



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102030421 A

(43) 申请公布日 2011. 04. 27

(21) 申请号 201010526476. 0

(22) 申请日 2010. 11. 01

(71) 申请人 自贡市轻工业设计研究院有限责任
公司

地址 643000 四川省自贡市自流井区东兴寺
街 11 号

申请人 四川久大制盐有限责任公司

(72) 发明人 李红卫 刘昌辉 李静 徐夷
李波

(51) Int. Cl.

C02F 5/14 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

一种复合阻垢剂、其制备方法及其应用

(57) 摘要

本发明公开了一种复合阻垢剂,由聚天冬氨酸和羟基乙叉二膦酸组成,聚天冬氨酸和羟基乙叉二膦酸的质量比为 1 : 20 ~ 1 : 1,按照配比,将聚天冬氨酸和羟基乙叉二膦酸混合后,调节 pH 至 1 ~ 5,并搅拌均匀,即得;这种复合阻垢剂应用于制盐设备,尤其适用于芒硝型卤水真空制盐设备;应用时,在精卤水中的添加量 5 ~ 25mg/L;本发明的二元复合阻垢剂具有良好的阻垢效果和缓蚀效果,从而能有效阻止因芒硝型卤水中的钙、镁离子的不断富集而导致制盐系统及设备的结垢,阻垢率达 94% 以上,使用时配制简单,操作方便,成本也相对较低,因此也具有很好的实用性和使用价值。

1. 一种复合阻垢剂,其特征在于:由聚天冬氨酸和羟基乙叉二膦酸组成。
2. 根据权利要求1所述的复合阻垢剂,其特征在于:所述聚天冬氨酸和羟基乙叉二膦酸的质量比为(1:20)~(1:1)。
3. 根据权利要求2所述的复合阻垢剂,其特征在于:所述聚天冬氨酸和羟基乙叉二膦酸的质量比为1:3。
4. 权利要求1至3任意一项所述的复合阻垢剂的制备方法,其特征在于:按照配比,将聚天冬氨酸和羟基乙叉二膦酸混合后,调节pH至1~5,并搅拌均匀,即得。
5. 权利要求1至3任意一项所述的复合阻垢剂的应用,其特征在于:该复合阻垢剂应用于制盐设备。
6. 权利要求5所述的复合阻垢剂的应用,其特征在于:该复合阻垢剂应用于芒硝型卤水真空制盐设备。
7. 权利要求6所述的复合阻垢剂的应用,其特征在于:该复合阻垢剂应用时,在精卤水中的添加量5~25mg/L。

一种复合阻垢剂、其制备方法及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种复合阻垢剂,具体涉及一种制盐设备用的复合阻垢剂、其制备方法及其应用。

背景技术

[0002] 在制盐生产中,制盐主体设备蒸发罐、加热室以及预热器等管道结垢是困扰制盐行业等普遍问题,一旦制盐设备及相关管道结垢就会降低设备及管道的有效容积,从而使传热效率降低,恶化生产条件,产能下降,严重的结垢还将迫使生产停产,缩短有效生产时间,降低设备寿命甚至损坏设备,增加原材料和能源的消耗。

[0003] 目前,通常采用的方法是不定期的停产进行清洗除垢,然而这必然也会产生不少的影响,一方面致使有效生产时间减少,从而影响生产量;另一方面酸洗不当还可能导致相应材质的腐蚀。目前大多数井矿盐卤水为硫酸钙型卤水,在进入真空制盐系统之前,需要采用一定的处理方法对卤水进行了净化,除去卤水中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} ,由于卤水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子不可能完全除尽,在卤水蒸发浓缩时仍会富集在加热室、蒸发罐以及预热器等设备管道内壁形成致密坚固的碳酸盐垢层,因此在刷罐或者清洗过程中都很难把垢层刷掉。

[0004] 目前,为防止制盐系统及其设备、管道等结垢,采用的防垢措施有:①重视蒸发设备材质的选择;②卤水净化降低杂质含量;③采用石膏晶种法防垢;④采用反循环蒸发设备;⑤蒸发器加热管塑料螺旋防垢;⑥超声波防垢技术;⑦多相流防除垢以及新型阻垢剂等。基于制盐装置已进行了材质的优选、卤水的净化、采用了石膏晶种法、反循环蒸发设备的条件下,但仍未解决整个制盐系统及设备、管道结垢的问题,超声波防垢技术以及多相流防除垢技术则多应用于矿井内的防除垢。对于新型阻垢剂的研究,目前也有一些报道。

[0005] 在制盐过程中,由于采用石灰-芒硝-烟道气法进行了卤水处理,精卤水碱性高,在 I 效罐内的蒸发温度达 130°C 以上,因此选择阻垢剂的要求必须具备以下条件:

[0006] (1) 耐高温,耐高 pH 值和耐盐;

[0007] (2) 在整个真空制盐过程中,所选用的材料不易起泡;

[0008] (3) 根据实际生产要求,尽量选用新型环境友好型阻垢剂;

[0009] (4) 配方中的药剂相互间有较好的协同效应。

[0010] 专利名称为《一种复合阻垢剂》、专利申请号为 200910224621.7 的中国专利公开了一种适用于高硬高碱工业循环水的复合阻垢剂,该阻垢剂由 HEDP(即羟基乙叉二磷酸)、聚天冬氨酸、聚马来酸酐、聚丙烯酸分散剂等组成。其中聚丙烯酸分散剂可以是聚丙烯酸三元分散剂中的一种或几种,也可以是四元分散剂中的一种或几种,使用过程中碳酸钙的生成率极低,尤其适合高硬高碱的循环水处理,但是,这种复合阻垢剂,对于制盐设备,尤其对于芒硝型卤水真空制盐设备的阻垢效果不佳,经过申请人测试,采用该专利所公开的复合阻垢剂,对于制盐设备,尤其对于芒硝型卤水真空制盐设备的阻垢效率低于 85%;同时,该阻垢剂的配方较为复杂,用于制盐设备,尤其用于芒硝型卤水真空制盐系统及装置时的阻垢成本也较高,而且该阻垢剂的配方适用于高硬高碱工业循环水中,不具有好的耐盐性,而

本发明的阻垢剂配方专门针对制盐系统及设备,耐盐性好。

发明内容

[0011] 本发明的目的是,针对上述问题,提出一种配方简单、阻垢效率高、成本较低的适用于制盐设备,尤其适用于芒硝型卤水真空制盐设备阻垢的新型复合阻垢剂。

[0012] 本发明解决上述技术问题的技术方案为:一种复合阻垢剂,由聚天冬氨酸和羟基乙叉二膦酸组成。

[0013] 作为优选:所述聚天冬氨酸和羟基乙叉二膦酸的质量比为 1 : 20 ~ 1 : 1。

[0014] 作为优选:所述聚天冬氨酸和羟基乙叉二膦酸的质量比为 1 : 3。

[0015] 这种复合阻垢剂的制备方法:按照配比,将聚天冬氨酸和羟基乙叉二膦酸混合后,调节 pH 至 1 ~ 5,并搅拌均匀,即得。

[0016] 这种复合阻垢剂应用于制盐设备。

[0017] 作为优选:该复合阻垢剂应用于芒硝型卤水真空制盐设备。

[0018] 作为优选:该复合阻垢剂应用时,在精卤水中的添加量 5 ~ 25mg/L,其中,精卤水,为原卤经过净化处理里面的钙镁离子后的卤水。

[0019] 本发明使用的羟基乙叉二膦酸是一种有机膦酸类阻垢缓蚀剂,能与铁、铜、锌等多种金属离子形成稳定的络合物,能溶解金属表面的氧化物。在 250℃ 下仍能起到良好的缓蚀阻垢作用,在高 pH 下仍很稳定,不易水解,一般光热条件下不易分解。耐酸碱性、耐氯氧化性能较其它有机膦酸(盐)好。可与水中金属离子,尤其是钙离子形成六元环螯合物,因而具较好的阻垢效果并具明显的溶限效应。

[0020] 本发明使用的聚天冬氨酸,聚天冬氨酸(PASP)属于聚氨基酸中的一类。聚天冬氨酸因其结构主链上的肽键易受微生物、真菌等作用而断裂,最终降解产物是对环境无害的水和二氧化碳。因此,聚天冬氨酸是生物降解性好的、环境友好型化学品。聚天冬氨酸用途广泛,作为水处理剂,它的主要作用是阻垢或分散,兼有缓蚀作用,可有效防止金属设备的腐蚀。

[0021] 以上两种阻垢剂,单独应用于制盐设备,尤其是芒硝型卤水真空制盐设备阻垢时,效果都不太好。

[0022] 发明人经过大量实验发现:聚天冬氨酸与有机磷系缓蚀阻垢剂有着较好的协同作用,尤其是与羟基乙叉二膦酸有着更为优异的协同阻垢和缓蚀作用。本发明根据阻垢剂的阻垢原理以及分散阻垢剂与缓蚀阻垢剂的协同作用,并考虑了综合成本等方面的因素,选择了羟基乙叉二膦酸(HEDP)和聚天冬氨酸,并按一定比例进行混合,得到了二元复合阻垢剂,其对碳酸钙等结垢物质的阻垢效果比单一组分阻垢剂的阻垢效果更好。

