

工业水处理阻垢剂的研发进展

李健廷, 郭顺良, 康文胜, 乔朝辉, 许亮, 张宁, 赵庆力

兰州交通大学, 化学化工学院, 甘肃 兰州

收稿日期: 2021年12月13日; 录用日期: 2022年1月13日; 发布日期: 2022年1月24日

摘要

阻垢剂在工业循环水处理中有广泛应用。本文简要介绍工业水处理阻垢剂的发展过程及研究现状, 解释了各类阻垢剂的阻垢原理和各类阻垢剂的优点, 文章通过列举近年来较新的研究成果, 对未来发展前景进行展望, 为这方面的研究和工业应用提供相关参考依据。

关键词

阻垢剂, 合成聚合物阻垢剂, 水处理

Development Progress of Scale Inhibitor for Industrial Water Treatment

Jianting Li, Shunliang Guo, Wensheng Kang, Zhaohui Qiao, Liang Xu, Ning Zhang, Qingli Zhao

School of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou Gansu

Received: Dec. 13th, 2021; accepted: Jan. 13th, 2022; published: Jan. 24th, 2022

Abstract

The scale inhibitors are widely used in industrial circulating water treatment. This paper introduces the development process of industrial water treatment scale inhibitors and the research status briefly, and explains all kinds of scale inhibitors' principles and advantages. By enumerating the newer research in recent years, this paper makes prospects for future development, and provides a relevant reference basis to the research and industrial applications.

Keywords

Scale Inhibitor, Synthetic Polymer Scale Inhibitor, Water Treatment



1. 引言

水是生命之源，是人类必需的生活物资，也是生产活动中必不可少的原料、能量载体。我国水资源有着总量多、人均少、时空分布不均的特点，有效利用率也较低，因此高效利用水资源是一项关乎国计民生的重要任务。其中，工业用水占比逐渐升高，因此高效利用工业用水意义重大。

工业中水处理常用技术有物理处理技术，化学处理技术和生物处理技术。其中物理处理技术受环境影响较小，具有成本低，节能，对环境没有影响，运行维护简单、方便等优势。其原理为过滤、沉降、吸附等，目前有广泛应用前景的有膜技术和磁化技术等方法。化学处理技术是利用化学反应进行的中和、化学沉淀以及氧化还原过程，进行工业用水中有害物质的无害或减害处理，通过添加化学产品可以净化废水和提高水的利用率。目前絮凝剂、缓蚀剂和杀生剂作为绿色水处理剂研究十分广泛。生物处理技术利用细菌的厌氧特点分为好氧生物处理法和厌氧生物处理法，正在向产业化、规模化和专业化的方向发展。

为提高工业用水利用率和减少污染，阻垢剂在工业循环冷却水、海水淡化、锅炉、地热资源开发以及油气田开发等众多场合中已得到了广泛应用，用来减缓和阻止难溶物质在金属表面的沉淀、结垢，维护金属设备的使用寿命和传热效果[1]。

2. 阻垢剂发展过程

2.1. 天然高分子阻垢剂

天然高分子阻垢剂具有来源广，价钱低、又可被生物降解等一系列优点。20 世纪 60 年代初，在工业水处理剂发展的初期，通常使用单宁、淀粉、纤维素、木质素、壳聚糖、腐植酸钠改性木素和壳聚糖等简单加工的天然有机物作为阻垢分散镁离子等盐垢晶体的生长有一定的抑制作用。纤维素、淀粉、壳聚糖等，它们在被废弃后很容易分解成水、二氧化碳等，且来源广、无毒性，是环境友好材料。此外，更为值得一提的是，天然高分子材料是完全脱离石油资源的一类可再生资源，可以说是取之不尽用之不竭。将天然高分子通过化学或物理方法改性，制备高效环保的水处理剂无疑极具经济和社会价值。郭勇等人以烟柴杆为原料，提取了其含有的天然阻垢剂，通过测试，表明当提取物含量达到 1921 mg/L 抑制碳酸钙生成的效率最高，可以达到 100；当提取物含量高于 1000 mg/L 时，缓蚀效率达到 80% 以上。

