



水处理聚合物

全有机冷却水处理用阻垢聚合物

循环冷却水在使用之后，水中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 等离子，溶解固体和悬浮物相应增加，空气中污染物如灰尘、杂物、可溶性气体以及换热器物料泄露等，均可进入循环冷却水，使循环冷却水系统中的设备和管道腐蚀、结垢，造成换热器传热效率降低，过水断面减少，甚至使设备管道腐蚀穿孔。

循环冷却水系统中结垢、腐蚀和微生物繁殖是相互关联的，污垢和微生物粘泥可以引起垢下腐蚀，而腐蚀产品又形成污垢，要解决循环冷却水系统中的这些问题，必须进行综合治理。

循环水冷却通常分为密闭式循环水冷却系统和敞开式循环水冷却系统。密闭式循环水冷却系统中，水是密闭循环的，水的冷却不与空气直接接触。敞开式循环水冷却系统，水的冷却需要与空气直接接触，根据水与空气接触方式的不同，可分为水面冷却、喷水冷却池冷却和冷却塔冷却等。

ACUMER 1050丙烯酸共聚物，一直被认为是一种高性能的磷酸盐稳定剂，在“全有机”冷却水处理中，它还是一种非常有效的分散剂，其效用取决于有机磷酸盐的缓蚀性能。**ACUMER1050**共聚物作为无机垢分散剂，磷酸钙稳定剂，以及与有机磷酸盐一起，对临界状态的无机垢具有阻垢作用。另外，**ACUMER 1050**共聚物可将任何一种因氧化型杀菌剂，如氯而降解的有机磷酸盐所形成的磷酸钙分散。

特性和好处

用于全有机冷却水处理系统中的**ACUMER 1050**共聚物，其独特的性能及相应的好处如下：

特 性	您获得的好处	您的用户获得的好处
卓越的无机颗粒分散剂和磷酸盐稳定剂，不会带来腐蚀。	有助于保持表面清洁，以获得最大的传热率以及最好的抗腐蚀性。	减少停机和保养时间，传热效率更大。设备使用寿命更长，提高循环水的浓缩倍数及利用率。
热稳定性和化学稳定性好。	能在较宽的温度和pH值范围内配制、贮存和使用。	易于配成单剂配方，贮存方便且性能稳定。
在系统中的浓度很容易被测定。	监测容易，加入量便于控制。	有效浓度容易保持。

物理性质

ACUMER 1050共聚物的典型物理性质列在表1中。

表 1 **ACUMER 1050** 典型物理性质

外观	透明溶液
总固体物，%	48
pH值	4.0
分子量*	$\overline{M}_w = 4500$
25℃时密度，g/mL	1.21

25℃时布氏粘度, cps	100
中和1KG ACUMER 1050所需100% NaOH KG数	0.10

*用GPC法测定, 并以酸的形式报告。

应 用

全有机冷却水处理依靠高pH值(8~9)和高碱度(以CaCO₃计, 大于200 ppm)来促进金属表面钝化。有机膦酸盐用来抑制CaCO₃沉淀, 并形成抑制阴极腐蚀的膦酸钙膜。“黄铜”缓蚀剂(如甲基三唑), 常用来抑制黄铜或紫铜的腐蚀。聚合物用于分散颗粒、抑制CaCO₃沉淀和稳定膦酸钙。

最佳全有机配方的关键因素有: 膦酸盐的选择、分散剂的选择和pH值的调节。罗门哈斯公司进行了一系列小规模冷却塔试验, 从而确定每一个参数以达到最佳平衡。

实验室台架试验

1. 腐蚀控制

膦酸盐、甲基三唑和聚合物的混合物, 是根据在高pH值和高碱度的水(与通常用于全有机程序的相似)中的腐蚀抑制作用筛选出来的。表2的结果表明, 膦酸盐是达到低腐蚀速率所必需的。在缺少膦酸盐的情况下, 低碳钢的腐蚀速率约为9.4mpy (0.24mm/a), 将膦酸盐加入该系统, 腐蚀速率降低到约0.4~0.7 mpy (0.01~0.02 mm/a), 降低的幅度与试验所选定的膦酸盐有关。

