



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102198982 A

(43) 申请公布日 2011.09.28

(21) 申请号 201010134772.6

(22) 申请日 2010.03.26

(71) 申请人 中国石油天然气股份有限公司

地址 100007 北京市东城区东直门北大街9号中国石油大厦

(72) 发明人 李莲明 徐海升 龙运辉 李谦定

晁琼萧 黄雪萍 韩东兴 马渊

王喜娟 王娜 李慧 王霞

(74) 专利代理机构 北京市中实友知识产权代理

有限责任公司 11013

代理人 谢小延

(51) Int. Cl.

C02F 5/14 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 11 页

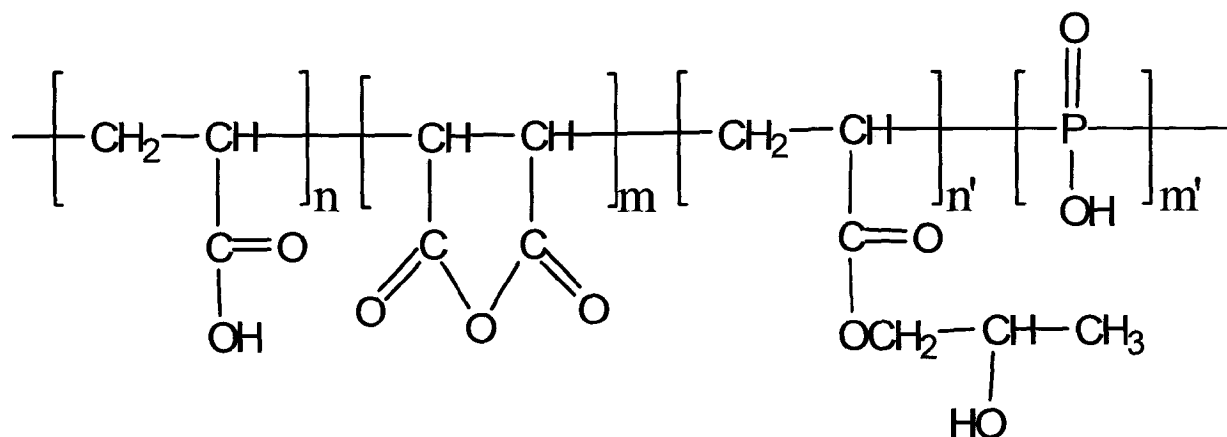
(54) 发明名称

一种循环冷却水阻垢缓蚀剂

(57) 摘要

本发明涉及一种循环冷却水阻垢缓释剂;按重量百分比由下列成分构成:2-磷酸丁烷-1,2,4-三羧酸 15~30%或/和2-羟基膦基乙酸 5~20%;和氨基三甲叉膦酸 10~30%或/和羟基亚乙基二膦酸 5~10%或/和聚丙烯酸 10~20%或/和聚马来酸酐 5~20%;和苯并三唑 1~2%或甲基苯并三唑 1~2%;或/和膦羧酸类共聚物 10~20%和去离子水余量;阻CaCO₃性能和缓蚀性能均优于IDA-II缓蚀阻垢剂,对Zn²⁺的稳定性能也优于IDA-II;投加浓度50mg/L~100mg/L时,其含磷量也仅为0.210mg/L(以PO₄³⁻计),低于一级标准中的磷排放的限值(≤0.5mg/L)。

1. 一种循环冷却水阻垢缓蚀剂,其特征在于:按重量百分比由下列成分构成:
 2- 膦酸丁烷 -1,2,4- 三羧酸 15 ~ 30%或 / 和 2- 羟基膦基乙酸 5 ~ 20% ;
 和氨基三甲叉膦酸 10 ~ 30%或 / 和羟基亚乙基二膦酸 5 ~ 10%或 / 和聚丙烯酸 10 ~ 20%或 / 和聚马来酸酐 5 ~ 20% ;
 和苯并三唑 1 ~ 2%或甲基苯并三唑 1 ~ 2% ;
 或 / 和膦羧酸类共聚物 10 ~ 20%
 和去离子水余量。
2. 根据权利要求所述的循环冷却水阻垢缓蚀剂,其特征在于:
 所述的的膦羧酸类共聚物的结构式为:



