



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102351325 B

(45) 授权公告日 2012. 12. 05

(21) 申请号 201110249848. 4

(22) 申请日 2011. 08. 29

(73) 专利权人 山东天庆科技发展有限公司

地址 253700 山东省德州市庆云县渤海路
2369 号

(72) 发明人 刘文峰 高云峰 胡新霞 王金明
刘晓民 柴斌 张雷 毕光照

(74) 专利代理机构 德州市天科专利商标事务所
37210

代理人 房成星

(51) Int. Cl.

C02F 5/10 (2006. 01)

审查员 杨慧

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

中水回用阻垢缓蚀剂及其制备方法

(57) 摘要

一种中水回用阻垢缓蚀剂其制备方法, 该方法通过中水阻垢及腐蚀试验筛选出合适的单剂, 然后将单剂进行复配, 最终确定适合以中水为工业循环冷却水的配方; 其原料组分为: 去离子水、聚羧酸、膦羧酸、钼酸钠、锌盐、铜缓蚀剂。具体工艺步骤包括: 清洗、升温、降温、补水、放料; 获得中水回用阻垢缓蚀剂。本发明阻垢率可达 95% 以上, 对不锈钢、铜的缓蚀速率小于 0. 005mm/a, 对碳钢的缓蚀率小于 0. 075mm/a, 无毒、无污染, 生产过程中无“三废”排放, 可使工业循环冷却水的浓缩倍率达到 5 倍以上, 节约了大量工业用水, 符合国家环保要求。

1. 一种中水回用阻垢缓蚀剂制备方法,其特征是通过中水阻垢及腐蚀试验筛选出合适的单剂,然后将单剂进行复配,复配后观察单剂之间的协同性,对于协同性比较好的配方再次进行中水试验,最终确定适合以中水为工业循环冷却水的配方;各种原料组分及配比为:去离子水 40 ~ 70 份、聚羧酸 25 ~ 50 份、膦羧酸 2 ~ 5 份、钼酸钠 1 ~ 3 份、锌盐 1 ~ 3 份、铜缓蚀剂 1 ~ 3 份,具体工艺步骤如下:

(1)清洗:将反应釜冲洗干净后,按照配方配比注入部分去离子水和聚羧酸,打开搅拌,开启加热或冷却水装置,保持温度 30 ~ 40℃;

(2)升温:当温度在 30 ~ 40℃之间时,按照配方配比投加铜缓蚀剂,将温度提高到 60℃,并保持 20 ~ 30 分钟;然后按照配方配比投加钼酸钠,在 60℃保持 20 ~ 30 分钟;

(3)降温:打开冷却水,降温至 30℃~ 40℃,投加配方配比的膦羧酸,搅拌 20 分钟溶液均匀后,投加锌盐,保持温度在 30 ~ 40℃搅拌 20 ~ 30 分钟;

(4)补水:补足去离子水,打开冷却水,降温至 30℃左右,使溶液到达 1 吨重量;再搅拌 20 ~ 30 分钟,至溶液澄清透明为止;

(5)放料:打开放料阀,将上述溶液过滤装入包装桶中即可得到中水回用阻垢缓蚀剂,入库存放于避光阴凉透风处。

2. 如权利要求 1 所述的中水回用阻垢缓蚀剂制备方法,其特征是聚羧酸为三元共聚物或四元共聚物,两者任选其一。

3. 如权利要求 1 所述的中水回用阻垢缓蚀剂制备方法,其特征是膦羧酸为 2-羟基膦酰基乙酸 (HPAA) 或 2-膦酸基丁烷-1,2,4-三羧酸 (PBTCA),两者任选其一。

4. 如权利要求 1 所述的中水回用阻垢缓蚀剂制备方法,其特征是锌盐为硫酸锌或氯化锌,两者任选其一。

5. 如权利要求 1 所述的中水回用阻垢缓蚀剂制备方法,其特征是铜缓蚀剂为苯骈三氮唑。

中水回用阻垢缓蚀剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于工业循环水处理技术领域,具体涉及一种阻垢缓蚀剂。

背景技术

[0002] 随着经济的发展、人口的增长和人们物质文化生活水平的提高,世界各地对水的需求在日益增长,水资源短缺已成为许多国家的突出问题。为了解决水资源紧张的问题,水的再生与回用,将中水开发为第二水源已越来越受到人们的重视。城市污水或生活污水经处理达到一定的水质标准后,可在一定范围内重复使用的非饮用的杂用水,称为“中水”。使用中水可以提高水资源综合利用率,减轻水体污染。中水的合理回用既能减少水环境污染,又可以缓解水资源紧缺的矛盾,是贯彻可持续发展的重要措施。中水的利用和资源化具有可观的社会效益、环境效益和经济效益。