表2 静电位腐蚀筛选

	腐蚀速率 (1 mpy = 39.4 mm/a)		
	ACUMER 1050 共聚物	AA/MAN ¹ 共聚物	对照物 无共聚物
无膦酸盐	9.41 (0.24 mm/a)	—	—
HEDP ²	0.95 (0.015 mm/a)	—	—
PBTC ³	0.72 (0.018 mm/a)	—	—
HEDP/PBTC//1/1	0.56 (0.014 mm/a)	—	—
PHA ⁴	0.41, 0.40 (0.010 mm/a)	0.63 (0.016 mm/a)	0.49 (0.013 mm/a)
条件: 500 ppm Ca²⁺, 以CaCO₃计 250 ppm Mg, 以CaCO₃计 500 ppm 甲基橙碱度 7 ppm 活性聚合物 2 ppm 甲基三唑 12 ppm 膦酸盐 pH 8.0 罗氏指数=4.5			
¹ AA/MAN—丙烯酸与马来酐共聚物 ² HEDP—羟基乙叉二膦酸 ³ PBTC—2-膦酰基丁烷-1,2,4 三羧酸 ⁴ PHA—膦酰羟基乙酸			

在采用PHA的试验中, 使用ACUMER1050使腐蚀速率比使用AA/MAN更低。在高硬度水中, ACUMER 1050共聚物通过稳定膦酸盐和抑制垢下腐蚀来增强防腐作用。

2. 磷酸盐稳定性

表3表明，在抑制磷酸盐沉垢时，**ACUMER 1050**共聚物比聚丙烯酸或AA/MAn共聚物明显更优。在再循环水中用**ACUMER 1050**稳定磷酸盐时，磷酸盐可以起到缓蚀和抑制CaCO₃垢的作用。

表 3 磷酸钙阻垢(%)

无聚合物	0
聚丙烯酸	0
丙烯酸与马来酸共聚物	0
ACUMER 1050	59

条件：500 ppm Ca²⁺（以CaCO₃计）；10 ppm HEDP；54℃；18 h；pH 9.0；0.2 μ 过滤器。

3. 碳酸钙的阻垢剂和分散剂

在高pH值和高碱度的条件下，CaCO₃垢的生成是一个潜在的主要问题。用“临界浓度”抑制法可防止形成CaCO₃，或可容许在大量水中形成CaCO₃后再将它分散开来。

在工业上广泛使用的有三种不同的聚合物，它们是根据对CaCO₃沉淀的阻垢性能和分散性能筛选出来的。表4中的结果表明：磷酸盐一般可以提供最佳的CaCO₃阻垢性能，但是**ACUMER 1050**共聚物和PHA 的混合物比单独的PHA要好，并几乎与单独使用最好的磷酸盐具有相同效果。

表4 对碳酸钙的阻垢

阻垢剂	M_w 或 F_w	对CaCO ₃ 的阻垢率(%)
聚合物		
聚丙烯酸	2000	42
AA/MAn 共聚物	1200	41
ACUMER 1050	4500	37
磷酸盐		
PHA	156	23
PBTC	270	52
ATMP	299	49
HEDP	206	50
混合物		
PHA + AA/MAn 共聚物		43
PHA + ACUMER 1050		48

条件：600ppmCa²⁺ (以CaCO₃计)；300ppmMg²⁺ (以CaCO₃计)；10 ppm 活性聚合物；

300ppm碳酸氢盐碱度；300ppm碳酸盐碱度；pH9.2；54℃/130°F；20小时；0.45 μ 过滤器；测定Ca²⁺。

对于分散碳酸钙来说，**ACUMER 1050**是最佳产品。表5中的数据表明，在高硬度水中，分散CaCO₃来说，**ACUMER 1050**比PAA（聚丙烯酸）和AA/MAn分散CaCO₃的性能都更好。

表5 碳酸钙颗粒分散

抑制剂/分散剂	M_w	对CaCO ₃ 的分散性能，NTU	
		ATMP	PHA
无聚合物	—	54	37
聚丙烯酸	2000	50	91
AA/MAn共聚物	1200	67	100
ACUMER 1050	4500	175	245