式中 $m = 2 \sim 6$, $n = 2 \sim 12$, $n' = 2 \sim 5$, $m' = 1 \sim 3$ 。

一种循环冷却水阻垢缓蚀剂

技术领域：

[0001] 本发明涉及一种多功能循环冷却水处理阻垢缓释剂，用于油气田注水系统控制水垢、防止腐蚀、解决水中微生物生长和繁殖等问题。

背景技术：

[0002] 在工业用水中，冷却水的用量居首位，约占 80%。节约冷却水的办法是采用循环冷却水，并提高浓缩倍数。但在循环冷却水系统中，由于水温升高、水的蒸发、各种无机离子和有机物质的浓缩使循环水的硬度、碱度和 pH 值自然升高，使得水中游离及溶解的 CO_2 大量逸散，给水管道和用水设备内就会形成 CaCO_3 沉淀，引起系统内 CaCO_3 结垢；而且水中所含的溶解性气体、腐蚀性盐类与酸类等电解质与金属接触而金属表面析出 Fe^{2+} ，使设备和管道金属遭到破坏。为了减少设备腐蚀，提高设备利用率，节约能源、水源，确保生产的正常运行，目前最常用的方法就是向循环冷却水中添加各种水处理剂。水处理剂中用量最大的是阻垢缓蚀剂，其用量占到水处理剂用量的 80% 以上。

[0003] 国外自 20 世纪 30 年代在循环水中使用阻垢缓蚀剂以来，水处理剂已由单一的铬系发展到现在的硅系、钼系、磷系、钨系以及全有机系等。我国在这方面的研究始于 20 世纪 70 年代，起步虽晚但起点高、发展快，目前已能生产上百个品种，基本上能够满足国内市场需求。目前，由于各种系列阻垢剂和缓蚀剂自身存在的缺陷，使它的应用受到了限制。为了获得较好的阻垢效果和缓蚀效果，国内外已广泛使用复合水处理阻垢缓蚀剂来控制设备的结垢和腐蚀问题，其原理就是利用协同效应，按照阳极型缓蚀剂与阴极型缓蚀剂复合，钝化膜缓蚀剂与吸附膜缓蚀剂复合，缓蚀剂与阻垢剂复合的思路，本着环保、经济、高效的原则，将具有不同的作用机理的缓蚀剂、阻垢剂单体进行了复合，设计出具有多种功能的复合阻垢缓蚀剂配方。其中全有机复合阻垢缓蚀剂配方由于其具有无毒、无污染，没有聚磷的水解问题，无磷酸钙垢的危险，适用于高 pH、高碱度、高硬度和高浓缩倍数的水质，因而得到了广泛的应用。根据“低磷和无磷的配方开发计划”的要求，初步确定不用调 pH 值的含有机磷系低磷配方，即由共聚物类阻垢分散剂、有机膦酸盐类和唑类组成的阻垢缓蚀剂配方。

发明内容：

[0004] 本发明的目的是提供一种多功能水处理阻垢缓释剂，解决由于各种系列阻垢剂和缓蚀剂自身存在的缺陷，使其应用受到了限制，获得较好的阻垢效果和缓蚀效果，解决油气田注水系统控制水垢、防止腐蚀、解决水中微生物生长和繁殖等问题。

[0005] 本发明所述的多功能水处理阻垢缓释剂是按重量百分比由下列成分构成：

[0006] 2-膦酸丁烷-1,2,4-三羧酸 15 ~ 30% 或 / 和 2-羟基膦基乙酸 5 ~ 20%；

[0007] 和氨基三甲叉膦酸 10 ~ 30% 或 / 和羟基亚乙基二膦酸 5 ~ 10% 或 / 和聚丙烯酸 10 ~ 20% 或 / 和聚马来酸酐 5 ~ 20%；

