

文章编号:1002-1124(2006)12-0053-03

臭氧对钼酸盐和聚磷酸盐阻垢效果的影响研究

黄国忠¹, 韩宁¹, 郝景华², 陈璞¹, 丁月红¹

(1. 北京科技大学 土木与环境工程学院, 北京 100083; 2. 总参工程兵第四设计研究院, 北京 100036)

摘要: 结垢是工业循环冷却水运行中最常出现的问题, 对正常的工业生产会造成一定的危害。本试验采用水处理剂阻垢性能的测定——CaCO₃ 沉积法对 Na₂MoO₄·2H₂O、聚磷酸钠的阻垢效果进行试验研究。采用 Na₂MoO₄·2H₂O 和聚磷酸钠作为单一的水处理阻垢药剂时, 若要达到 85% 的阻垢效果, 两种药剂的投加量分别至少要 400mg·L⁻¹ 和 40mg·L⁻¹, 在使用两种药剂的同时通入 O₃, 则 Na₂MoO₄·2H₂O 和聚磷酸钠的药量分别在 20mg·L⁻¹ 和 30mg·L⁻¹ 左右即可达到国家标准。结果显示, 在 O₃ 的协同作用下, 减少了药剂的使用量, 提高了阻垢效果。

关键词: 钼酸盐; 聚磷酸盐; 臭氧; 阻垢**中图分类号:** TD926.5**文献标识码:** A**Study on influence of ozone to sodium molybdate and polyphosphate sodium in scale prevention**HUANG Guo-zhong¹, HAN Ning¹, HAO Jing-hua², CHEN Ying¹, DING Yue-hong¹

(1. Department of Environmental Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

2. No. 4 Design Institute of Engineer Arms, Beijing 100036, China)

Abstract: Scale is the problem that usually happens in the running of the industrial circulation cooling water system. It will do harm to the normal industrial production. The routine scale preventing doses were researched in this experiment aiming to achieve the effect that is low pollution and has a high scale preventing rate. This experiment was done with the calcium carbonate precipitation method to research the effect of the scale prevention of sodium molybdate and polyphosphate sodium. When used sodium molybdate or polyphosphate sodium as the single reagent to prevent scale, it was at least needed 400mg or 40mg per liter water to reach 85% the scale preventing rate which can be accepted. But if use ozone with the two reagents, the consumption was just 20mg or 30mg per liter. It improved the effect of the scale prevention.

Key words: sodium molybdate; polyphosphate sodium; ozone; scale prevention

工业用水是城市用水的主体部分, 约占城市总用水量的 60%~70%, 而其中 60%~90% 为循环冷却水^[1]。生活污水相对于工业废水, 其污染物水平低, 有毒有害物质少, 在二级出水的基础上, 根据回用要求进行深度处理就可以回用于工业生产^[2]。生活污水就近易得, 处理技术也比较成熟, 因此, 被各国选为可靠的第二水源^[3]。

工业循环冷却水系统在运行的过程中, 随着蒸发浓缩的发生会产生结垢的问题, 水垢的附着, 轻者会降低换热器的传热效率, 影响工业产量, 造成能源的大量浪费; 重则堵塞管道, 使得生产无法进

行, 造成事故和经济损失^[4]。为此有必要对循环冷却水系统进行阻垢处理, 通常采用药剂处理方法, 即在循环冷却水中加入阻垢剂。

二十世纪 60 年代末、70 年代初, 首先开发成功聚丙烯酸、聚马来酸均聚物, 阻 CaCO₃ 垢性能良好。但品种单一, 而且对使用磷系配方的发展和碱性水处理技术的开发及处理要求不断提高^[5]。而含磷药剂的使用会对环境造成一定程度的污染。

钼酸盐作为常用的缓蚀剂也具备一定的阻垢效果, 属于非氧化性或弱氧化性的低毒药剂, 对环境几乎无毒害作用, 适应当前水处理药剂的绿色环保化发展要求。

聚磷酸盐是目前使用最广泛, 而且最经济的冷却水缓蚀剂之一, 除了具有缓蚀作用外还有阻止冷却水中 CaCO₃ 和 CaSO₄ 的结垢作用和稳定水中 Fe 和 Mn 的稳定作用^[6]。

