



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 104591411 B

(45) 授权公告日 2016. 05. 11

(21) 申请号 201410814449. 1

US 6019903 A, 2000. 02. 01,

(22) 申请日 2014. 12. 24

US 2009/0294725 A1, 2009. 12. 03,

(73) 专利权人 哈尔滨理工大学

审查员 石敏

地址 150080 黑龙江省哈尔滨市南岗区学府
路 52 号

(72) 发明人 李鹏

(74) 专利代理机构 北京高航知识产权代理有限
公司 11530

代理人 赵永强

(51) Int. Cl.

C02F 5/08(2006. 01)

C02F 5/10(2006. 01)

C02F 5/12(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101591073 A, 2009. 12. 02,

CN 103539269 A, 2014. 01. 29,

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种铝板式冷换设备的缓蚀阻垢方法

(57) 摘要

本发明公开了一种铝板式冷换设备的缓蚀阻垢方法，属于水处理领域。本发明中用到的缓蚀阻垢剂由 20~30 份酒石酸钙、10~20 份十八烷基糖苷、8~12 份苯并三氮唑、3~5 份双(羟甲基)咪唑烷基脲、15~20 份甲基硅烷醇、10~15 份尿囊素、12~15 份丙烯酸羟乙酯 / 丙烯酰二甲基牛磺酸钠共聚物、8~10 份甘油聚甲基丙烯酸酯和 60~70 份水组成，该缓蚀阻垢剂组分中不含有机或无机磷，是一种高分子聚合物与无机盐组合的复合型缓蚀阻垢剂，具有用量少，对环境、人体和作物没有危害等优点，是一种环境友好型缓蚀剂，对铝板式冷换设备具有优异的缓蚀效果，应用前景好。

1.一种铝板式冷换设备的缓蚀阻垢方法,其步骤为:

(1)制备无磷复合型缓释阻垢剂,缓释阻垢剂的组成成分及各组分的质量份数为:20-30份酒石酸钙、10-20份十八烷基糖昔、8-12份苯并三氮唑、3-5份双(羟甲基)咪唑烷基脲、15-20份甲基硅烷醇、10-15份尿囊素、12-15份丙烯酸羟乙酯/丙烯酰二甲基牛磺酸钠共聚物、8-10份甘油聚甲基丙烯酸酯、60-70份水;

(2)将步骤(1)中制备的缓释阻垢剂加入循环冷却水中,其中缓释阻垢剂在循环冷却水中的浓度为400-600ppm;

(3)将铝板式冷换设备中通入步骤(2)中含有缓释阻垢剂的循环冷却水,进行换热工艺。

2.根据权利要求1所述的一种铝板式冷换设备的缓蚀阻垢方法,其特征在于:步骤(1)中的缓释阻垢剂的各组分的质量份数为:25份酒石酸钙、20份十八烷基糖昔、10份苯并三氮唑、4份双(羟甲基)咪唑烷基脲、20份甲基硅烷醇、10份尿囊素、15份丙烯酸羟乙酯/丙烯酰二甲基牛磺酸钠共聚物、10份甘油聚甲基丙烯酸酯、65份水。

3.根据权利要求1所述的一种铝板式冷换设备的缓蚀阻垢方法,其特征在于:步骤(1)中的无磷复合型缓释阻垢剂的制备方法为:

(a)在反应瓶中加入丙烯酰二甲基牛磺酸钠、水和引发剂搅拌均匀,然后加热至80-90℃,其中丙烯酰二甲基牛磺酸钠、水和引发剂的质量比为(50-60):(30-40):1;

(b)将丙烯酸羟乙酯加入步骤(a)中的溶液中进行聚合反应,得到丙烯酸羟乙酯/丙烯酰二甲基牛磺酸钠共聚物,其中丙烯酸羟乙酯与丙烯酰二甲基牛磺酸钠的质量比为(1-1.5):1;