条件： 0或7ppm 活性聚合物； 12 ppm 磷酸盐； 500 ppm Ca²⁺（以CaCO₃计）； 250 ppm Mg²⁺（以CaCO₃计）； 500 ppm NaHCO₃(以CaCO₃计)； 500 ppm 沉淀下来的CaCO₃； pH 9.0； 静置1 小时。

小规模冷却塔试验

最初，三种共聚物，包括**ACUMER 1050**在内，它们是根据全有机程序中这些共聚物对系统传热和腐蚀速率的影响筛选确定的。这些试验中使用的补给水（见表6）含钙量为100ppm，甲基橙碱度为100 ppm。在5个浓缩周期内保持再循环水的pH值为9.0。对每个试验，再循环水的pH值从9.0变到近400小时后的8.0，以此确定对腐蚀速率的影响。对于每种聚合物，绘出洁净传热率和腐蚀速率与运行时间的关系曲线（图1~3）。

图1~3

从图1中可见，使用**ACUMER 1050**时，整个运行期间内传热很好（传热系数相对值为100%）和腐蚀速率低（在pH8下小于2 mpy），系统内几乎没有水垢。当系统使用AA/MAn共聚物处理时则观测到显著的性能差别（图2），在200小时后转入AA/MAn运行时，传热下降，并在传热面形成白色水垢（用X射线荧光分析表明，这种水垢中钙和磷的含量很高）。此外，腐蚀比使用**ACUMER 1050**时更严重。

使用磺化苯乙烯/马来酐（SS/MA）时传热也很好（图3），但当pH值为9时，腐蚀速率比其它聚合物高，当pH值为8时，腐蚀速率更高（约为8mpy或0.203mm/a）。表7汇总了使用这三种药剂运行时的传热、计算水垢厚度和腐蚀速率。

表6 一般操作条件

	全有机程序
水流速	0.91 m/s
热通量	31250 W/m ²

浓缩周期	5~14
出口温度	36℃
水槽温度	31℃
ΔT	5℃
试验周期	1~4 周
pH	8~9
补给水	
Ca^{2+} , 以 CaCO_3 计	100 ppm
Mg^{2+} , 以 CaCO_3 计	50 ppm
甲基橙碱度, 以 CaCO_3 计	100 ppm
硅	15 ppm
铁	0 或0.05 ppm
全有机程序中往再循环水内进料速率	
膦酸盐	5~12 ppm 活性物
聚合物	7 ppm 活性物
甲基基三唑	2 ppm 活性物

图1 全有机程序 (T136) PHA-ACUMER 1050混合物, 5个周期

X轴-时间(小时)

Y轴-腐蚀速率 (mpy $\times 10$) 传热率 (%)

图中-传热率 (%) 低碳钢腐蚀速率 (mpy $\times 10$) 黄铜腐蚀速率 (mpy $\times 10$)

图2 全有机程序 (T137) PHA-丙烯酸/马来酐共聚物混合物, 5个周期

X轴-时间(小时)

Y轴-腐蚀速率 (mpy $\times 10$) 传热率 (%)

图中-传热率 (%) 低碳钢腐蚀速率 (mpy $\times 10$) 黄铜腐蚀速率 (mpy $\times 10$)

图3 全有机程序 (T147) PHA-SS/MA混合物, 5个周期

X轴-时间(小时)

Y轴-腐蚀速率 (mpy $\times 10$) 传热率 (%)

图中-传热率 (%) 低碳钢腐蚀速率 (mpy $\times 10$)

表7 全有机程序实验结果*

	T136 ACUMER 1050 共聚物	T137 AA/MA_n 共聚物	T147 SS/MA 共聚物
延续时间	21天	21天	21天
传热	100%	55%	100%
水垢厚度	0.2 mils	3.8 mils	0.2 mils
腐蚀速率 (pH 8)	1.6 mpy	2.5 mpy	8.1 mpy

(pH 9)	0.3 mpy	0.5 mpy	1.3 mpy
--------	---------	---------	---------

*假定水垢是100% CaCO₃，根据污垢系数计算。

图4表明，PBTC、HEDP、ACUMER 1050共聚物的混合物在图1-3同样条件下试验，可以达到100%洁净时传热和2.3 mpy腐蚀速率。

图4 全有机程序（T142）PBTC/HEDP-ACUMER 1050混合物，5个周期

X轴-时间(小时)