[0008] 和苯并三唑 1 ~ 2% 或甲基苯并三唑 1 ~ 2%；

[0009] 或 / 和膦羧酸类共聚物 10 ~ 20%

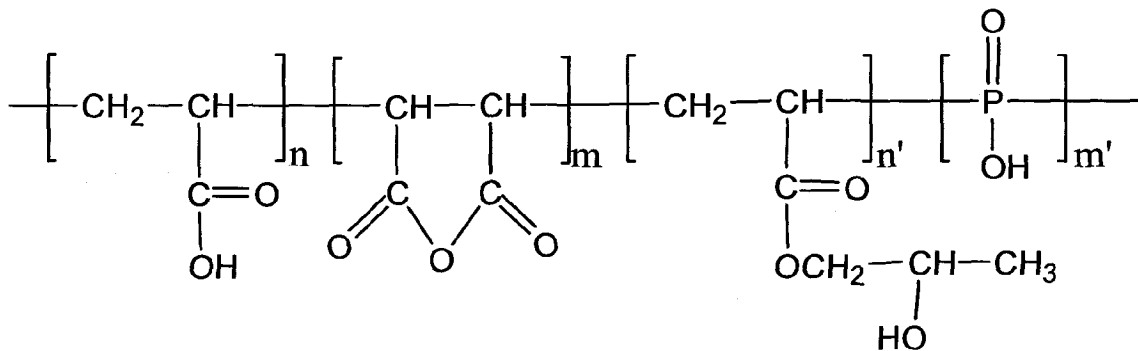
[0010] 和去离子水余量。

[0011] 共聚物类阻垢分散剂是 20 世纪 80 年代以来开发的一类新型水处理剂。丙烯酸类共聚物对 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 等离子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、防垢作用。马来酸共聚物具有良好的阻 CaCO_3 、 CaSO_4 、 BaSO_4 垢的效果。含磷聚合物的特点是分子上同时有 $=\text{PO}(\text{OH})$ 基和 $-\text{COOH}$ 基,因而具有较好的阻垢和缓蚀能力。因此选用聚丙烯酸 (PAA)、聚马来酸酐 (HPMA) 和膦羧酸类共聚物 (MAHS) 作为复合阻垢缓蚀剂的阻垢组分。

[0012] 有机膦酸盐是当前国内工业上应用最广的一类水处理剂,性能较好,其种类较多,以羟基亚乙基二膦酸 (HEDP)、氨基三甲叉膦酸 (ATMP)、乙二胺四甲叉膦酸 (EDTMP) 等为代表,之后开发应用的是性能好、磷含量低的 2-膦酸丁烷-1,2,4-三羧酸 (PBTCA) 和 2-羟基膦基乙酸 (HPA)。由于有机膦酸(盐)分子中含有比较牢固的 C-P 键,稳定性好,在高剂量下阴极缓蚀效果突出,且有较好的协同效应,因而在磷系配方及全有机配方中一直占据统治地位,与聚羧酸复合作缓蚀阻垢剂。苯并三唑 (BTA) 和甲基苯并三唑 (TTA) 是铜及合金有效的缓蚀剂,抗氧化作用很强,但价格较高,与磷系配方和氧化性杀生剂具有良好相容性。因此选用 HEDP、ATMP、EDTMP、PBTCA、HPA、BTA 和 TTA 作为复合阻垢缓蚀剂的缓蚀组分。

[0013] 研制的膦羧酸类共聚物 MAHS 的结构式如下:

[0014]



[0015] 式中 m 、 n 、 n' 、 m' 均为正整数,其中 $m = 2 \sim 6$, $n = 2 \sim 12$, $n' = 2 \sim 5$, $m' = 1 \sim 3$ 。MAHS 的制备方法如下:在装有搅拌器、平衡滴液漏斗和冷凝管的四口烧瓶中,先加入水、催化剂(硫酸亚铁/硫酸镍)、马来酸酐和含磷单体(次亚磷酸钠,用量 $8\% \sim 12\%$),在不断搅拌下加热至约 70°C ,待加入的固体溶解后,再同时从分别盛有引发剂($30\% \text{H}_2\text{O}_2$,用量 $3\% \sim 6\%$)和丙烯酸与丙烯酸羟丙酯混合溶液的滴液漏斗中缓慢地向反应瓶中滴加引发剂及反应单体,加完后维持该温度,继续反应 3 小时,即得黄色透明的 MAHS 溶液。

[0016] 实验室复合阻垢缓蚀剂 ZHJ-11 系列在模拟水样和生产现场水样中的阻 CaCO_3 性能和缓蚀性能均优于 IDA-II 缓蚀阻垢剂,同时对 Zn^{2+} 的稳定性能也优于 IDA-II 对 Zn^{2+} 的稳定性能,表现出了良好的应用效果;且当 ZHJ-11 系列阻垢缓蚀剂的投加浓度 $50\text{mg/L} \sim 100\text{mg/L}$,即使最大投加量达到 100mg/L 时,其含磷量也仅为 0.210mg/L (以 PO_4^{3-}),远低于我国《污水综合排放标准 (GB8978-1996)》一级标准中的磷排放的限值 ($\leq 0.5\text{mg/L}$),因此, ZHJ-11 系列属低磷复合阻垢缓蚀剂。这有利于环境保护,从环境友好方面看, ZHJ-11 阻垢缓蚀剂具有良好的应用前景。