收稿日期: 2006-09-07

作者简介: 黄国忠(1972-), 男, 副教授, 2001 年于哈尔滨工业大学获工学博士学位, 2001-2003 年在南开大学博士后流动站从事科研工作, 现工作于北京科技大学土木与环境工程学院环境工程系。

针对于生活污水二级出水回用作工业循环冷却水,本试验对 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和聚磷酸钠单独作用下的阻垢效果以及分别与 O_3 共同作用下的阻垢效果进行了试验研究。

1 实验部分

1.1 试验用水

本试验是选取北京市城市污水处理厂的生活污水二级处理出水用作循环冷却水进行试验研究,水质情况见表1。

表1 水质情况表

项目	离子含量/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$					pH值	电导率/ $\mu\text{s} \cdot \text{cm}^{-1}$	总硬度 (以 CaCO_3 计)	总碱度 (以 CaO 计)
	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}				
1	8.00	72.3	27.6	130	91	7.56	1028	310.5	201.3
2				<300		6.5~9	<3000	<400	<500

1. 生活污水二级出水水质;2. 循环冷却水水质。

通过表1可以看到,该生活污水二级出水为中性水质,硬度不大,水质较好,经过一定的处理可以达到工业循环冷却水的水质要求。

1.2 药剂及仪器

$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (A. R.); 聚磷酸钠 (A. R.); O_3 ($0.06\text{mg} \cdot \text{min}^{-1}$)。

DSHZ-300A 旋转式恒温振荡器(满足恒温控制 $80 \pm 1^\circ\text{C}$); 锥形瓶(500mL 配装 $\Phi 5\text{mm}$ 长约 300mm 玻璃管的胶塞); S 型臭氧发生器。

1.3 试验方法

试验方法采用水处理剂阻垢性能的测定—— CaCO_3 沉积法(GB/T16632-1996)。

取原水 400mL 置于锥形瓶中,加入药剂,将锥形瓶置于已升温至 50°C 左右的恒温水浴中进行蒸发浓缩,温度升高至 80°C 时开始恒温并计时,恒温加热 10h 后,关闭电源,冷却至室温后用中速定量滤纸干过滤。移取 25mL 滤液置于 250mL 锥形瓶中,加水至约 80mL,加 5mL KOH 溶液(浓度约 $200\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)和约 0.1g 钙-羧酸指示剂。用乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液(浓度约 $0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)滴定,分析 Ca^{2+} 的浓度。

试验中,同时进行不加阻垢剂而其它步骤相同的空白试验做对比,将试验前 Ca^{2+} 浓度与不加阻垢剂的空白试验 Ca^{2+} 浓度作对比,计算不同阻垢剂用量的相对阻垢率。

$$X = \frac{V_1 \cdot c \times 0.04008 \times 10^8}{V} \quad (1)$$

式中 V_1 : 滴定中消耗乙二胺四乙酸二钠标准滴定

溶液的体积, mL; c : 乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液的实际浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; V : 所取试验溶液的体积, mL; 0.04008: 与 1.00mL 乙二胺四乙酸二钠标准溶液相当的以克表示的 Ca^{2+} 的质量; X : Ca^{2+} 的浓度, $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

$$\eta = \frac{X_2 - X_1}{X_0 - X_1} \times 100 \quad (2)$$

式中 η : 相对阻垢率, %; X_0 : 试验原水 Ca^{2+} 的浓度, $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$; X_1 : 未加水处理剂的空白试液试验后的 Ca^{2+} 浓度, $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$; X_2 : 加入水处理剂的试液试验后的 Ca^{2+} 浓度, $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

1.4 试验结果

1.4.1 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 阻垢效果分析 在研究 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的阻垢效果试验中,试验方法遵循 CaCO_3 沉积法(GB/T16632-1996),结果见图1、2。