木质素是一类复杂的天然聚合物，是细胞壁的重要组成部分之一，因此木质素在植物中含量巨大，是自然界含量第二的有机物，它的分子结构中有芳香基、醇羟基、酚羟基、碳碳共轭双键等基团，因此被广泛作为阻垢剂、缓蚀剂、絮凝剂等在生产中应用。

腐殖酸是古代生物骸骨经过微生物分解和一系列化学作用形成的一种有机物，富含羧基和羟基等基团，可以依附在金属表面，显示良好的阻垢性能。我国科学家对腐殖酸钠进行了阻垢缓蚀性能的研究，并通过与聚马来酸酐和聚丙烯酸进行对照实验；实验表明腐殖酸钠对碳酸钙的抑制能力强于聚丙烯酸。腐殖酸钠对锌离子的阻垢能力在较低用量时较差，当用量增加至 50 mg/l 时，对锌离子的抑制能力大于聚马来酸酐和聚丙烯酸；腐殖酸钠分散氧化铁沉积的性能优于聚马来酸酐的聚丙烯酸；腐殖酸钠和有机膦酸阻垢剂、锌盐有良好的协同作用。

壳聚糖含有 $-NH_2$ ，含有具有良好的 Ca^{2+} 容忍度，对碳酸钙晶核和晶体的活性点有特别的吸附作用，

导致碳酸钙晶体变形从而影响碳酸钙晶体的生长,使得碳酸钙无法生成。壳聚糖在 pH 值低于 9.8 的条件下,少剂量的使用就可以对碳酸钙显示阻垢作用。

天然高分子阻垢剂,其分子上含有许多酚羟基,对钙垢的形成有抑制作用。但是天然聚合物阻垢剂在水处理应用方面,投放量大(约为 50~200 mg/L),费用高,且不稳定易分解,逐渐被后来发展起来的合成阻垢剂所取代[2]。上世纪 30 年代西方国家以天然聚合物进行阻垢剂的研究,到上世纪中期天然高分子已经开始应用于工业循环水中。

2.2. 含磷聚合物阻垢剂

2.2.1. 无机磷酸盐阻垢剂

含磷聚合物阻垢剂一般分为有机磷酸阻垢剂和无机磷酸盐。常见无机聚磷酸盐类阻垢剂有三聚磷酸钠和六偏磷酸钠等。六偏磷酸钠作用原理为以阴极缓蚀作用为主,带有部分阳极缓蚀作用,在 Ca^{2+} 存在下形成聚磷酸钙胶体,在电荷移动过程中形成不溶络合保护膜,以达到阻垢效果。此类阻垢剂与水中的金属阳离子形成螯合物,也可以吸附在晶体表面的活性点位置,从而破坏晶体形成和生长,增加晶体的溶解度,以减少污垢的生成。但六偏磷酸钠在应用时需要严格控制 PH 值在 5~7,又易滋养细菌,产生污泥;这类阻垢剂在酸性和较高温度环境下会发生水解形成磷酸盐,排放后造成水体中的 P 含量过高造成失衡,藻类等浮游植物迅速繁殖,水体溶氧量下降造成鱼类死亡,造成环境危害,因此此类阻垢剂已经被取代,不再大规模应用于工业生产[3][4]。

2.2.2. 有机磷酸阻垢剂及聚合物

有机磷酸分子中含有与碳原子直接相连的磷酸基,磷原子直接与碳原子形成 C-P 键的键能可达 285 kJ/mol,故不易水解成正磷酸盐,较磷酸盐类阻垢剂稳定。该类阻垢剂有第一代的羟基乙叉二膦酸(HEDP)、氨基三甲叉膦酸(AMP)以及经过改性后的多氨基多醚基甲叉膦酸(PAPEMP),膦酰基羧酸(POCA)。该类阻垢剂随着分子在改性后分子量变大,官能团增多,出现增效作用,钙容忍度变大,既有阈值效应又出现分散作用[5][6]。将有机磷酸盐中的膦酸基团[-PO(OH)₂]引入聚合物,与其他阻垢或缓蚀活性基团协同作用,使其阻垢能力和缓释能力大大提高。