具体实施方式

[0017] 实施例 1-11

[0018] 阻垢缓蚀剂配方

[0019]

成份 编号	PBTCA	HPA	ATMP	HEDP	PAA	HPMA	BTA	TTA	MAHS
ZHJ-1		10%	25%	10%	20%	5%		1%	
ZHJ-2	10%		25%	10%	20%	5%	1%		
ZHJ-3	20%				20%	20%		2%	
ZHJ-4		20%			20%	20%	2%		
ZHJ-5	30%			5%		5%	2%		20%
ZHJ-6		5%	30%	10%	20%	5%		2%	
ZHJ-7	15%		20%	10%			2%		20%
ZHJ-8	25%		10%		10%			2%	20%
ZHJ-9	20%	5%			20%	10%		2%	
ZHJ-10	20%		15%	5%	10%		2%		10%
ZHJ-11	15%	5%		10%		10%	2%		15%
配方含量	15~30%	5~20%	10~30%	5~10%	10~20%	5~20%	1~2%	1~2%	10~20%

[0020]

[0021] 注：其余为去离子水。

[0022] 1、阻垢缓蚀剂筛选与评价

[0023] (1) 实验部分

[0024] ①阻垢缓蚀用模拟配水

[0025] 实验选用《HGT2159-91 水处理剂缓蚀性能的测定》标准中推荐的循环冷却水标准配制水,其组成如表 1 所示。

[0026] 表 1 标准配制水组成

[0027]

pH	组成/(mg/L)						总矿化度 mg/L	水型
	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻		
6.50	304.7	200.0	98.6	754.3	394.4	122.0	1874.0	CaCl ₂

[0028] ②现场水质分析结果(对比水样)

[0029] 对生产现厂循环冷却水水样进行分析,结果见表 2。

[0030] 表 2 生产现厂水样分析结果

[0031]

pH	组成/(mg/L)									总矿化度	水型
	Na ⁺ +K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	S ²⁻	HCO ₃ ⁻	mg/L	
8.10	64.72	37.68	10.29	0.04	0.08	15.59	26.75	0.75	248.12	404.38	Na ₂ SO ₄

[0032] 2、阻垢缓蚀剂筛选评价方法

[0033] (1) 静态阻碳酸钙垢评价方法

[0034] 实验按中国石化总公司《冷却水分析和实验方法》中实验 401 进行（浓缩倍数 K = 2）。

[0035] 阻垢率的计算公式如式 (1) 所示。

$$[0036] \quad \eta = \frac{V_1 - V_0}{V_2 - V_0} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(1)$$

[0037] 式中： η — 碳酸钙的阻垢率，%；

[0038] V_0 — 空白实验后消耗的 EDAT 标准溶液的体积，mL；

[0039] V_1 — 加药剂实验后消耗的 EDAT 标准溶液的体积，mL；

[0040] V_2 — 常温配置水中总钙消耗的 EDTA 标准溶液的体积，mL。

[0041] (2) 静态挂片评价方法

[0042] 参考中华人民共和国石油天然气行业标准《SY/T5273-2000 油田采出水用缓蚀剂性能评定方法》对合成产物进行缓蚀性能评价。选用 A3 碳钢片进行腐蚀实验，根据试片的腐蚀失重，计算均匀腐蚀速率和缓蚀率。

[0043] 均匀腐蚀速率 r_{corr} 按下式 (2) 计算：

$$[0044] \quad r_{\text{corr}} = \frac{8.76 \times 10^4 \times (m - m_1)}{S_1 \cdot t \cdot \rho} \quad \dots\dots\dots(2)$$

[0045] 式中： r_{corr} — 均匀腐蚀速率，mm/a；

[0046] m — 试验前的试片质量，g；

[0047] m_1 — 试验后的试片质量，g；

[0048] S_1 — 试片的总面积，cm²；

[0049] ρ — 试片材料的密度，g/cm³；

[0050] t — 试验时间，h。

[0051] 缓蚀率 η_1 按下式 (3) 计算：

$$[0052] \quad \eta_1 = \frac{\Delta m_0 - \Delta m_1}{\Delta m_0} \times 100 \quad \dots\dots\dots(3)$$