[0003] 中水是由城市污水或生活污水经处理达到一定的水质标准的水源,因此,中水的水质成分非常复杂,氨氮含量较高、COD 和 BOD 含量较高,氯离子含量高、硬度高、碱度高、微生物多、悬浮物多,作为工业循环冷却水使用时容易造成菌藻繁殖速度过快,加剧换热器的结垢及腐蚀倾向,对于阻垢缓蚀剂的要求非常高。

发明内容

[0004] 本发明的目的是提供一种中水回用阻垢缓蚀剂制备方法,以解决现有技术不能应用于以中水作为工业循环冷却水的系统,同时解决以中水为工业循环冷却水的系统的结垢、腐蚀以及微生物危害三个方面的问题。

[0005] 本发明解决技术问题所带来的技术方案是通过中水阻垢及腐蚀试验筛选出合适的单剂,然后将单剂进行复配,复配后观察单剂之间的协同性,对于协同性比较好的配方再次进行中水试验。通过不断调试单剂、不断观察配方单剂之间的协同性、不断进行中水阻垢性能和缓蚀性能的试验,最后经过中水动态阻垢试验得到阻垢率达到 95% 以上,并且通过中水旋转挂片试验对铜、碳钢和不锈钢等材质的缓蚀效果均达到国家标准,最终确定适合以中水为工业循环冷却水的配方。其生产原料为:去离子水、聚羧酸、膦羧酸、钼酸盐、锌盐、铜缓蚀剂。各种原料配比为:去离子水 40 ~ 70 份、聚羧酸 25 ~ 50 份、膦羧酸 2 ~ 5 份、钼酸钠 1 ~ 3 份、锌盐 1 ~ 3 份、铜缓蚀剂 1 ~ 3 份。

[0006] 本发明所述的聚羧酸为三元共聚物或四元共聚物,两者任选其一,优选为至少一种选自丙烯酸/丙烯酸酯/苯乙烯磺酸共聚物、丙烯酸/丙烯酸羟丙酯/苯乙烯磺酸共聚物、丙烯酸/丙烯磺酸钠/2-甲基-2'-丙烯酰胺基丙烷磺酸共聚物、丙烯酸/丙烯酸酯/丙烯酸羟丙酯/2-甲基-2'-丙烯酰胺基丙烷磺酸共聚物。其中所述的丙烯酸酯优选自丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯。

[0007] 本发明所述的膦羧酸为 2-羟基膦酰基乙酸(HPAA)或 2-膦酰基丁烷-1,2,4-三羧酸(PBTCA)。

[0008] 本发明所述的锌盐为硫酸锌或氯化锌。

[0009] 本发明所述的铜缓蚀剂为甲基苯骈三氮唑或苯骈三氮唑。

[0010] 具体生产工艺步骤如下：

[0011] 1、清洗：将反应釜冲洗干净后，按照配方配比注入部分去离子水和聚羧酸，打开搅拌，开启加热或冷却水装置，保持温度 30 ~ 40℃。

[0012] 2、升温：当温度在 30 ~ 40℃ 之间时，按照配方配比投加铜缓蚀剂，将温度提高到 60℃，并保持 20 ~ 30 分钟。然后按照配方配比投加钼酸钠，在 60℃ 保持 20 ~ 30 分钟。

[0013] 3、降温：打开冷却水，降温至 30℃ ~ 40℃，投加配方配比的膦羧酸，搅拌 20 分钟溶液均匀后，投加锌盐，保持温度在 30 ~ 40℃ 搅拌 20 ~ 30 分钟。

[0014] 4、补水：补足去离子水，打开冷却水，降温至 30℃ 左右，使溶液到达 1 吨重量。再搅拌 20 ~ 30 钟，至溶液澄清透明为止。

[0015] 5、放料：打开放料阀，将上述药液过滤装入包装桶中即可得到中水回水阻垢缓蚀剂，入库存放于避光阴凉透风处。

[0016] 本发明的阻垢机理为：

[0017] 聚羧酸起阻垢分散作用，聚羧酸的相对分子质量相当大，是线性高分子化合物，一端吸附在碳酸钙等成垢因子的晶粒上，其余部分则围绕到晶粒周围，使其无法增长而变得圆滑。晶粒增长受到干扰而歪曲，晶粒变得细小，形成的垢层松软，极易被水流冲洗掉。