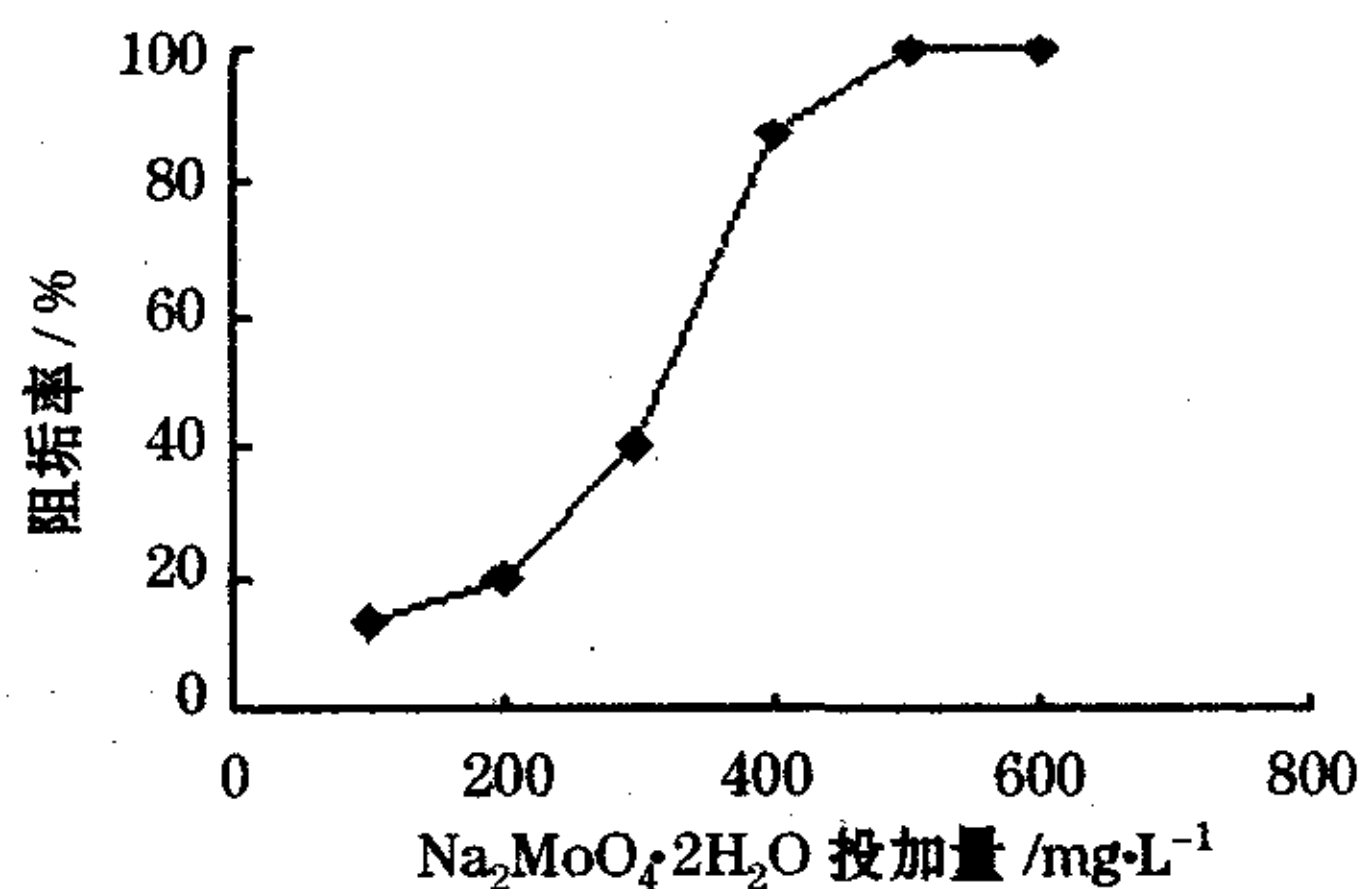


图1 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 单独作用下的阻垢效果

由图1可以看出,随着 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 投加量的增加,阻垢率是递增的趋势,可见,钼酸盐具有一定的阻垢效果,当 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的投加量为 $400\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,阻垢率才达到 86.7%,刚能符合国际标准 85% 的允许值,药剂的用量很大,而钼酸盐的价格又非常昂贵,因此,单独使用钼酸盐作为阻垢剂的实际应用性很小。