[0053] 式中： η_1 — 缓蚀率，%

[0054] Δm_0 — 空白试验中试片的质量损失，g；

[0055] Δm_1 — 加药试验中试片的质量损失，g。

[0056] (3) 静态阻锌盐实验

[0057] 锌盐沉积实验按中国石化总公司《冷却水分析和实验方法》中实验 403 进行。

[0058] 阻垢率公式按下式 (4) 计算。

$$[0059] \quad A = \frac{C_1 - C_0}{5 - C_0} \times 100\%$$

[0060] (4)

[0061] 式中 :A- 锌盐的阻垢率, % ;

[0062] C_0 - 空白实验后溶液中可溶性 Zn^{2+} 质量浓度, mg/L ;

[0063] C_1 - 加药剂实验后溶液中可溶性 Zn^{2+} 质量浓度, mg/L ;

[0064] 5- 实验前实测 Zn^{2+} 质量浓度, mg/L。

[0065] 3、实验结果

[0066] 经过分析对比, 实验将选出的阻垢组分和缓蚀剂组分按一定量比例进行复合, 并将复合后的阻垢缓蚀剂命名为 ZHJ-1、ZHJ-2、ZHJ-3、ZHJ-4 和 ZHJ-5 (配方见附表), 对其进行第一轮物化性能和阻垢缓蚀性能测试。

[0067] (1) 阻垢缓蚀剂物化性能测试

[0068] 阻垢缓蚀剂性能的好坏不仅仅用阻垢率和缓蚀率进行评价, 还必须具备较好的物化性能, 包括外观、水溶性和乳化性等。将复合阻垢缓蚀剂 ZHJ-1、ZHJ-2、ZHJ-3、ZHJ-4、ZHJ-5 与市面销售产品 TH-503、TH-619B 和 TH-628 (对比产品) 的物化性能参照相关文献方法进行了测试, 阻垢缓蚀剂质量浓度均为 $50\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 测试结果见表 3。

[0069] 表 3 阻垢缓蚀剂物化性能测试结果

[0070]

阻垢缓蚀剂名称	外观	水溶性	乳化倾向
ZHJ-1	黄色透明液体	溶解性好	无乳化性
ZHJ-2	黄色透明液体	溶解性好	无乳化性
ZHJ-3	橙黄色透明液体	溶解性好	无乳化性
ZHJ-4	橙黄色透明液体	溶解性好	无乳化性
TH-503	黄色透明液体	溶解性好	无乳化性
TH-619B	橙色透明液体	溶解性好	无乳化性
TH-628	橙黄色透明液体	溶解性好	无乳化性
ZHJ-5	无色透明液体	溶解性好	无乳化性

[0071] 从表 3 可以看出, 所有阻垢缓蚀剂均在水中具有良好的溶解性, 均无乳化倾向。

[0072] (2) 第一轮阻垢缓蚀剂筛选实验

[0073] ①静态阻碳酸钙垢实验

[0074] 实验采用模拟配水, 在 $\rho(\text{Ca}^{2+}) = 500\text{mg/L}$, $\rho(\text{HCO}_3^-) = 200\text{mg/L}$ (两者均以 CaCO_3 计), $\rho(\text{SO}_4^{2-}) = 559\text{mg/L}$ (以 CaSO_4 计), 温度为 80°C 不变的条件下, 测定了复合阻垢缓蚀剂 ZHJ-1、ZHJ-2、ZHJ-3、ZHJ-4、ZHJ-5 与 TH-503、TH-619B 和 TH-628 阻垢缓蚀剂在不同质量浓度下对 CaCO_3 的阻垢性能, 结果如表 4 所示。

[0075] 表 4 第一轮阻碳酸钙垢实验结果

[0076]

名称	阻垢缓蚀剂加量	6 mg/L	12 mg/L	25 mg/L	50 mg/L
	阻垢率/%				
ZHJ-1		74.29	92.12	94.95	88.84
ZHJ-2		37.14	81.82	78.28	76.79
ZHJ-3		46.57	83.94	93.43	91.96
ZHJ-4		54.86	91.21	95.45	92.41
TH-503		53.14	52.42	83.33	78.57
TH-619B		48.86	61.21	77.27	80.80
TH-628		53.43	68.18	79.29	76.79
ZHJ-5		80.29	86.36	96.97	93.75

[0077] ②静态挂片评价实验

[0078] 实验选用 A3 钢片, 在 80℃ 时保温 10d, 评价了在模拟配水中加入 50mg/L 的复合阻垢缓蚀剂 ZHJ-1、ZHJ-2、ZHJ-3、ZHJ-4、ZHJ-5 与 TH-503、TH-619B、TH-628 阻垢缓蚀剂的缓蚀效果如表 5 所示。

