

高效低磷复合型缓蚀阻垢剂的研制

王雪, 牟庆平, 栾波

(山东京博控股技术开发中心, 滨州 256500)

[摘要] 以有机膦酸盐、有机膦羧酸盐、表面活性剂、锌盐为主要原料,复配出一种全有机多元复合型缓蚀阻垢剂。以某石化公司的循环冷却补充水为介质,通过旋转挂片腐蚀法和碳酸钙沉淀法测定其缓蚀率和阻垢率,优选出六种复合型缓蚀阻垢剂配方,并将其与市售缓蚀阻垢剂进行对比。结果表明,这六种配方的缓蚀阻垢剂的缓蚀率均为95%以上,对碳酸钙的阻垢率也均达到95%以上,缓蚀、阻垢性能均优于市售商品,且具有高效、环保的特点。

[关键词] 缓蚀剂;阻垢剂;高效;低磷

[中图分类号] TG174.42; X703.5

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2012)06-0088-03

The Preparation of Composite Corrosion and Scale Inhibitor with High Efficient and Low Phosphoric

WANG Xue, MU Qing-ping, LUAN Bo

(Technology Development Centre, Shandong Chanbroad Hoiding Co., Ltd., Shandong 256500, China)

[Abstract] Taking organic phosphonic acid, organic phosphono carboxylic acid, surfactant, and sale with zinc as main material, a new organic multicomposite scale and corrosion inhibitor was complexed. Petrochemical company after the circulating cooling water in the depth of treatment as the media, the corrosion inhibition rate and scale inhibition rate were determined by rotation coupon corrosion and calcium carbonate precipitation methods, then six kinds of composice scale and corrosion inhibiton formnala were choisen. The comparison results to merchant products show that the corrosion inhibiton rate and scale inhibition rale of six corrosion and scale inhinbitors are more than 95%, and scale inhibition rale for calcium carbonale is 95% or more. The corrosion inhibition and scale inhibition performances of the high effcient and environmental protection inhibition are more excellent than that of merchant products.

[Key words] scale inhibitor; high efficiency; low phosphine

在石油化工行业中,循环冷却水伴随着生产的全过程,占总用水量的70%~80%。循环冷却水不断蒸发和浓缩,使得冷却水管道结垢、腐蚀的现象比较严重,容易滋生菌藻,以致影响设备的传热效果和缩短设备的使用寿命^[1]。为解决这些问题,必须对循环冷却水进行水质处理。

单一的水处理剂并不能起到明显的效果,常将多种水处理剂进行复配使用。国内多使用以有机多元磷酸为主的缓蚀阻垢剂,其中,有机膦羧酸与其它水处理剂的协同性能好,对氯的稳定性也很强,能有效起到缓蚀、阻垢的作用,且膦含量低,对环境污染小,不受排放的限制^[2]。目前,水处理剂正由功能单一型向多功能复合型发展,开发高效、低磷、廉价的缓蚀阻垢剂具有重要意义。

1 实验

1.1 组分的选择

对于石化循环冷却水,单一水处理剂往往很难适应多种水质的阻垢、缓蚀要求,常需多种水处理剂复配使用,才能具有较明显的缓蚀、阻垢协同作用^[3]。此外,选择缓蚀阻垢剂的配方,不但要考虑优良的缓蚀性能,还要考虑更好的阻垢分散性,以防止设备在高钙硬、高碱度等条件下出现严重结垢现象。有机膦羧酸盐缓蚀剂、有机多元膦酸盐缓蚀阻垢剂在循环冷却水中不易分解,且具有极佳的耐高温、耐强酸碱和抗氧化剂的性能,稳定性强,若与锌盐复配,对锌盐的溶解度高,可以更好地发挥锌离子快速成膜的特点,使设备内

[收稿日期] 2012-07-25; **[修回日期]** 2012-08-17

[作者简介] 王雪(1984—),女,辽宁锦州人,硕士,二级研发员,主要研究方向为石油助剂。

表面形成稳定的锌离子膜,进而起到隔离作用,加强缓蚀、阻垢的效果;聚合物阻垢剂中含有聚合物负离子,因为存在活性基团——羧基官能团,可以与水中的钙、镁离子螯合,在水垢形成的过程中,它被吸附在水垢晶