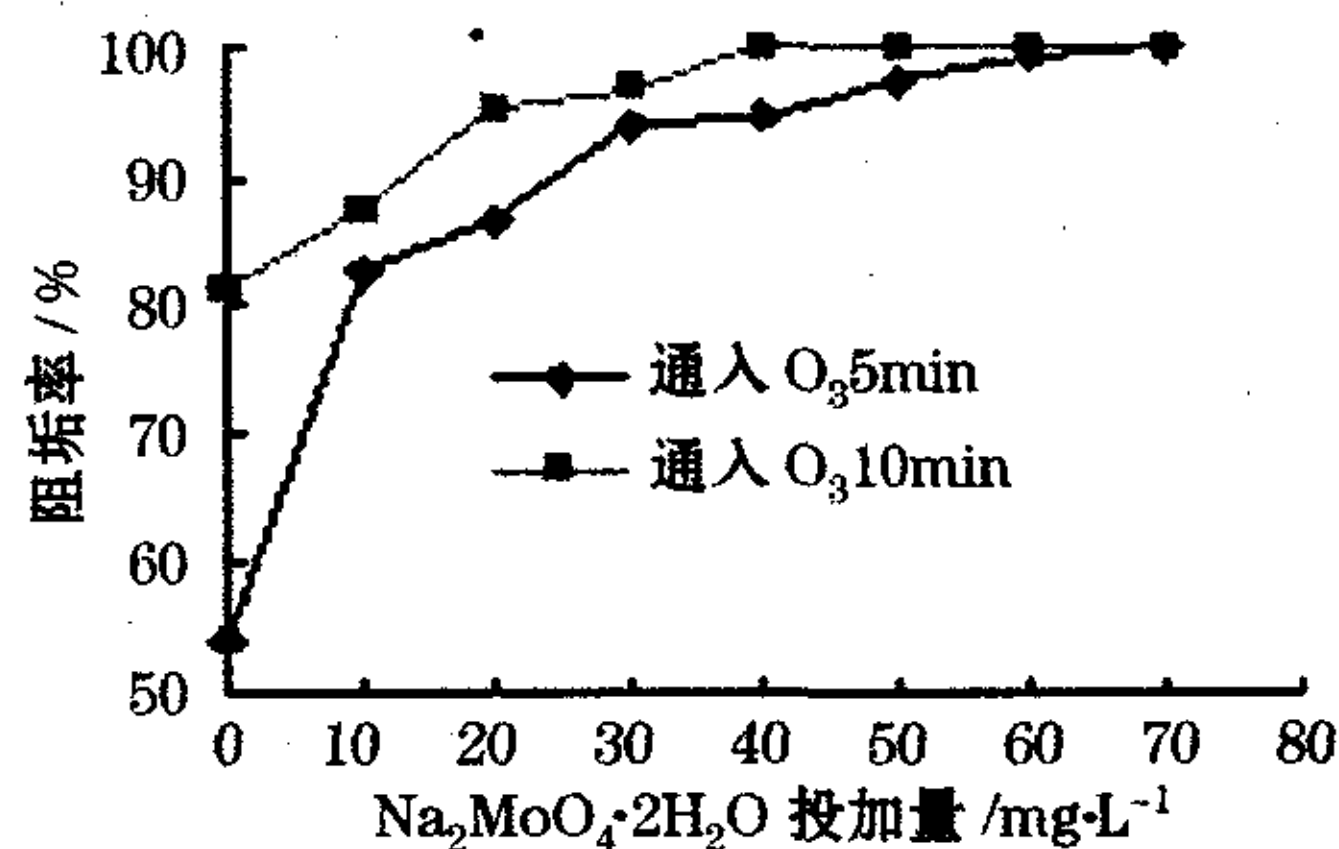


图2 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 O_3 共同作用下的阻垢效果

由图2可以看出,在通入 O_3 的条件下, $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的阻垢效果明显提高,当 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的投加量在 $20 \sim 30\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的时候阻垢效率就能够达到 85% 以上,而且随着 O_3 通入量的增加, $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的阻垢效果呈现增大的趋势,