[0079] 表 5 第一轮静态挂片评价结果

[0080]

阻垢缓蚀剂名称	质量损失 /g	均匀腐蚀速率 / (mm/a)	缓蚀率 /%
ZHJ-1	0.0526	0.1256	44.51
ZHJ-2	0.0278	0.0664	70.68
ZHJ-3	0.0372	0.0888	60.76
ZHJ-4	0.0354	0.0845	62.66
TH-503	0.0281	0.0671	70.36
TH-619B	0.0394	0.0941	58.44
TH-628	0.0417	0.0996	56.01
ZHJ-5	0.0387	0.0924	59.18
空白	0.0948	0.2263	

[0081] 根据以上实验结果, 适当调整配方, 将调整后的复合阻垢缓蚀剂命名为 ZHJ-6、ZHJ-7、ZHJ-8、ZHJ-9、ZHJ-10 和 ZHJ-11 (配方见附表)。

[0082] (3) 第二轮阻垢缓蚀剂物化性能测试

[0083] 第二轮阻垢缓蚀剂的物化性能测试结果见表 6。

[0084] 表 6 第二轮阻垢缓蚀剂物化性能测试结果

[0085]

阻垢缓蚀剂名称	外观	水溶性	乳化倾向
ZHJ-6	黄色透明液体	溶解性好	无乳化性
ZHJ-7	无色透明液体	溶解性好	无乳化性
ZHJ-8	淡黄色透明液体	溶解性好	无乳化性
ZHJ-9	黄色透明液体	溶解性好	无乳化性
ZHJ-10	黄色透明液体	溶解性好	无乳化性
ZHJ-11	黄色透明液体	溶解性好	无乳化性

[0086] 从表 6 可以看出,所有复合阻垢缓蚀剂均在水中具有良好的溶解性,均无乳化倾向。

[0087] (4) 第二轮阻垢缓蚀剂筛选实验

[0088] ①静态阻碳酸钙垢实验

[0089] 实验采用模拟配水,在 $\rho(\text{Ca}^{2+}) = 500\text{mg/L}$, $\rho(\text{HCO}_3^-) = 200\text{mg/L}$ (两者均以 CaCO_3 计), $\rho(\text{SO}_4^{2-}) = 559\text{mg/L}$ (以 CaSO_4 计),温度为 80°C 不变的条件下,选用表 4 中阻 CaCO_3 垢性能比较好 ZHJ-4 和 ZHJ-5 阻垢缓蚀剂与复合阻垢缓蚀剂 ZHJ-6、ZHJ-7、ZHJ-8、ZHJ-9、ZHJ-10 和 ZHJ-11。测定了其在不同质量浓度下对 CaCO_3 的阻垢性能,结果见表 7。

[0090] 表 7 第二轮阻碳酸钙垢实验结果

[0091]

名称	阻垢缓蚀剂加量	12 mg/L	25 mg/L	50 mg/L
	阻垢率/%			
ZHJ-4		89.16	95.83	91.57
ZHJ-5		83.73	96.88	93.37
ZHJ-6		79.52	94.27	88.55
ZHJ-7		82.53	95.31	93.37
ZHJ-8		90.36	97.40	95.78
ZHJ-9		85.54	89.06	90.96
ZHJ-10		90.96	97.92	96.39
ZHJ-11		92.17	99.48	98.19

[0092] ②静态挂片评价实验

[0093] 实验选用 A3 钢片,在 80°C 保温 10d,选用表 5 中缓蚀性能较好的 ZHJ-2 和 TH-503 阻垢剂与复合阻垢缓蚀剂 ZHJ-6、ZHJ-7、ZHJ-8、ZHJ-9、ZHJ-10 和 ZHJ-11,评价了其在标准配水中加入 50mg/L 的复合阻垢缓蚀剂的缓蚀效果如表 8 所示。

[0094] 表 8 第二轮静态挂片评价结果

[0095]

阻垢缓蚀剂名称	质量损失 /g	均匀腐蚀速率 /(mm/a)	缓蚀率 /%
ZHJ-2	0.0278	0.0664	70.46
TH-503	0.0243	0.0580	74.18
ZHJ-6	0.0304	0.0726	67.69
ZHJ-7	0.0226	0.0540	75.98
ZHJ-8	0.0151	0.0359	84.01
ZHJ-9	0.0340	0.0812	63.87
ZHJ-10	0.0133	0.0318	85.87
ZHJ-11	0.0104	0.0248	88.95
空白	0.0941	0.2247	