体表面,使后续水垢不能正常生成,从而阻止垢的形成;两性表面活性剂、金属离子螯合剂、锌盐可以起到协同作用,从而达到更好的缓蚀、阻垢效果。因此笔者选择以上几种物质作为缓蚀阻垢剂的组分,具体见表 1。

表 1 药品
Tab.1 Drug

用途	试剂名称	纯度
有机膦酸缓蚀剂	2-膦酸基丁烷-1,2,4-三羧酸(PBTCA)、3-羟基-3-膦酸基丁酸等	工业级
有机多元膦酸盐缓蚀阻垢剂	二乙烯三胺五亚甲基膦酸(DTPMPA)、乙二胺四甲叉膦酸钠(EDTMPs)、羟基亚乙基二膦酸(HEDP)等	工业级
聚合物阻垢剂	聚丙烯酸钠(PAAS)、水解聚马来酸酐(HPMA)等	工业级
两性表面活性剂	烷基咪唑啉、环烷酸咪唑啉、硫脲基烷基咪唑啉	工业级
金属离子螯合剂	乙二胺四乙酸、二乙三胺五乙酸、六偏磷酸钠	分析纯
锌盐	氯化锌、硫酸锌、硝酸锌	分析纯

1.2 缓蚀阻垢剂的配制

按一定配比,将有机膦酸缓蚀剂、锌盐、有机多元膦酸盐缓蚀阻垢剂、金属离子螯合剂、聚合物阻垢剂、两性表面活性剂、水依次加入容器中,在室温下混合均匀,获得 20 种不同配方的复合缓蚀阻垢剂。

1.3 缓蚀阻垢剂性能测定

1.3.1 仪器

所用仪器包括 RCC-I 型旋转挂片腐蚀试验仪、KD-1200TEC 型精密电子天平、101-1S 型电热鼓风干燥箱、雷磁 PHS-3CpH 计。

1.3.2 缓蚀性能

实验用水为某石化公司的循环冷却补充水。通过旋转挂片动态实验法,测定 Q235 钢板(尺寸 50 mm×25 mm×2 mm)在未加和加入缓蚀阻垢剂的水中的腐蚀速度及缓蚀率^[4]。实验温度为 35 ℃,旋转转速为 90 r/min,实验时间为 16 h,加入的缓蚀阻垢剂质量浓度为 100 mg/L。腐蚀速率 v_{corr} 的计算公式为:

$$v_{\text{corr}} = (m_0 - m_1) / (S \times t \times \rho) \tag{1}$$

式中: m_0 为试片实验前的质量; m_1 为试片实验后的质量; S 为试片表面积; t 为实验时间; ρ 为试片密度。

缓蚀率 $\eta_{\text{缓蚀}}$ 的计算公式如下:

$$\eta_{\text{缓蚀}} = \frac{\bar{v}_0 - \bar{v}_1}{\bar{v}_0} \times 100\% \tag{2}$$

式中: \bar{v}_0 为未加缓蚀阻垢剂时的平均腐蚀速率; \bar{v}_1 为加缓蚀阻垢剂后的平均腐蚀速率。

1.3.3 阻垢性能

按 GB/T 16632—2008《碳酸钙沉淀法测定复配缓蚀阻垢剂的阻垢率》测定阻垢性能,测定条件见表 2。

将加入和未加缓蚀阻垢剂的石化循环补充水于 80 ℃ 的恒温水浴中放置 10 h,冷却至室温后,用滤纸过滤,各移取 25.00 mL 滤液于 250 mL 锥形瓶中,加水

表 2 阻垢性能测定条件

Tab.2 The determination conditions
of scale inhibition performance

$\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$				pH
Ca^{2+}	Mg^{2+}	HCO_3^-	Cl^-	
240.00	—	732	480	7.05