Y轴-传热率 (%)

图中-传热率 (%) 低碳钢腐蚀率 (mpy×10) 黄铜腐蚀速率 (mpy×10)

为了在更严格的条件下来评价这些聚合物，将0.5 ppm铁离子加入补给水中。此外，在程序停止（我们定义为出现传热损失达到10%时）以前容许再循环水浓缩（不排放）。为了评价另外的聚合物，在延长至1个月的试验中，将ACUMER 1050聚丙烯酸和聚马来酸相比较。

图5表明，在这种“加压”小规模冷却塔试验中采用每种程序时传热百分数和时间的关系。当采用聚马来酸(PMA)或聚丙烯酸时，处理程序分别在达5.7和8.8 COC(化学耗氧量)后停止，传热分别下降到66.7%和78.5%，并且两次运行中都在所有传热面上观测到白色水垢。ACUMER 1050比以上两种均聚物性能都更好，在程序结束于13.2 COC以前都可以一直保持大于90%的传热率。

图5 “加载”全有机小规模冷却塔试验

X轴-时间(小时)

Y轴-传热率 (%)

图中-聚合酸：聚马来酸(PMA) 聚合酸：聚丙烯酸 (pAA) ACUMER 1050

表8提供加压条件下每种小规模冷却塔试验的水质资料、腐蚀速率、计算得到的水垢厚度和水垢成份。X射线荧光分析试验结果表明，除使用含PAA的程序以外，每种试验的水垢，其钙、磷和铁的比例都相类似。使用PAA试验产生的水垢含铁高，也许是由于在这种聚合物的试验期间内出现过度腐蚀（4.4mpy）所致。在使用ACUMER 1050时得到的腐蚀速率最低。

表8 全有机程序

	在 10% 传热损失下，水质、腐蚀和结垢的对比		
	ACUMER 1050	PMA	PAA
周 期	13.2	5.7	8.8
总硬度（理论值）	1980	855	1320
罗氏指数	3.2	3.6	3.5
腐蚀速率，mpy	1.0	1.5	4.4
水垢厚度（试验末），mils	0.41	2.17	1.09
水垢组分，%	55.1	52.9	42.5
Ca	26.3	27.0	34.7
Si	11.3	12.5	12.9

Fe	0.6	1.4	3.3
S	4.6	2.7	5.9
未鉴别的组分	2.1	3.5	0.7

磷酸盐稳定

ACUMER 1050共聚物将非常有效地将全有机处理冷却水中存在的磷酸盐稳定下来。磷酸盐可以从补给水加入，或作为氯及其它氧化型杀菌剂对某类磷酸盐作用的降解产物加入。

在稳定磷酸盐的试验中，使用**ACUMER 1050**的处理程序得到的传热要比使用SSAM的控制程序及不使用聚合物时要好的多（**FC-100C第7页上图2**）。在不使用聚合物的控制中，相对传热速率在试验的前4小时内急剧下降，然后以缓慢的速度持续下降，直至试验110小时后结束。传热表面严重结垢，试验末的腐蚀速率高达5 mpy*（表8）。

表8 稳定磷酸盐程序的腐蚀速率*

聚合物	速 率
空白	5.0 m py (110 h 后)
SSMA (5 ppm)	1.7 mpy
ACUMER 1050 (5 ppm)	1.6 mpy
ACUMER 1050 (10 ppm)	1.0 mpy

*除非另外表明，均为150 h 后结果。速率以表面起的腐蚀深度表示。

SSMA程序保持较好的传热和较低的腐蚀速率。如图2（第7页）所示，在试验的前40小时内传热速率几乎保持100%，此后，传热速率稳定降低直至结束时的38%。在70小时点处pH值暂时下降时往系统中加入铁，这使传热条件进一步恶化。试验末（150 h），传热面出现严重结垢。