2.3. 合成聚合物阻垢剂

通过人们对阻垢剂阻垢机理的不断探索,发现不同官能团不同种类的钙垢的形成,有不同的针对作用。羧酸官能团为阻碳酸钙、硫酸钙垢的主要官能团,羟基、酰胺基对磷酸钙垢形成有抑制作用,磺酸基对磷酸钙的抑制能力优良。因此,具有多官能团的聚合物阻垢剂得到广泛研发。

聚合物阻垢剂是一大类性能优异的功能高分子材料。包括羧酸类聚合物阻垢剂、磺酸类聚合物阻垢剂、含磷聚合物阻垢剂。

其中羧酸类阻垢剂有聚丙烯酸类阻垢剂和马来酸酐类阻垢剂等,该类阻垢剂的阻垢机理为羧酸基团对钙离子、镁离子、铁离子等的螯合能力阻止污垢晶体的形成,该类阻垢剂通过与其他含酰胺基团、双键基团、酯基等进行聚合,使其在多种基团作用下减少污垢生成。

上世纪八十年代磺酸类阻垢剂的研发出现热潮。磺酸共聚物有羧酸基团,同时含有亚硫酸基团,所以这类阻垢剂的阻垢性能不受金属离子的影响,对 P、S、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ba^{2+} 等有抑制作用,能够有效分散铁垢 Fe_2O_3 ,可以稳定锌离子锰离子等,且不易形成钙凝胶,药效持久。

含磷聚合物通过次磷酸和丙烯酸、马来酸酐、丙烯酰胺、丙烯酸羟丙酯和 2-甲基丙磺酸羟丙酯等单体聚合成多元共聚物。由于膦酸基团和羧酸基团的存在,螯合作用和协同作用增强,使这类阻垢剂对污垢的分散能力和缓蚀性能大大提升[7]。含磷聚合物是通过次磷酸和丙烯酸、马来酸、含有磺酸基的单体

聚合得到的聚合物,这种聚合物在分子上同时含有羧酸基团和磷酸基团 $[-COOH$ 和 $=PO(OH)_2]$,因此具有良好的缓蚀性能和阻垢性能。目前含磷聚合物的产品有次磷酸与丙烯酸、丙烯酸铵、马来酸、2-甲基丙磺酸羟甲酯聚合而成的二元聚合物、三元聚合物和四元聚合物。如膦基丙烯酸/马来酸酐共聚物阻垢剂是由丙烯酸马来酸和次磷酸钠为原料合成的,含量为 35 mg/L 时抑制碳酸钙的效率可以达到 100%。含磷丙烯酸/丙烯磺酸多元共聚物是何焕杰以丙烯酸、次磷酸钠和丙烯磺酸钠为原料合成的多元阻垢剂,改阻垢剂稳定锌离子(Zn^{2+})和分散氧化铁的性能良好对碳酸钙、磷酸钙和硫酸钙的抑制效率可以分别达到 73.1%、87.9%、100%,是一种分散性能和阻垢性能良好的综合水处理剂,该阻垢剂的成本较低,生产工艺简单,生产效率较高,有利于工业化生产推广和应用。杨文忠以异丙膦酸、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸、丙烯酸合成三元聚合物阻垢剂 AA/IPPA/AMPS,对磷酸钙和碳酸钙有良好的阻垢效果。用量为 10 mg/L 时对磷酸钙的阻垢效率可以达到 98.56%;对碳钢的缓蚀效率可以达到 98.56%。崔小明以异丙膦酸、丙烯酸、丙烯酸羟丙酯为原料,合成了三元阻垢剂,具有良好的阻垢性能和分散性能,而且对碳钢也有良好的缓蚀作用;可以与锌盐、有机膦酸盐产生协同作用,增强阻垢效果,且原料价格便宜常见,成本低,合成方法简单环保,有利于工业化应用。党娟华以丙烯酸、2-丙烯酰胺基-甲基丙磺酸钠、次磷酸钠为原料,合成出了膦基聚合物阻垢剂 ASP,探索了这种聚合物阻垢剂最佳聚合比例,测试了阻垢效果;表明当阻垢剂含量 20 mg/L 时,对碳酸钙和磷酸钙的抑制效率达到 90%以上,pH 值为 10、温度 80℃ 以下,对碳酸钙和磷酸钙的阻垢效率高于 85%,表明 ASP 阻垢剂耐温耐碱性能较强。