(c)按照质量份数称取20-30份酒石酸钙、8-10份甘油聚甲基丙烯酸酯、10-15份尿囊素和40-50份水搅拌溶解均匀,得到无磷复合型缓蚀阻垢剂的水相;

(d)然后依次将10-20份十八烷基糖昔、8-12份苯并三氮唑、15-20份甲基硅烷醇和20-30份水搅拌均匀得到无磷复合型缓蚀阻垢剂的乳化相;

(e)将步骤(d)中得到的乳化相加入步骤(c)中的水相中,然后依次加入3-5份双(羟甲基)咪唑烷基脲和12-15份步骤(b)中制备得到的丙烯酸羟乙酯/丙烯酰二甲基牛磺酸钠共聚物,搅拌均匀并加热至40-50℃进行乳化反应1-2h,得到无磷复合型缓蚀阻垢剂。

4.根据权利要求3所述的一种铝板式冷换设备的缓蚀阻垢方法,其特征在于:所述的步骤(a)中的引发剂为过硫酸钠或叔丁基过氧化氢中的一种。

5.根据权利要求3所述的一种铝板式冷换设备的缓蚀阻垢方法,其特征在于:所述的步骤(b)中丙烯酸羟乙酯与丙烯酰二甲基牛磺酸钠的质量比为1:1,聚合反应时间为3-4h,反应温度为85℃。

一种铝板式冷换设备的缓蚀阻垢方法

技术领域

[0001] 本发明属于水处理领域,更具体地说,涉及一种铝板式冷换设备的缓蚀阻垢方法。

背景技术

[0002] 我国是一个水资源严重缺乏的国家,有18个省、市、自治区的人均水资源低于联合国可持续发展委员会审议的人均占有水资源 2000 m^3 ,10个省、市、自治区低于 1000 m^3 的生存起码线,水资源的严重不足必将影响正常的生产生活,影响经济的发展,循环冷却水是工业用水的大户。由于淡水资源的日益短缺,工业冷却水处理药剂越来越受到人们的重视。有机膦酸是目前广泛使用的一类水处理剂,它是国外60年代中期开发,70年代被确认的一类水处理剂,具有良好的化学稳定性、耐高温性且兼具用量少、缓蚀和阻垢作用等特点。此外,有机膦酸对许多金属离子具有优异的螯合能力,它们解决了系统产生碳酸钙垢的问题,C-P键存在使其化学性能稳定、较耐高温,有明显“溶限效应”和“协同效应”。其缺陷是有机膦酸不能有效地抑制磷系和磷锌系水处理配方中产生的磷酸钙垢、锌垢和氧化铁沉积问题,含磷废水排放造成水体富营养化和海洋赤潮问题。国外已实施限磷或禁磷措施,我国也大力提倡低磷和无磷产品的开发。共聚物阻垢剂是进入80年代后开发的一种新型水处理剂,其性能优越、复配性好、无磷污染、发展前景广阔,但其价格高,单独使用不能满足水处理需要,故需加入其他组分复配后使用。

