸附在  $\text{CaCO}_3$  垢晶粒的活性增长点上,干扰了晶粒按一定的方向成长,产生畸变。郑邦乾等<sup>[6]</sup>增溶作用的观点认为阻垢剂能与水中的  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  等阳离子形成可溶性螯合物,从而阻止其与成垢阴离子(如  $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  等)的接触,提高了冷却水中  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  离子的允许浓度,使得成垢的几率大大下降。

周本省<sup>[3]</sup>认为聚磷酸盐阻垢机理是聚磷酸盐

在水中生成的长链阴离子容易吸附在微小的碳酸钙晶粒上,同时这种阴离子易于和  $\text{CO}_3^{2-}$  离子置换,这种置换发生在分散于水中的全部钙离子层上,从而防止了碳酸钙的析出。也有人认为,微量的聚磷酸盐抑制和干扰了碳酸钙晶体的正常生长,使晶体在生长过程中被歪扭,从而使晶体长不大,不能沉积形成水垢而分散于水溶液中,Buchrer 和 Reitemeier 对碳酸钙晶体结构所作的研究证明了上述机理。除此之外,聚磷酸盐还能螯合钙、镁离子,形成单环螯合物或双环螯合物。聚磷酸盐还可以和附在管壁上的钙、镁离子形成络合或螯合离子,然后借助布朗运动或者水流作用,重新把管壁上的这些物质分散到水中。有机膦酸盐阻垢效果好于聚磷酸盐。这主要是因为聚磷酸盐在试验条件为  $80\text{ }^\circ\text{C}$  的高温下易水解生成正磷酸盐,正磷酸盐又是菌藻营养物,使菌藻过度繁殖,使得阻垢性能降低。郑淳之<sup>[7]</sup>认为有机膦酸盐分子中均含 C—P 键,这种键要比聚磷酸盐中 P—O—P 键牢固得多,因此,有机膦酸盐化学稳定性好,不易水解和降解,在较高温度下不失活性。在使用过程中不会因生成正磷酸盐而形成磷酸钙垢且不会使菌藻过度繁殖。

( $\text{NaPO}_3$ )<sub>6</sub> 是由  $\text{PO}_4$  四面体构成的长链组成的聚磷酸阴离子盐的混合物,其中 90% 是高分子链状聚磷酸盐,含有的三偏及四偏磷酸盐量通常为 5%~10%。因为它主要为链状结构,在水中几乎可以与所有金属离子生成水溶性络合物,尤其对钙离子的络合能力最强,兰文艺等<sup>[8]</sup>认为 ( $\text{NaPO}_3$ )<sub>6</sub> 的阻垢机理是 ( $\text{NaPO}_3$ )<sub>6</sub> 可与钙离子形成可溶性的、十分稳定的络合物。HEDP 属于同碳膦酸盐化合物,它能与水中的  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$  等金属离子形成六环螯合物,尤其与钙离子可以形成胶囊状大分子螯合物,从而使致垢金属盐类在水中保持溶解状态。

ATMP 是甲叉膦酸型化合物,主要是通过与水中的  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$  等金属离子形成双五环螯合物来阻垢。PBTC 是膦羟酸型化合物,分子中同时含有膦酸基( $-\text{PO}_3\text{H}_2$ )和羧酸基( $-\text{COOH}$ )两种基团,近年来多数研究者认同吸附作用的几何匹配理论<sup>[9]</sup>,碳酸钙晶体有 3 种晶相:方解石、球霏石、文石。HEDP、ATMP 可以抑制方解石的生长,PBTC 既能抑制方解石的生长,也能抑制球霏石的生长。PBTC 可用于高温、高硬、高 pH 值及高浓缩倍数的水质条件,且含磷量低(仅为 11.5%),不受环境排放的限制,是国内目前较为先进的循环冷却水处理药剂之一。

#### 4 结 论

(1) 4 种有机膦酸和聚磷酸盐阻垢都具有临界值效应,即加入微量的阻垢剂之后,沉淀出来的碳酸钙量迅速下降。

(2) 当在 80 ℃ 的高温条件下,提高 pH 与钙硬度时,PBTC 的水垢抑制功效优于其他有机膦酸盐 HEDP、ATMP;HEDP 和 ATMP 的阻垢性能相近,在高硬度、高 pH 时 ATMP 略优于 HEDP,但都比 PBTC 差; $(\text{NaPO}_3)_6$  在低硬度、低 pH 值的条件下,阻垢效果较明显,但高硬度、高 pH 值时明显低于 PBTC,亦低于 HEDP、ATMP。

(3) PBTC 是一种优良的阻垢剂,即使在 5 倍水、80 ℃ 的苛刻条件下,投加浓度只须保持在 5 mg/L,阻垢率就能达到约 85%。

#### 参 考 文 献

- [1] 程云章,翟祥华,葛红花. 阻垢剂的阻垢机理及性能评定. 华东电力,2003,31(7):14~18
- [2] 崔心存. 高温冷却水系统中有机膦羧酸(PBTCA)缓蚀阻垢性能的研究. 广州化工,2001,29(4):24~26
- [3] 周本省. 工业水处理技术. 北京:化学工业出版社,2002. 60~61
- [4] 钱军民,李旭祥,黄海燕. 国内聚合物阻垢剂的研究. 精细石油化工进展,2001,2(1):25~29
- [5] 王京. 常用阻垢剂结构分析及其阻钙垢机理研究[博士学位论文]. 北京:石油化工科学研究院,1998. 72~81
- [6] 郑邦乾. 高分子阻垢剂及其阻垢机理. 油田化学,1984,(2):181
- [7] 郑淳之. 水处理剂和工业循环冷却水系统分析方法. 北京:化学工业出版社,2000. 58~59
- [8] 兰文艺,邵刚. 实用环境工程手册—水处理材料与药剂. 北京:化学工业出版社,2002. 381~387
- [9] Davis R. V., Carter P. W., Kaouath M. A., et al. The use of modern methods in development of calcium carbonate inhibitions for cooling water systems. Scale Formation and Inhibition. New York: Plenum Press, 1995. 33~46