3. 阻垢剂研究现状

李鹏飞[8]等以甲苯为溶剂,有机过氧化物为引发剂,自制催化剂作用下制得水解聚马来酸酐,并通过静态法对比了其他阻垢剂的阻垢性能,对比发现该方法(溶剂法 HPMA)阻碳酸钙率接近有机膦酸类垢剂,与水法 HPMA、PAA、AA/AMPS、MA/AA 和 T-255 相比分散性能有较大提升。热稳定性实验得知溶剂法 HPMA 热稳定性优于水法 HPMA。赵俭[9]以丙烯酸、衣康酸和 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸在水溶液中合成了 AA/IA/AMPS 阻垢剂,通过正交实验和单因素实验法探索其最优合成条件,并测试了该阻垢剂对钙离子的螯合能力和对高岭土的分散效果,实验表明:当聚合温度为 95℃,时间为 4 h,引发剂(过硫酸铵)用量为 8%,AA/IA/AMPS 质量比为 2:6:2 时,螯合性能和分散性能达到最优。吴伟[10]等采用水溶液聚合法以丙烯酸、烯丙基磺酸钠和衣康酸为原料合成了 AA-SAS-IA 三元阻垢剂,对碳酸钙的阻垢率可达 92%可将碳酸钙晶型由方解石转化为不稳定的片状、针状、块状文石,因此达到良好的阻垢效果。余嵘[11]等合成了 HEMA-AA-SAS 三元阻垢剂,该阻垢剂在 6 mg/l 时其阻碳酸钙、磷酸钙、硫酸钙效率最高,抑制碳酸钙效率可达 99%以上,对磷酸钙、硫酸钙的抑制效率可达 80%以上。这是因为共聚物浓度过量使该聚合物中的羧基、酯基、磺酸基、羟基因极性效应发生凝聚作用,减弱晶体之间的斥力,影响阻垢效率。余嵘[12]等考察了共聚物 SAS/AMPS/IA 对碳酸钙的抑制情况,通过对微观形貌的分析表明在羧基及磺酸基的作用下,碳酸钙的形貌由形状规则的方解石晶面发生扭曲,棱角消失,转化为球霏石。铁成军[13]等合成了 MA/AM/HPA 共聚物阻垢剂,并以油田用水环境下进行了全面的检测,考察了该聚合物在不同 pH、温度、氯化钠含量等因素对碳酸钙、硫酸钙、硫酸钡硫酸锶的抑制效率,在油田水中室内测试中 25 mg/l 聚合物经 60℃ 恒温 24 h 后的阻垢率可达 90%以上,表明在实际环境中应用价值较大。贾静娴[14]等以马来酸酐和 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸钠为原料合成了 ESA/AMPS 二元共聚物,该聚合物的阻垢效率优良,但聚合物加入量为 12mg/l 对磷酸钙的阻垢率高达 100%,加入量为 16 mg/l 时阻碳酸钙效率可达 93.6%。聚天冬氨酸是一种氨基酸聚合物,无毒、有较好的生物降解性[15],作为一种绿色阻垢剂被众多学者进行了广泛研究。李彬[16]等合成了聚天冬氨酸-丝氨酸接枝聚合物并研究了该聚合物的阻垢性能,改性后的天冬氨酸-丝氨酸聚合物较改性前的聚天冬氨酸阻垢能力大大提升,10 mg/L 的 PASPSE 阻垢率可达 95.5%。