[0003] 经检索,中国专利申请公开号CN 101560022 B,申请日为2009年5月26日的专利文件公开了一种复合缓蚀阻垢剂,由有机膦酸15%~30%、丙烯酸或丙烯酸共聚物10%~20%、聚马来酸2%~10%、唑类衍生物1%~3%、多元有机胺磺酸盐15%~30%、二甲基甲酰胺或酒精2%~6%、水20%~35%质量配比的原料制成,该发明复合缓蚀阻垢剂用于中水作为循环冷却水的系统,能够解决中水循环水对设备造成的腐蚀,但是该复合缓蚀阻垢剂中含磷量较高且组分复杂,只适用于中水作为循环冷却水的系统,应用受到限制。中国专利申请公开号CN 101767885 A,申请日为2010年1月12日的专利文件公开了一种用于水处理设备的无磷缓蚀阻垢剂,其有效组分重量比为:衣康酸-丙烯酸-丙烯酸脂共聚物18-20%,2-丙烯酰胺-2-甲基丙烷磺酸-二乙基丙烯酰胺聚合物8-10%,聚环氧琥珀酸9-11%,水解聚马来酸酐10-12%,荧光素0.5-1.5%,水45-53%,该发明的主要组分为天然高分子化合物,具有天然环状结构,有螯合高价金属离子的活性基团,具有一定的缓蚀阻垢性能,但是缓蚀阻垢效果不好且组分中的荧光素有一定的毒性,对人体有伤害,会造成水体的二次污染。因此,为了满足目前的水处理需要,急需研发出一种毒性低,对环境、人体和作物没有危害,且缓蚀阻垢效率高的缓蚀阻垢剂。铝具有材质轻、导热好、易于加工以及在中性、近中性的水和大气中十分耐蚀等特点,广泛用于制造铝板式冷换设备、冷凝器、空冷器、结晶器、反应器、干燥器、贮槽、槽车及配管等,在建筑、交通运输、轻工与民用等行业也有大量的应用,铝冷换设备在使用一段时间后,灰尘、油污、工作介质等很容易在设备表面形成污垢,污垢下面铝材腐蚀的同时还形成较大的热阻,严重影响设备制冷作用,因此需要研究一种铝板式冷换设备的缓蚀阻垢方法。

发明内容

[0004] 1. 要解决的问题

[0005] 针对现有技术中没有适合于铝板式冷换设备的高效缓蚀阻垢方法以及的缓蚀阻垢剂存在使用量大、对环境有污染以及处理磷酸钙垢、锌垢和氧化铁沉积的效果差等问题，本发明提供一种铝板式冷换设备的缓蚀阻垢方法，本发明的缓蚀阻垢剂组分中不含有机或无机磷，是一种高分子聚合物与无机盐组合的复合型缓蚀阻垢剂，具有用量少，对环境、人体和作物没有危害等优点，是一种环境友好型缓蚀剂。

[0006] 2. 技术方案

[0007] 为了解决上述问题，本发明所采用的技术方案如下：

[0008] 一种铝板式冷换设备的缓蚀阻垢方法，其步骤为：

[0009] (1)制备无磷复合型缓释阻垢剂，缓释阻垢剂的组成成分及各组分的质量份数为：20-30份酒石酸钙、10-20份十八烷基糖苷、8-12份苯并三氮唑、3-5份双(羟甲基)咪唑烷基脲、15-20份甲基硅烷醇、10-15份尿囊素、12-15份丙烯酸羟乙酯/丙烯酰二甲基牛磺酸钠共聚物、8-10份甘油聚甲基丙烯酸酯、60-70份水。

[0010] (2)将步骤(1)中制备的缓释阻垢剂加入循环冷却水中，其中缓释阻垢剂在循环冷却水中的浓度为400-600 ppm；

[0011] (3)将铝板式冷换设备中通入步骤(2)中含有缓释阻垢剂的循环冷却水，进行换热工艺。

[0012] 优选地，步骤(1)中的缓释阻垢剂的各组分的质量份数为：25份酒石酸钙、20份十八烷基糖苷、10份苯并三氮唑、4份双(羟甲基)咪唑烷基脲、20份甲基硅烷醇、10份尿囊素、15份丙烯酸羟乙酯/丙烯酰二甲基牛磺酸钠共聚物、10份甘油聚甲基丙烯酸酯、65份水。

[0013] 优选地，步骤(1)中的无磷复合型缓释阻垢剂的制备方法为：

[0014] (a)在反应瓶中加入丙烯酰二甲基牛磺酸钠、水和引发剂搅拌均匀，然后加热至80-90℃，其中丙烯酰二甲基牛磺酸钠、水和引发剂的质量比为(50-60):(30-40):1；