[0018] 膦羧酸相对分子质量较小，其吸附在碳酸钙晶粒活性增长点上抑制或干扰晶粒向一定方向成长，使晶格歪曲，产生严重畸变，从而使成垢因子失去活性。

[0019] 膦羧酸有良好地稳定锌离子的能力，使锌离子具有良好的缓蚀功能。

[0020] 本发明的缓蚀机理：

[0021] 铜缓蚀剂能以共价键和配位键与铜原子结合，相互交替，形成键状聚合物，在金属表面形成不溶性的保护膜，从而抑制铜及合金的腐蚀，对黑色金属也有缓蚀作用。

[0022] 锌盐在冷却水中能迅速地对金属建立起保护作用，是一种阴极性缓蚀剂。由于金属表面腐蚀微电池中阴极区附近溶液中的局部 PH 值偏高，锌离子与氢氧离子生成氢氧化锌沉积在阴极区，抑制了腐蚀过程的阴极反应而起缓蚀作用。锌盐与膦羧酸进行复配缓蚀效果更好。

[0023] 钼酸钠在冷却水中是一种非氧化性或弱氧化性缓蚀剂，在敞开式循环冷却水中，现成而又丰富的溶解氧作为氧化剂与钼酸钠共同作用在金属表面产生一层保护膜。

[0024] 采用本发明的积极效果是所述中水回用阻垢缓蚀剂通过中水试验表明：阻垢率可达 95% 以上，对不锈钢、铜的缓蚀速率小于 0.005mm/a，对碳钢的缓蚀率小于 0.075mm/a，阻垢率和缓蚀率都达到了国家或行业的相关标准要求，同时又实现了中水在工业循环冷却水系统中的正常稳定运行。解决了中水在工业循环冷却水中的应用问题。为节约大量的新鲜补充水打下了基础。本发明是一种环保节约型中水回用阻垢缓蚀剂，所述的阻垢缓蚀剂从原料上均选用对环境友好的无毒、无污染原料，生产过程中无“三废”排放，可使工业循环冷却水的浓缩倍率达到 5 倍以上，节约了大量工业用水从而达到环保节约的目的。

具体实施方式

[0025] 以生产一吨中水回用阻垢缓蚀剂为基准，下面是本发明原材料不同配比用量，同类原料不同下位品种情况下的具体实施例子：

[0026] 实施例 1：

[0027] 1、将反应釜冲洗干净后，按照配方配比注入 200 kg 的去离子水和四元共聚物 500 kg，打开搅拌，开启加热或冷却水装置，保持温度 30 ~ 40℃。

[0028] 2、当温度在 30 ~ 40℃ 之间时，按照配方配比投加甲基苯骈三氮唑 30 kg，将温度提高到 60℃，并保持 20 ~ 30 分钟。然后按照配方配比投加钼酸钠 10 kg，在 60℃ 保持 20 ~ 30 分钟。

[0029] 3、打开冷却水，降温至 30℃ ~ 40℃，投加配方配比的 2—膦酸基丁烷—1,2,4—三羧酸(PBTCA) 40 kg，搅拌 20 分钟溶液均匀后，投加硫酸锌 20 kg，保持温度在 30 ~ 40℃ 搅拌 20 ~ 30 分钟。

[0030] 4、补足去离子水 200 kg，打开冷却水，降温至 30℃ 左右，使溶液到达 1 吨重量。再搅拌 20 ~ 30 钟，至溶液澄清透明为止。

[0031] 5、打开放料阀，将上述药液过滤装入包装桶中即可得到中水回用阻垢缓蚀剂，入库存放于避光阴凉透风处。

[0032] 实施例 2：

[0033] 1、将反应釜冲洗干净后，按照配方配比注入 300 kg 的去离子水和三元共聚物 250 kg，打开搅拌，开启加热或冷却水装置，保持温度 30 ~ 40℃。

[0034] 2、当温度在 30 ~ 40℃ 之间时，按照配方配比投加苯骈三氮唑 10 kg，将温度提高到 60℃，并保持 20 ~ 30 分钟。然后按照配方配比投加钼酸钠 10 kg，在 60℃ 保持 20 ~ 30 分钟。