当 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的投加量为 $10\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 通入 5min 和通入 10min O_3 的条件下, 阻垢率分别为 82.7%、87.3%, 当 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为 $30\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 两种不同的 O_3 通入条件下的阻垢率分别为 94% 和 96.7%。

由此可以看到, $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 O_3 在阻垢效果上有着非常好的协同作用, 两者共同作用既可以达到很好的阻垢效果, 又可以大大降低 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的加入量。

1.4.2 聚磷酸钠阻垢效果分析 由于聚磷酸盐在 50°C 以上的温度下就会分解, 失去药效, 因此, 在聚磷酸盐阻垢效果研究试验中试验条件根据 CaCO_3 沉积法 (GB/T16632 - 1996) 做了适当的调整, 试验温度选择为 45°C , 其它条件不变。试验结果见图 3。

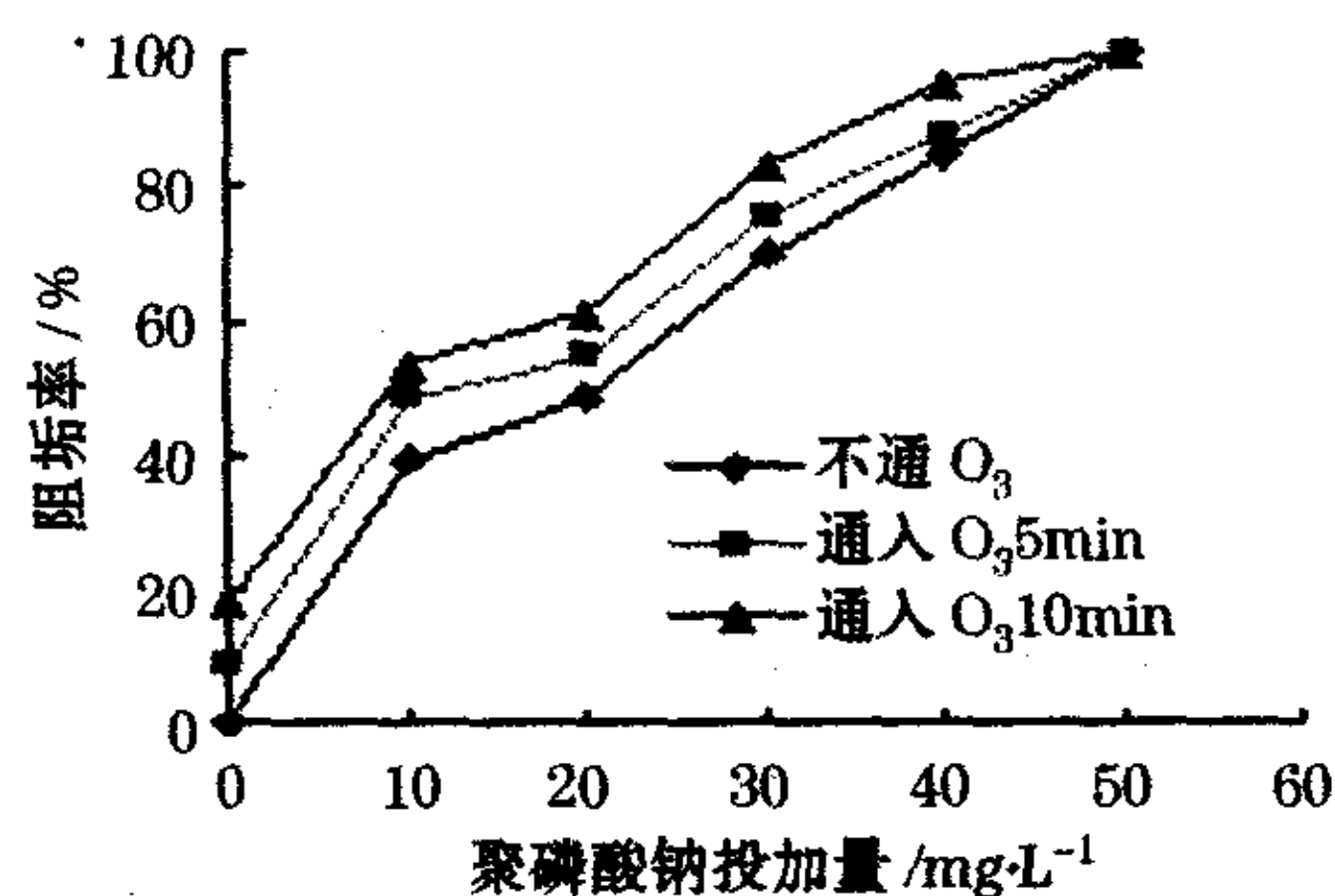


图3 聚磷酸钠阻垢效果

由图3可以看出, 随聚磷酸钠投加量的增加, 相对阻垢率呈上升趋势, 说明聚磷酸钠具有一定的阻垢效果, 在不通入 O_3 的情况下, 聚磷酸钠投加量大于 $40\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的时候, 相对阻垢率达到 85% 的国家标准, 而通入了 O_3 的条件下, 当聚磷酸钠的投加量在 $30 \sim 40\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的范围内即可达到 85% 的相对阻垢率。在聚磷酸钠投加量为 $30\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 通入 O_3 5min 时的阻垢率为 75.8%, 通入 O_3 10min 时的阻垢率为 83.7%, 因此, 随着 O_3 通入量的增大, 聚磷酸盐的阻垢效果增强。可见, O_3 和聚磷酸盐也有很好的协同作用。

2 结论

作为常用缓蚀剂的钼酸盐也具有一定的阻垢效果, 与经常使用的阻垢剂相比污染小, 符合现今

水处理药剂的绿色化发展方向, 但是单独使用时需要 $400\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的用量才能达到较好的阻垢效果, 经济性不高。