[0015] (b)将丙烯酸羟乙酯加入步骤(a)中的溶液中进行聚合反应，得到丙烯酸羟乙酯/丙烯酰二甲基牛磺酸钠共聚物，其中丙烯酸羟乙酯与丙烯酰二甲基牛磺酸钠的质量比为(1-1.5):1；

[0016] (c)按照权利要求1中的质量份数称取20-30份酒石酸钙、8-10份甘油聚甲基丙烯酸酯、10-15份尿囊素和40-50份水搅拌溶解均匀，得到无磷复合型缓蚀阻垢剂的水相；

[0017] (d)然后依次将10-20份十八烷基糖苷、8-12份苯并三氮唑、15-20份甲基硅烷醇和20-30份水搅拌均匀得到无磷复合型缓蚀阻垢剂的乳化相；

[0018] (e)将步骤(d)中得到的乳化相加入步骤(c)中的水相中，然后依次加入3-5份双(羟甲基)咪唑烷基脲和12-15份步骤(b)中制备得到的丙烯酸羟乙酯/丙烯酰二甲基牛磺酸钠共聚物，搅拌均匀并加热至40-50℃进行乳化反应1-2 h，得到无磷复合型缓蚀阻垢剂。

[0019] 优选地，所述的步骤(a)中的引发剂为过硫酸钠或叔丁基过氧化氢中的一种。

[0020] 优选地，所述的步骤(b)中丙烯酸羟乙酯与丙烯酰二甲基牛磺酸钠的质量比为1:1，聚合反应时间为3-4 h，反应温度为85℃。

[0021] 3. 有益效果

[0022] 相比于现有技术,本发明的有益效果为:

[0023] (1)本发明的缓蚀阻垢剂组分中不含磷,不会对环境产生污染,本发明是一种高分子聚合物与无机盐组合的复合型缓蚀阻垢剂,具有用量少,对环境、人体和作物没有危害等优点,是一种环境友好型缓蚀剂,尤其对铝板式冷换设备具有优异的缓蚀效果,应用前景好;

[0024] (2)本发明的缓蚀阻垢剂组分中的甲基硅烷醇和尿囊素在水溶液中非常稳定,缓蚀效果比现有技术高20%-30%,耐储存,后处理容易,不会对环境产生污染;

[0025] (3)本发明中的双(羟甲基)咪唑烷基脲和丙烯酸羟乙酯/丙烯酰二甲基牛磺酸钠共聚物不仅具有缓蚀阻垢的作用,而且能显著提高本发明的缓蚀阻垢剂的分散性,不易团聚,使用寿命长,处理效果好;

[0026] (4)本发明的制备方法具有工艺简单,设计合理,条件温和且易操作,适于产业化应用,按照制备方法中的原料添加顺序和条件制备得到的缓蚀剂分散性好,后处理容易,对环境无污染。

具体实施方式

[0027] 下面结合具体实施例对本发明进一步进行描述。

[0028] 实施例1

[0029] 一种铝板式冷换设备的缓蚀阻垢方法,其步骤为:

[0030] (1)制备缓释阻垢剂,缓释阻垢剂的组成成分及各组分的质量份数为:25份酒石酸钙、20份十八烷基糖苷、10份苯并三氮唑、4份双(羟甲基)咪唑烷基脲、20份甲基硅烷醇、10份尿囊素、15份丙烯酸羟乙酯/丙烯酰二甲基牛磺酸钠共聚物、10份甘油聚甲基丙烯酸酯、65份水。

[0031] (2)将步骤(1)中制备的缓释阻垢剂加入循环冷却水中,其中缓释阻垢剂在循环冷却水中的浓度为400 ppm;

[0032] (3)将铝板式冷换设备中通入步骤(2)中含有缓释阻垢剂的循环冷却水,进行换热工艺。

[0033] 其中,步骤(1)中制备无磷复合型缓蚀阻垢剂的步骤为:

[0034] (a)在反应瓶中加入丙烯酰二甲基牛磺酸钠、水和引发剂搅拌均匀,然后加热至85℃,其中,引发剂为过硫酸钠,丙烯酰二甲基牛磺酸钠、水和过硫酸钠的质量比为50: 40: 1;

[0035] (b)将丙烯酸羟乙酯加入步骤(a)中的溶液中进行聚合反应,得到丙烯酸羟乙酯/丙烯酰二甲基牛磺酸钠共聚物,其中丙烯酸羟乙酯与丙烯酰二甲基牛磺酸钠的质量比为1: 1,在85℃条件下聚合反应时间为3.5 h;

[0036] (c)按照上述的质量份数称取25份酒石酸钙、10份甘油聚甲基丙烯酸酯、10份尿囊素和40份水搅拌溶解均匀,得到无磷复合型缓蚀阻垢剂的水相;

[0037] (d)然后依次将20份十八烷基糖苷、10份苯并三氮唑、20份甲基硅烷醇和25份水搅拌均匀得到无磷复合型缓蚀阻垢剂的乳化相;

[0038] (e)将步骤(d)中得到的乳化相加入步骤(c)中的水相中,然后依次加入4份双(羟甲基)咪唑烷基脲和15份步骤(b)中制备得到的丙烯酸羟乙酯/丙烯酰二甲基牛磺酸钠共聚

物,搅拌均匀并加热至40℃进行乳化反应2 h,得到无磷复合型缓蚀阻垢剂。

[0039] 本实施例制备的无磷复合型缓释阻垢剂分散性好,水处理效果优异,耐储存,在无光照的情况下密封保存3年,液体的性能和各项指标未发生明显变化,缓蚀阻垢剂使用无效后的废液经日光曝晒可分解,不会对环境产生污染。经测试,当无磷复合型缓释阻垢剂的浓度为400 ppm时,对铝板式冷换设备的缓蚀率为93.2%,阻垢效率为94.7%。

[0040] 实施例2

[0041] 一种铝板式冷换设备的缓蚀阻垢方法,其步骤为:

[0042] (1)制备缓释阻垢剂,缓释阻垢剂的组成成分及各组分的质量份数为:20份酒石酸钙、15份十八烷基糖苷、8份苯并三氮唑、3份双(羟甲基)咪唑烷基脲、15份甲基硅烷醇、15份尿囊素、12份丙烯酸羟乙酯/丙烯酰二甲基牛磺酸钠共聚物、8份甘油聚甲基丙烯酸酯、60份水。

[0043] (2)将步骤(1)中制备的缓释阻垢剂加入循环冷却水中,其中缓释阻垢剂在循环冷却水中的浓度为550 ppm;

[0044] (3)将铝板式冷换设备中通入步骤(2)中含有缓释阻垢剂的循环冷却水,进行换热工艺。

[0045] 其中,步骤(1)中制备无磷复合型缓蚀阻垢剂的步骤为:

[0046] (a)在反应瓶中加入丙烯酰二甲基牛磺酸钠、水和引发剂搅拌均匀,然后加热至80℃,其中,引发剂为叔丁基过氧化氢,丙烯酰二甲基牛磺酸钠、水和叔丁基过氧化氢的质量比为55: 40: 1;

[0047] (b)将丙烯酸羟乙酯加入步骤(a)中的溶液中进行聚合反应,得到丙烯酸羟乙酯/丙烯酰二甲基牛磺酸钠共聚物,其中丙烯酸羟乙酯与丙烯酰二甲基牛磺酸钠的质量比为1.2: 1,在80℃条件下聚合反应时间为4 h;

[0048] (c)按照上述的质量份数称取20份酒石酸钙、8份甘油聚甲基丙烯酸酯、15份尿囊素和40份水搅拌溶解均匀,得到无磷复合型缓蚀阻垢剂的水相;

[0049] (d)然后依次将15份十八烷基糖苷、8份苯并三氮唑、15份甲基硅烷醇和20份水搅拌均匀得到无磷复合型缓蚀阻垢剂的乳化相;