至约 80 mL,再加入 5 mL 氢氧化钾溶液和约 0.1 g 钙-羧酸指示剂,然后用乙二胺四乙酸钠标准滴定溶液滴定至由紫红色变为亮蓝色,即为终点。按(3)式计算加入和未加缓蚀阻垢剂的水中的钙离子质量浓度 ρ (mg/L):

$$\rho = 40.08 \text{ g/mol} \cdot \frac{V_1 \cdot c}{V} \tag{3}$$

式中:40.08 g/mol 为钙离子的摩尔质量; V_1 为滴定中消耗的乙二胺四乙酸钠标准滴定溶液的体积, mL; c 为乙二胺四乙酸钠标准滴定溶液的实际浓度, mol/L; V 为所用氯化钙标准溶液体积, mL。

阻垢率 $\eta_{\text{阻垢}}$ 按(4)式计算:

$$\eta_{\text{阻垢}} = \frac{\rho_1 - \rho_0}{0.24 \text{ mg/mL} - \rho_0} \times 100\% \tag{4}$$

式中: ρ_1 和 ρ_0 分别为加入、未加缓蚀阻垢剂实验后的 Ca^{2+} 质量浓度, mg/mL;0.24 mg/mL 为实验前配制好的试液中的 Ca^{2+} 质量浓度。

2 结果与讨论

2.1 实验用水水质分析

由表 3 可以看出,经过深度处理的石化污水各项指标均在循环冷却水的允许范围^[5]之内,其中 pH 值、浊度、铁含量、BOD、总硬度、总碱度等指标比较稳定,而 COD 和总磷的指标较高。

表 3 实验用水的水质数据

Tab.3 The quality data of experimental water

项目	数值	项目	数值
pH 值	7.2	总碱度/(mg · L ⁻¹)	41.2
浊度/(mg · L ⁻¹)	3.01	总磷/(mg · L ⁻¹)	0.65
铁/(mg · L ⁻¹)	0.16	氨氮/(mg · L ⁻¹)	0.7
BOD/(mg · L ⁻¹)	5	氯离子/(mg · L ⁻¹)	98.1
COD/(mg · L ⁻¹)	50	硫酸盐/(mg · L ⁻¹)	218.5
总硬度/(mg · L ⁻¹)	72.8	溶解性总固体/(mg · L ⁻¹)	560.5

2.2 缓蚀性能研究

旋转挂片动态实验结果见表 4。可以看出,在石化循环补充水中分别加入 20 种配方的缓蚀阻垢剂,缓蚀率高于 95% 的是 4[#],6[#],9[#],11[#],18[#]和 19[#],且平均腐蚀速率均低于国家腐蚀速率控制标准(0.075 mm/a),将其分别命名为 PEHZ-1,PEHZ-2,PEHZ-3,PEHZ-4,PEHZ-5 和 PEHZ-6。实验后还发现,未添加缓蚀阻垢剂时,Q235 钢的腐蚀严重,还存在点腐蚀现象;加入 PEHZ-2 或 PEHZ-5 时,钢板表面光亮,无点腐蚀,缓蚀效果较好;加入 PEHZ-1,PEHZ-3,PEHZ-4 或 PEHZ-6 时,钢板腐蚀轻微,腐蚀面呈扇形,但无点腐蚀。

表 4 复合缓蚀阻垢剂的缓蚀性能测定结果

Tab.4 The measurement results of corrosion performance composite scale and corrosion inhibitor

缓蚀阻垢剂	平均腐蚀速率/(mm · a ⁻¹)	缓蚀率/%	缓蚀阻垢剂	平均腐蚀速率/(mm · a ⁻¹)	缓蚀率/%
未加	0.7702		11 [#]	0.0369	95.21
1 [#]	0.0658	91.46	12 [#]	0.1526	80.19
2 [#]	0.1271	83.49	13 [#]	0.1780	76.89
3 [#]	0.3604	53.21	14 [#]	0.0639	91.70
4 [#]	0.0311	95.96	15 [#]	0.1361	82.33
5 [#]	0.0593	92.30	16 [#]	0.0432	94.39
6 [#]	0.0294	96.18	17 [#]	0.0625	91.88
7 [#]	0.0428	94.44	18 [#]	0.0204	97.35
8 [#]	0.1453	81.13	19 [#]	0.0361	95.31
9 [#]	0.0319	95.85	20 [#]	0.0630	91.82
10 [#]	0.2351	69.47			