[0035] 3、打开冷却水，降温至 30℃ ~ 40℃，投加配方配比的 2—羟基膦酰基乙酸(HPAA) 20 kg，搅拌 20 分钟溶液均匀后，投加氯化锌 10 kg，保持温度在 30 ~ 40℃ 搅拌 20 ~ 30 分钟。

[0036] 4、补足去离子水 400 kg，打开冷却水，降温至 30℃ 左右，使溶液到达 1 吨重量。再搅拌 20 ~ 30 钟，至溶液澄清透明为止。

[0037] 5、打开放料阀，将上述药液过滤装入包装桶中即可得到中水回用阻垢缓蚀剂，入库存放于避光阴凉透风处。

[0038] 实施例 3：

[0039] 1、将反应釜冲洗干净后，按照配方配比注入 350 kg 的去离子水和四元共聚物 300 kg，打开搅拌，开启加热或冷却水装置，保持温度 30 ~ 40℃。

[0040] 2、当温度在 30 ~ 40℃ 之间时，按照配方配比投加甲基苯骈三氮唑 20 kg，将温度提高到 60℃，并保持 20 ~ 30 分钟。然后按照配方配比投加钼酸钠 15 kg，在 60℃ 保持 20 ~ 30 分钟。

[0041] 3、打开冷却水，降温至 30℃ ~ 40℃，投加配方配比的 2—膦酸基丁烷—1,2,4—三羧酸(PBTCA) 20 kg，搅拌 20 分钟溶液均匀后，投加硫酸锌 10 kg，保持温度在 30 ~ 40℃ 搅拌 20 ~ 30 分钟。

[0042] 4、补足去离子水 285 kg，打开冷却水，降温至 30℃ 左右，使溶液到达 1 吨重量。再搅拌 20 ~ 30 钟，至溶液澄清透明为止。

[0043] 5、打开放料阀，将上述药液过滤装入包装桶中即可得到中水回用阻垢缓蚀剂，入库存放于避光阴凉透风处。

[0044] 实施例 4：

[0045] 1、将反应釜冲洗干净后，按照配方配比注入 260 kg 的去离子水和三元共聚物 400 kg，打开搅拌，开启加热或冷却水装置，保持温度 30 ~ 40℃。

[0046] 2、当温度在 30 ~ 40℃ 之间时，按照配方配比投加甲基苯骈三氮唑 10 kg，将温度提高到 60℃，并保持 20 ~ 30 分钟。然后按照配方配比投加钼酸钠 30 kg，在 60℃ 保持 20 ~ 30 分钟。

[0047] 3、打开冷却水，降温至 30℃ ~ 40℃，投加配方配比的 2—磷酸基丁烷—1,2,4—三羧酸(PBTCA) 30 kg，搅拌 20 分钟溶液均匀后，投加氯化锌 30 kg，保持温度在 30 ~ 40℃ 搅拌 20 ~ 30 分钟。

[0048] 4、补足去离子水 240 kg，打开冷却水，降温至 30℃ 左右，使溶液到达 1 吨重量。再搅拌 20 ~ 30 分钟，至溶液澄清透明为止。

[0049] 5、打开放料阀，将上述药液过滤装入包装桶中即可得到中水回用阻垢缓蚀剂，入库存放于避光阴凉透风处。

[0050] 实施例 5：

[0051] 1、将反应釜冲洗干净后，按照配方配比注入 225 kg 的去离子水和三元共聚物 450 kg，打开搅拌，开启加热或冷却水装置，保持温度 30 ~ 40℃。

[0052] 2、当温度在 30 ~ 40℃ 之间时，按照配方配比投加苯骈三氮唑 30 kg，将温度提高到 60℃，并保持 20 ~ 30 分钟。然后按照配方配比投加钼酸钠 25 kg，在 60℃ 保持 20 ~ 30 分钟。

[0053] 3、打开冷却水，降温至 30℃ ~ 40℃，投加配方配比的 2—羟基膦酰基乙酸(HPAA) 40 kg，搅拌 20 分钟溶液均匀后，投加硫酸锌 30 kg，保持温度在 30 ~ 40℃ 搅拌 20 ~ 30 分钟。

[0054] 4、补足去离子水 200 kg，打开冷却水，降温至 30℃ 左右，使溶液到达 1 吨重量。再搅拌 20 ~ 30 分钟，至溶液澄清透明为止。

[0055] 5、打开放料阀，将上述药液过滤装入包装桶中即可得到中水回用阻垢缓蚀剂，入库存放于避光阴凉透风处。