[0050] (e)将步骤(d)中得到的乳化相加入步骤(c)中的水相中,然后依次加入3份双(羟甲基)咪唑烷基脲和12份步骤(b)中制备得到的丙烯酸羟乙酯/丙烯酰二甲基牛磺酸钠共聚物,搅拌均匀并加热至45℃进行乳化反应1.5 h,得到无磷复合型缓蚀阻垢剂。

[0051] 本实施例制备的缓蚀阻垢剂分散性好,水处理效果优异,耐储存,在无光照的情况下密封保存3年,液体的性能和各项指标未发生明显变化,缓蚀阻垢剂使用无效后的废液经日光曝晒可分解,不会对环境产生污染。

[0052] 经测试,当无磷复合型缓释阻垢剂的浓度为550 ppm时,对铝板式冷换设备的缓蚀率为98.5%,阻垢效率为97.4%。

[0053] 实施例3

[0054] 一种铝板式冷换设备的缓蚀阻垢方法,其步骤为:

[0055] (1)制备缓释阻垢剂,缓释阻垢剂的组成成分及各组分的质量份数为:30份酒石酸钙、10份十八烷基糖苷、12份苯并三氮唑、5份双(羟甲基)咪唑烷基脲、17份甲基硅烷醇、13份尿囊素、14份丙烯酸羟乙酯/丙烯酰二甲基牛磺酸钠共聚物、9份甘油聚甲基丙烯酸酯、70

份水。

[0056] (2)将步骤(1)中制备的缓释阻垢剂加入循环冷却水中,其中缓释阻垢剂在循环冷却水中的浓度为600 ppm;

[0057] (3)将铝板式冷换设备中通入步骤(2)中含有缓释阻垢剂的循环冷却水,进行换热工艺。

[0058] 其中,步骤(1)中制备无磷复合型缓蚀阻垢剂的步骤为:

[0059] (a)在反应瓶中加入丙烯酰二甲基牛磺酸钠、水和引发剂搅拌均匀,然后加热至90℃,其中,引发剂为过硫酸钠,丙烯酰二甲基牛磺酸钠、水和过硫酸钠的质量比为60: 35: 1;

[0060] (b)将丙烯酸羟乙酯加入步骤(a)中的溶液中进行聚合反应,得到丙烯酸羟乙酯/丙烯酰二甲基牛磺酸钠共聚物,其中丙烯酸羟乙酯与丙烯酰二甲基牛磺酸钠的质量比为1.5: 1,在90℃条件下聚合反应时间为3 h;

[0061] (c)按照上述的质量份数称取30份酒石酸钙、9份甘油聚甲基丙烯酸酯、13份尿囊素和45份水搅拌溶解均匀,得到无磷复合型缓蚀阻垢剂的水相;

[0062] (d)然后依次将10份十八烷基糖昔、12份苯并三氮唑、17份甲基硅烷醇和25份水搅拌均匀得到无磷复合型缓蚀阻垢剂的乳化相;

[0063] (e)将步骤(d)中得到的乳化相加入步骤(c)中的水相中,然后依次加入5份双(羟甲基)咪唑烷基脲和14份步骤(b)中制备得到的丙烯酸羟乙酯/丙烯酰二甲基牛磺酸钠共聚物,搅拌均匀并加热至50℃进行乳化反应1 h,得到无磷复合型缓蚀阻垢剂。

[0064] 本实施例制备的缓蚀阻垢剂分散性好,水处理效果优异,耐储存,在无光照的情况下密封保存3年,液体的性能和各项指标未发生明显变化,缓蚀阻垢剂使用无效后的废液经日光曝晒可分解,不会对环境产生污染。

[0065] 经测试,当无磷复合型缓释阻垢剂的浓度为550 ppm时,对铝板式冷换设备的缓蚀率为99.3%,阻垢效率为95.1%。