O_3 与钼酸盐具有一定的协同作用, 在通入 O_3 的情况下, 钼酸盐仅需 $20\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的用量就能达到非常好的阻垢效果, O_3 用量也不需要很大, 两者同时使用可以很大的降低成本, 而且 O_3 极易分解, 不会对环境造成很大的污染, 钼酸盐对环境的污染也是很小的, 因此, 使用 O_3 和钼酸盐作为循环冷却水的阻垢剂是一种低污染而又实用的方法。

聚磷酸钠在单独作用时, 若要达到 85% 的阻垢率, 用量为 $40\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右, 聚磷酸盐的使用引入磷元素导致水体的富营养化, 对环境造成一定的毒害作用^[7], 通入 O_3 后, 聚磷酸钠的加入量在 $30\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右就能达到阻垢要求, 因此, 采用 O_3 和聚磷酸盐共同作用可以在一定程度上降低聚磷酸盐的用量, 适当地减小药剂对环境的污染。

研制绿色环保型阻垢剂, 加强无磷或少磷的高效阻垢剂的研究, 将会成为未来阻垢剂发展的主要方向^[8], $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和聚磷酸钠在分别和 O_3 共同作用下可以达到低用量, 高效果, 小污染, 两种药剂又都是常用有效的缓蚀剂, 因此, 具有广阔的应用前景。

参 考 文 献

- [1] 苟晓东, 黄种买, 董欣杨. 污水回用作工业循环冷却水的影响因素研究[J]. 天津化工, 2004, 18(1): 40 - 42.
- [2] 肖锦. 城市污水处理及回用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002. 5.
- [3] Tekashi Asano. Waste water reclamation and reuse [J]. Water Quality Management Library, 1998, 10.
- [4] 周本省. 工业水处理技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002. 5.
- [5] 路长青, 等. 工业水处理技术[J]. 工业水处理, 1995, 15(3): 14.
- [6] 齐冬子. 循环冷却水系统的化学处理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001. 5.
- [7] 景晓燕, 易华, 梁志刚. 缓蚀 - 阻垢剂的现状与发展[J]. 化学工程师, 2003, 96(3): 34 - 35.
- [8] 周晓东, 王卫, 王凤英. 工业缓蚀阻垢剂的应用研究进展[J]. 腐蚀与防护, 2004, 25(4): 155 - 156.