[0096] 综合表 4 ~ 表 8 实验结果, 确定 ZHJ-11 阻垢缓蚀剂 (以下简称 ZHJ-11) 的配方为最优的复合阻垢缓蚀剂配方, 对其进行应用效果评价。

[0097] 4、ZHJ-11 阻垢缓蚀剂应用效果评价 (对比实验)

[0098] (1) 阻垢缓蚀剂在模拟水中的效果对比

[0099] ①静态阻碳酸钙垢实验

[0100] 实验采用模拟配水, 在 $\rho(\text{Ca}^{2+}) = 500\text{mg/L}$, $\rho(\text{HCO}_3^-) = 200\text{mg/L}$ (两者均以 CaCO_3 计), $\rho(\text{SO}_4^{2-}) = 559\text{mg/L}$ (以 CaSO_4 计), 温度为 80°C 不变的条件下, 测定了研制的 ZHJ-11 阻垢缓蚀剂和对比阻垢缓蚀剂样品 (代号为 IDA-II) 阻 CaCO_3 垢性能, 结果如表 9 所示。

[0101] 表 9 ZHJ-11 和 IDA-II 在模拟水中的阻垢性能

名称	阻垢缓蚀剂加量			
	6 mg/L	12 mg/L	25 mg/L	50 mg/L
ZHJ-11	84.19	91.40	99.53	97.67
IDA-II	57.21	83.72	92.09	91.16

[0103] ②静态挂片评价实验

[0104] 实验选用 A3 钢片, 在 80°C 时保温 10d, 评价了在模拟配水中加入 50mg/L 的 ZHJ-11 和 IDA-II 的缓蚀效果如表 10 所示。

[0105] 表 10 ZHJ-11 和 IDA-II 在模拟水中的缓蚀性能

[0106]

阻垢缓蚀剂名称	阻垢缓蚀剂质量浓度/(mg/L)	质量损失/g	均匀腐蚀速率/(mm/a)	缓蚀率/%
ZHJ-11	12	0.0319	0.0762	66.56
	25	0.0187	0.0446	80.40
	50	0.0100	0.0239	89.52
	75	0.0106	0.0253	88.89
IDA-II	12	0.0401	0.0957	57.97
	25	0.0314	0.0750	67.09
	50	0.0188	0.0449	80.29
	75	0.0196	0.0468	79.45
空白		0.0954	0.2278	

[0107] (2) 阻垢缓蚀剂在现场水中的效果对比

[0108] ①静态阻碳酸钙垢实验

[0109] 实验采用生产现场水样,在 $\rho(\text{Ca}^{2+}) = 500\text{mg/L}$, $\rho(\text{HCO}_3^-) = 200\text{mg/L}$ (两者均以 CaCO_3 计), $\rho(\text{SO}_4^{2-}) = 559\text{mg/L}$ (以 CaSO_4 计),温度为 80°C 不变的条件下,测定了 ZHJ-11 和 IDA-II 对 CaCO_3 垢的阻垢性能,结果如表 11 所示。

[0110] 表 11 ZHJ-11 和 IDA-II 在现场水中的阻垢性能

[0111]

阻垢缓蚀剂加量 名称 阻垢率/%		6 mg/L	12 mg/L	25 mg/L	50 mg/L
		ZHJ-11	87.35	95.72	100.00
IDA-II	79.96	90.66	94.55	94.16	

[0112] ②静态挂片评价实验

[0113] 实验选用 A3 钢片,在 80°C 时保温 10d,评价了在生产现场水样中加入 50mg/L 的 ZHJ-11 和 IDA-II 的缓蚀效果如表 12 所示。

[0114] 表 12 ZHJ-11 和 IDA-II 在现场水中的缓蚀性能

[0115]

阻垢缓蚀剂名称	阻垢缓蚀剂质量浓度/(mg/L)	质量损失/g	均匀腐蚀速率/(mm/a)	缓蚀率/%
ZHJ-11	12	0.0189	0.0451	71.96
	25	0.0092	0.0220	86.35
	50	0.0022	0.0053	96.74
	75	0.0035	0.0084	94.81
IDA-II	12	0.0246	0.0587	63.50
	25	0.0174	0.0415	74.18
	50	0.0106	0.0253	84.27
	75	0.0114	0.0272	83.09
空白		0.0674	0.1609	