图 1 给出了上述六种缓蚀阻垢剂和常用市售缓蚀阻垢剂的缓蚀率对比结果,可见这六种复合型缓蚀阻垢剂的缓蚀性能更优。这是因为复配的药剂之间存在

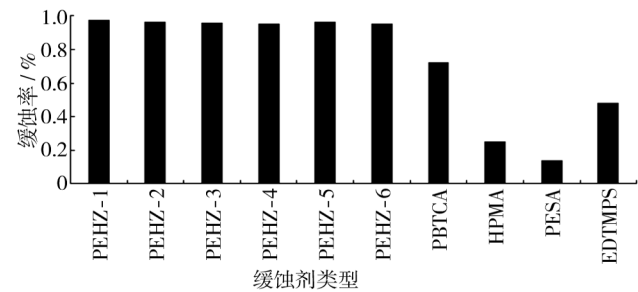


图 1 复合型缓蚀阻垢剂与市售缓蚀阻垢剂的对比

Fig.1 Composite scale and corrosion inhibitor with commercially available contrast of scale and corrosion inhibitor

协调效应,因而提高了缓蚀性能。

2.3 阻垢性能研究

测定了前述六种复合型缓蚀阻垢剂和市售主要缓蚀阻垢剂的阻垢性能,实验结果见表 5。

表 5 不同缓蚀阻垢剂的阻垢效果对比

Tab.5 Inhibition effect comparison of different scale and corrosion inhibitor

缓蚀阻垢剂	实验后 Ca ²⁺ 质量浓度/(mg · L ⁻¹)	平均阻垢率/%
未加	34.07	
PEHZ-1	231.70	95.97
PEHZ-2	231.60	95.92
PEHZ-3	237.10	98.59
PEHZ-4	235.70	97.95
PEHZ-5	238.50	99.27
PEHZ-6	231.70	95.97
PBTCA	224.80	92.96
HPMA	218.04	89.33
PESA	231.60	95.92
EDTMPS	40.88	3.30

由表 5 可知,前述六种复合型缓蚀阻垢剂的阻垢率都在 95% 以上,说明阻垢效果很好。其中,PEHZ-3 和 PEHZ-5 的阻垢性能最好,达到 98% 以上。此外,这六种复合型缓蚀阻垢剂属于高效、低磷或无磷的配方,排放不会对环境造成污染。

3 结论

文中配制的复合型缓蚀阻垢剂 PEHZ-1,PEHZ-2,PEHZ-3,PEHZ-4,PEHZ-5 和 PEHZ-6,对石化循环补充水的缓蚀率和阻垢率均大于 95%,具有高效的缓蚀性能和优良的阻垢分散性,在相同条件下优于常用的市售水处理缓蚀阻垢剂。其中 PEHZ-5 的缓蚀、阻垢性能最好,该配方具有高效、环保的特点,若用于工业生产,经济效益显著。

[参 考 文 献]

[1] 贾丰春,李自托,董泉玉. 工业循环冷却水阻垢剂研究现状与发展[J]. 工业水处理技术,2006,26(4):13—14.

[2] 雷玲,俞斌. 低磷高效水处理剂研究进展[J]. 化工时刊,2004,12(12):22—24.

[3] 刘臻臻,陈英文,惠祖刚,等. 石化废水回用于循环冷却水的复合缓蚀阻垢剂开发[J]. 工业水处理技术,2011,31(3):57—59.

[4] 中国石化总公司生产部及发展部. 冷却水分析和试验方法[M]. 安庆:安庆石油化工总厂,1993.

[5] 杜海军,吴雪梅,张凡华,等. 深度处理污水在循环冷却水系统回用的研究[J]. 石油炼制与化工,2011(8):79—82.