4. 总结

天然高分子阻垢剂在被发现的初期有广泛应用,但其成分复杂,阻垢效率较低;含磷阻垢剂会对环境造成污染,使得水体富营养化;近年来阻垢剂的相关研究趋向合成高分子聚合物,在合成中加入各种有阻垢性能的基团,这种研究使得阻垢剂性能得到提升,对各种污垢也有较为均衡的阻垢效率。水处理剂的发展随着环保要求不断提高得到不断发展,以含磷阻垢剂为例,从无机磷类阻垢剂发展为有机磷酸类阻垢剂,再向着低磷聚合物的方向发展,总的趋势是更加环保、聚合程度更高、结构更加复杂、阻垢效率更高更加全面。

5. 展望

由于阻垢剂的阻垢原理已经被发现,基础阻垢剂已基本成熟,因此阻垢剂在近期将仍以对聚马来酸酐、聚天冬氨酸、聚磷酸盐类等的改性为主,并以绿色环保为理念发展,不断完善。将不同基团引入聚合物中,得到兼具高阻垢性能和高缓蚀性能的高分子聚合物,实现一剂多用,使聚合物性能更加完善,减少水处理时化学药剂的使用。

参考文献

- [1] 海热古丽,刘江华.阻垢剂的应用及其研究进展[J].新疆石油科技,2012(4):30-32.
- [2] 刘黎亚,袁木平,杨超龙,杨桂春.聚合物阻垢剂的研究进展[J].胶体与聚物,2015,33(1):46-48.
- [3] 王语林,李常青,谷丽芬,等.阻垢剂研究及应用进展[J].广东化工,2018,45(9):161-162.
- [4] 郑苹芳.磷系水质稳定剂对工业循环冷却水腐蚀的抑制作用[J].化学工业给排水设计,1979(4):31-41.
- [5] 鲍其鼎,何高荣,曾莺.新一代有机磷酸与冷却水处理[J].石油炼制与化工,1997(10):44-47.
- [6] 何思列.含磷缓蚀阻垢剂及其发展现状[J].湖北化工,1997(2):5-7.
- [7] 刘汉玉,陈武,梅平.阻垢剂的合成及应用研究进展[J].化学与生物工程,2006(4):7-9.
- [8] 李鹏飞,程终发,王东海,等.高效阻垢剂水解聚马来酸酐性能研究[J].水处理信息报导,2015(1):3.
- [9] 赵俭.磺酸类阻垢剂的合成及应用性能研究[D]:[硕士学位论文].天津:天津科技大学,2013.
- [10] 吴伟,孙昊,李爱山,等.AA-SAS-IA三元聚合物的合成及阻垢性能评价[J].应用化工,2016,45(9):1611-1613.
- [11] 余嵘,田昭,吕芙蓉,等.HEMA-AA-SAS三元阻垢剂的制备及性能研究[J].当代化工,2020,49(1):75-79.
- [12] 余嵘,刘扬,王增科,等.SAS/AMPS/IA共聚物阻垢剂对CaCO₃微观形貌影响研究[J].当代化工,2020,49(3):47-51.
- [13] 铁成军,张建华,董立超,等.共聚物阻垢剂MA/AM/HPA的性能[J].油田化学,2015,32(4):610-616.
- [14] 贾静娴,柳鑫华,李繁麟,王琳,王磊.环保型阻垢剂环氧琥珀酸共聚物的合成及性能[J].材料保护,2020,53(8):29-34.
- [15] 梁晓峰,曾宪光,刘科财.聚天冬氨酸的合成制备研究[J].广州化工,2012,40(11):95-97.
- [16] 李彬,宋文文,张娟涛,等.聚天冬氨酸-丝氨酸接枝聚合物的合成及阻垢性能[J].装备环境工程,2017,14(12):24-29.