[0116] 实验在 $\rho(\text{Ca}^{2+}) = 250\text{mg/L}$, $\rho(\text{HCO}_3^-) = 250\text{mg/L}$ (两者均以 CaCO_3 、稳定锌性能对比₃计), $\rho(\text{Zn}^{2+}) = 5.0\text{mg/L}$, $\text{pH} = 8.80$, 时间为 10h, 水浴温度为 80°C 不变的条件下, 测定了 ZHJ-11 和 IDA-II 对 Zn^{2+} 的稳定性能, 结果如表 13 所示。

[0117] 表 13 ZHJ-11 和 IDA-II 对 Zn^{2+} 的稳定性能

[0118]

名称	阻垢缓蚀剂加量				
	10mg/L	20mg/L	30mg/L	40 mg/L	50mg/L
ZHJ-11	60.21	73.20	79.11	85.80	85.02
IDA-II	35.40	40.82	52.94	60.79	59.63

[0119] 综合表 9 ~ 表 13 可知, 实验室复合阻垢缓蚀剂 ZHJ-11 在模拟水样和生产现场水样中的阻 CaCO_3 性能和缓蚀性能均优于 IDA-II 缓蚀阻垢剂, 同时 ZHJ-11 对 Zn^{2+} 的稳定性能也优于 IDA-II 对 Zn^{2+} 的稳定性能, 表现出了良好的应用效果。

[0120] 6、ZHJ-11 阻垢缓蚀剂优势分析

[0121] 阻垢缓蚀剂配方能否得到实际应用, 除了受到其性能优劣的制约外, 很大程度上取决于其是否经济和环保, 如果配方在现场应用的成本高得无法接受或者对环境危害大, 即使其性能再优异, 也不可能被采用。因此, 经济因素和环保因素都是水处理剂是否能在市场上得到广泛推广和应用的重要因素, 需要对其配方进行经济性评估和环境因素评估。

[0122] (1) 经济因素分析

[0123] 使用 ZHJ-11 后, 循环水运行浓缩倍数可达 3.5~4.5, 若 1a 补充水量为 $200 \times 10^4 \text{m}^3$, 则补水费用为 100×10^4 元。

[0124] ZHJ-11 阻垢缓蚀剂投加量按 50mg/L 计, 根据市场药剂平均价格核算, 每吨补充水的药剂处理费用为 0.249 元/吨。若补充水量为 $200 \times 10^4 \text{m}^3$, 则每年总的投加药剂费用为 49.8×10^4 元。

[0125] 因此, 使用 ZHJ-11 阻垢缓蚀剂后, 生产现场循环水系统 1a 消费补充水费及药剂费用共计约为 149.8×10^4 元。

[0126] (2) 环境因素分析

[0127] 不同质量浓度添加下的 ZHJ-11 在相应水溶液中的磷含量如表 14 所示。

[0128] 表 14 不同质量浓度添加下的 ZHJ-11 在相应水溶液中的磷含量

[0129]

ZHJ-11 质量浓度 // (mg/L)	相应水溶液中的含磷量 (以 PO_4^{3-}) / (mg/L)
10	0.021
20	0.042
30	0.063
40	0.084
50	0.105
100	0.210

[0130] 有机含磷单体 PBTCA、HEDP 和 ATMP 的含磷量见表 15 所示。

[0131] 表 15 PBTCA、HEDP 和 ATMP 的含磷量

[0132]

单体名称	亚磷酸含量 (以 PO_3^{3-}) / %	正磷酸含量 (以 PO_4^{3-}) / %
PBTCA	0.8	0.5
HEDP	2.0	0.8
ATMP	3.5	0.8

[0133] 由上两表可知,当 ZHJ-11 阻垢缓蚀剂的投加浓度 50mg/L ~ 100mg/L,即使最大投加量达到 100mg/L 时,其含磷量也仅为 0.210mg/L (以 PO_4^{3-}),远低于我国《污水综合排放标准 (GB8978-1996)》一级标准中的磷排放的限值 ($\leq 0.5\text{mg/L}$),比表 15 中所列的有机磷酸盐的磷含量大大降低,因此, ZHJ-1 属低磷复合阻垢缓蚀剂。这有利于环境保护,从环境友好方面看, ZHJ-11 阻垢缓蚀剂具有良好的应用前景。