[0023] 本发明的有益效果为:本发明的二元复合阻垢剂为 HEDP(即羟基乙叉二膦酸)和聚天冬氨酸两种组分,在静态试验过程中,HEDP 有很强的络合能力,将净化后卤水中的钙镁离子络合,从而使碳酸钙以及碳酸镁等的生成率大大降低;聚天冬氨酸也具有较强分散作用,对已经形成的碳酸钙或者碳酸镁分子间有着分散作用,已达到阻止分子与分子相互接触的目的,在整个真空制盐过程中,聚天冬氨酸能做到一定程度的降解,在母液中不累积。该配方简单适用,并且能有效阻止真空制盐设备的结垢,同时还具有缓蚀作用,在一定程度上能有效防止设备管道等的腐蚀。采用该发明配方对真空制盐系统及设备的处理成本很

低,仅为 0.47 元/吨盐左右,既为企业较大的降低了处理成本,同时也能达到节能降耗的目的;适用于高盐(氯化钠)含量的井矿盐真空制盐设备,特别适用于采用石灰—芒硝—烟道气法,或者其它净化方法处理卤水后的芒硝型卤水制盐设备。

[0024] 本发明解决了芒硝型卤水真空制盐设备结垢而导致传热效率低的问题;本发明中的两组分具有很好的阻垢协同效应,两者按照一定比例组成的配方比单一组分的阻垢效果好,也比现有的复合阻垢剂效果好,用于制盐设备,尤其应用于芒硝型卤水真空制盐设备时,阻垢率可达 94% 以上。

[0025] 本发明的二元复合阻垢剂适用于芒硝型卤水的真空制盐系统和设备,与其它阻垢剂相比较,其适用范围得到了进一步的拓宽。其技术效果与目前各行业阻垢剂以及单一组分的阻垢剂技术效果相比较,具有如下优越性,见表 1、表 2。

[0026] 表 1 本发明复合阻垢剂与专利申请号为 200910224621.7 的阻垢剂比较

[0027]

| 比较内容 | 200910224621.7 的阻垢剂 | 本发明复合阻垢剂 |
|------|---------------------|--------------------------|
| 适用范围 | 适用于高硬高碱工业循环水 | 适用于高盐(氯化钠)含量的芒硝型卤水真空制盐设备 |
| 组成成分 | 至少 3 组分, 构成复杂 | 2 组分组成, 构成简单 |
| 添加量 | 10~300mg/L | 5~25mg/L |
| 阻垢效率 | ≤85% | ≥94% |
| 生产成本 | 约 0.7 元/吨(冷却水) | 约 0.47 元/吨(盐) |

[0028] 表 2 本发明复合阻垢剂与单一组分阻垢剂比较

[0029]

| 比较内容 | 现有单一组分阻垢剂 | 本发明复合阻垢剂 |
|------|------------|------------|
| 添加量 | 1 ~ 50mg/L | 5 ~ 25mg/L |
| 阻垢效率 | ≤ 80% | ≥ 94% |

[0030]

具体实施方式

[0031] 下面结合具体实施方式对本发明作进一步的详细描述。但不应将此理解为本发明上述主题的范围仅限于下述实施例。

[0032] 本发明实施例中,

[0033] 试验条件为:

[0034] 以 GB/T 16632-2008 水处理剂阻垢性能的测定方法作为试验研究的基础, 试验条件与中试生产条件一致, 水质条件分别采用模拟的罐内料液和标准要求的氯化钙纯溶液作为试验研究原料液, 即采用静态阻垢试验。阻垢效果的评定方法为:

[0035] 阻垢效果的评定是通过计算阻垢率方法进行, 阻垢率按如下公式计算:

$$Ca_1^{2+} - Ca_2^{2+}$$

[0036] $X = \frac{Ca_0^{2+} - Ca_2^{2+}}{Ca_0^{2+} - Ca_2^{2+}} \times 100\%$

$$Ca_0^{2+} - Ca_2^{2+}$$

[0037] 式中: X——阻垢率;

[0038] Ca_0^{2+} ——试液试验前实测的 Ca^{2+} 浓度;

[0039] Ca_1^{2+} ——加入阻垢剂后试液试验后的 Ca^{2+} 浓度;

[0040] Ca_2^{2+} ——不加阻垢剂的试液(空白样)在相同条件下的 Ca^{2+} 浓度。

[0041] 实施例 1

[0042] 采用本发明提供的二元复合阻垢剂配比进行制备 24.2kg 阻垢剂, 其中聚天冬氨酸 12.1kg, 羟基乙叉二膦酸 (HEDP) 12.1kg, 混合、搅拌均匀, 调至 pH2.0。再按照 10mg/L 添加量应用于“GB/T 16632-2008 水处理剂阻垢性能的测定碳酸钙沉积法”要求的试验液中, 并进行静态阻垢试验, 实验结果为: 阻垢率达到 94.1%。

[0043] 实施例 2:

[0044] 采用本发明提供的二元复合阻垢剂配比进行制备 12kg 阻垢剂, 其中聚天冬氨酸 2kg, 羟基乙叉二膦酸 (HEDP) 10kg, 混合、搅拌均匀, 调至 pH1.0。再按照 12mg/L 添加量应用于“GB/T 16632-2008 水处理剂阻垢性能的测定碳酸钙沉积法”要求的试验液中, 并进行静态阻垢试验, 实验结果为: 阻垢率达到 94.2%。

[0045] 实施例 3:

[0046] 采用本发明提供的二元复合阻垢剂配比进行制备 20kg 阻垢剂, 其中聚天冬氨酸 5kg, 羟基乙叉二膦酸 (HEDP) 15kg, 混合、搅拌均匀, 调至 pH3.0。再按照 15mg/L 添加量应用于“GB/T 16632-2008 水处理剂阻垢性能的测定碳酸钙沉积法”要求的试验液中, 并进行静态阻垢试验, 实验结果为: 阻垢率达到 95.2%。

[0047] 实施例 4:

[0048] 采用本发明提供的二元复合阻垢剂配比进行制备 25kg 阻垢剂, 其中聚天冬氨酸 5kg, 羟基乙叉二膦酸 (HEDP) 20kg, 混合、搅拌均匀, 调至 pH5.0。再按照 25mg/L 添加量应用于模拟现生产的罐内料液 (Ca^{2+} 浓度 36mg/L) 中, 并进行静态阻垢试验, 实验结果为: 阻垢率达到 94.7%。

[0049] 实施例 5:

[0050] 采用本发明提供的二元复合阻垢剂配比进行制备 45kg 阻垢剂, 其中聚天冬氨酸 2.143kg, 羟基乙叉二膦酸 (HEDP) 42.857kg, 混合、搅拌均匀, 调至 pH1.0。再按照 5mg/L 添加量应用于模拟现生产的罐内料液 (Ca^{2+} 浓度 36mg/L) 中, 并进行静态阻垢试验, 实验结果为: 阻垢率达到 94.7%。

[0051] 实施例 6:

[0052] 采用本发明提供的二元复合阻垢剂配比进行制备 100kg 阻垢剂, 其中聚天冬氨酸

9.09kg, 羟基乙叉二膦酸 (HEDP) 90.9kg, 混合、搅拌均匀, 调至 pH3.0。再按照 15mg/L 添加量应用于“GB/T 16632-2008 水处理剂阻垢性能的测定碳酸钙沉积法”要求的试验液中, 并进行静态阻垢试验, 实验结果为: 阻垢率达到 94.2%。

[0053] 实施例 7:

[0054] 由于 PAA (即聚丙烯酸), HPMA (即水解马来酸酐), TH-3100 (即羧酸盐-磺酸盐-非离子三元共聚物), MA-AA (即马来酸-丙烯酸共聚物) 等均为常见的阻垢剂, 本发明分别选用它们与 HEDP 进行配比, 同时进行阻垢实验, 在实际生产过程中, 阻垢剂配方的选择是建立在效果和成本基础上的。因此, 发明人对不同二元复配体系进行阻垢效果, 同时对其复配的药剂成本进行对比, 进行综合选择, 表 3 是缓蚀阻垢剂 HEDP 与不同化合物配比能达到的最大阻垢率, 同时考察其成本的对比表

[0055] 表 3 不同二元配方体系阻垢剂的阻垢率及成本对比

[0056]

| 序号 | 二元复配体系构成 | 配比 | 最大阻垢率% | 配方成本 (元 / 吨盐) |
|----|--------------|-------|--------|---------------|
| 1 | PAA+HEDP | 1 : 1 | 97.2 | 0.48 |
| 2 | PASP+HEDP | 1 : 6 | 96.5 | 0.47 |
| 3 | HPMA+HEDP | 1 : 1 | 98.2 | 0.51 |
| 4 | MA-AA+HEDP | 3 : 2 | 92.6 | 0.66 |
| 5 | TH-3100+HEDP | 1 : 1 | 99.1 | 0.72 |

[0057]

[0058] 从表 3 可以看出, 达到 MA-AA+HEDP 的二元复配阻垢剂的最大阻垢率为 92.6% 时, 其配方成本为 0.66 元 / 吨盐, 相对较高, 不是所选产品; TH-3100+HEDP 的二元复配阻垢剂的阻垢率达到 99.1% 时, 配方成本达到了 0.72 元 / 吨盐, 不可选; 在 PAA+HEDP、PASP+HEDP、HPMA+HEDP 三者中, PASP+HEDP 的二元复配阻垢剂的配方成本最低, 达到 0.47 元 / 吨盐, 且阻垢率也在 94% 以上。