在相等的聚合物剂量5 ppm下，**ACUMER 1050**的性能优于SSMA好。与SSMA不同，加入**ACUMER 1050**时，传热速率不会在pH值“偏移”后急剧下降。因此，**ACUMER 1050**试验中传热速率在试验末（150 h）时仍保持在60%以上，而传热表面仅出现中等结垢，腐蚀速率为1.6 mpy。当聚合物剂量更高，10ppm时，**ACUMER 1050**的性能进一步提高。试验50 h后，传热速率仍保持100%，腐蚀速率降至1.0 mpy。在整个试验过程中，传热效率始终维持在80%以上。

建议基础配方

通过表9中所列出的建议配方，可以知道在全有机水处理系统中**ACUMER 1050**共聚物的使用方法。配方CW-87-1是磷酸羟基乙酸配制的高性能配方，而配方CW-87-2提供的价格较低，性能只适当降低。这些配方在工业上不一定完全照搬使用，而应当看成是起点配方，需要进一步发展、修改并适合于具体的操作条件。

表9 对基于ACUMER1050共聚物的冷却水处理来说，全有机缓蚀剂系统用起点配方

组 分	配方CW-87-1		配方CW-87-2	
	重量%	活性物%	重量%	活性物%

水	40.6~0.0	—	41.4~20.6	—
KOH (含45%活性物)	23.2~42.3	—	23.2~31.5	—
甲基三唑 ¹ (含43.5%活性物)	4.6	2.0	4.6	2.0
ACUMER 1050 ² (含39.5%活性物)	17.8~25.3	7.0~10.0	17.8~25.3	7.0~10.0
PHA ³ (含60%活性物)	10.0~24.0	5.0~12.0 (3.0~7.3 以PO ₄ 计)	—	—
HEDP ⁴ (含60%活性物)	—	—	4.2	2.5
PBTC ⁵ (含50%活性物)	—	—	5.0~10.0	2.5~5.0 (0.9~1.8 以PO ₄ 计)
DOWFAX_2Al ⁶ (含53%活性物)	3.8	2.0	3.8	2.0

注意：为了避免沉淀，切勿将 TT-50S 加至 中性 pH 配方中。

某些客户更喜欢将 TT-50S 作为最后的成分加入。

¹COBRATEC-TT-50S.PMC Specialties Group

²Rohm and Haas Company (罗门哈斯公司)

³BELCOR-575.FMC

⁴DEQUEST-2010.Monsanto Chemical Company

⁵BAYHIBIT-A M.Miles

⁶Dow Chemical Company

请注意：为有效地利用这种全有机配方，必须调节水质至最低值：100 ppm钙和100 ppm甲基橙碱度（二者均以碳酸钙计）。为了有效地控制一般水中的结垢和腐蚀，罗门哈斯公司建议在再循环水中保持下列浓度：对配方CW-87-1为7 ppm **ACUMER 1050**共聚物和5 ppm PHA；对配方CW-87-2为7 ppm **ACUMER 1050**共聚物和2.5 ppm PBTC。

若再循环水中硬度超过800ppm（以CaCO₃计），则再循环水中**ACUMER 1050**共聚物的用量应增加至10 ppm。

若水严重腐蚀或您要求可能的最低腐蚀速率，则增大CW-87-1中膦酰羟基乙酸用量至12 ppm总量，或增大CW-87-2中PBTC的用量至5.0 ppm总量。不要增大CW-87-2中HEDP的含量，因为这样可能产生磷酸钙沉淀的问题。

为了给水工业方面的客户提供有关**ACUMER 1050**及其它**ACUMER**产品的一般使用指导，罗门哈斯公司进行了一系列与全有机程序相应的试验。各种聚合物都在低罗氏指数（RI）的水中和各种不同含铁量下做过膦酸盐稳定和碳酸钙抑制方面的实验。图6描述了**ACUMER1050**防止膦酸盐和碳酸钙沉淀的情况。例如，**ACUMER1050**（含10 ppm活性聚合物），在2ppm铁存在下RI为4.0以上水中能提供极好的稳定性。

图6 冷却水的全有机程序

X轴-（再循环水的）的罗氏指数（RI）

（再循环水的）的蓝氏饱和指数（LSI）

Y轴-Fe³⁺ (ppm)

试验条件:

活性聚合物	10 ppm	甲基橙碱度(以CaCO ₃ 计)	200~400 ppm
温度	49°C	Ca (以CaCO ₃ 计)	250~600 ppm
试验延续时间	20 h	Mg (以CaCO ₃ 计)	125~300 ppm
pH值	9	磷酸盐	5 ppm

热稳定性和化学稳定性

ACUMER 1050共聚物具有极好的热稳定性和化学稳定性，且能在较宽的温度和pH值范围内使用和贮存。许多配方的产品都必须在高pH值下包装存放，以达到最长的贮藏寿命。**ACUMER 1050**在该情况下不会有任何性能的丧失。

急救信息

告诫！接触**ACUMER 1050**共聚物，会引起眼睛刺激和轻度皮肤刺激。

接触皮肤：立即用肥皂和水清洗皮肤。脱去已污染的工作服，在再次穿着前清洗干净。

接触皮肤：立即用大量清水冲洗眼睛，至少15分钟，然后迅速就医。

蒸气：若吸入蒸气，则将伤员移至空气新鲜处。若有必要，供给氧气或进行人工呼吸。

若已吞下：若伤员仍有意识，则让伤者饮水稀释，然后即刻就医。若伤员无意识，应立即就医。切勿给无意识的伤员饮食任何东西。

毒性数据

有关**ACUMER 1050**共聚物的毒性及刺激方面的数据已列在表10中。

表 10
毒性和刺激数据

急性口服 (LD ₅₀), 小鼠	>5 g/kg
急性皮肤 (LD ₅₀), 兔	>5 g/kg
眼睛刺激, 兔	轻微
皮肤刺激, 兔	实际上无
水生生物毒性 (LC₅₀) ppm	
水蚤 (48 h)	>1000
蓝鳃太阳鱼 (96 h)	>1000
鲑鱼 (96 h)	>1000

产品安全数据表

罗门哈斯的所有产品均提供产品安全数据表 (MSDS)。这些表中提供的信息可用来保护您的雇员或客户

免受任何与我们的产品相关的健康和安全危险。在您的工厂使用我们的产品前，我们建议您在当地的罗门哈斯技术代表处取得我们的MSDS副本。我们还建议您，与您的其他原料供应商联系，并取得有关他们所推荐的与我们的产品共同使用应采取哪些健康与安全措施的资料。

根据OSHA危险沟通标准（HCS），工人必须对MSDS中所提到的他们在工作环境中会碰到的危险物质有充分的了解和理解。由此，您需要向您的员工提供适当的培训和信息，这是十分重要，这样才能确保他们在工作环境中可能会碰到的任何危险物质都有了解。

罗门哈斯公司将有关非OSHA危险品和OSHA 危险品的安全数据表，在所有我们的产品初次发货（包括试样）空运或海运到达所有我们的用户所在地时送上。已作修订的旧版本物料安全数据表已寄给登录的一切用户。此外，每年将物料安全数据表寄给登录的一切用户。

附 录

小规模冷却塔试验

小规模冷却塔的方框图如图A所示。水以0.91m/s流速在这一设备中循环，通过2台传热监测器在流经2台加热的结垢和腐蚀监测器，然后返回冷却塔。传热监测器是由1024根低碳钢管冷焊到电阻加热器和钢管之间的界面上。位于每台监测器进出口处的附加热电偶，能用来计算总体传热系数和污垢系数。热电偶的数据用Hewlett-Packard 数据获取单元设备每5分钟采集，并传输到一台IBM 3270微型电子计算机。

图A 小规模冷却塔试验方框图

软件包每小时计算数据平均值，计算相对传热速率，并存贮在盘中。利用在线线性极化探测器监测瞬时的腐蚀速率。排污用电导率测量来控制。以排污补充计算为基础来添加补给水和化学药剂给料。小规模冷却塔通过酸碱加料来控制pH值。

对于全有机试验研究来说，热通量被保持在约31520 W/m²。加热的结垢-腐蚀监测器是由1024个低碳钢单元组成的一个部件和海军黄铜制成的一个部件所组成。在每次运行启动时，按处理正常量加倍使用。pH值最初为8.5，以后调节到9.0，或开始就为9.0，这由具体试验而定。接近试验终了时，在1~2.5天内pH值降至8.0，以评价在工作pH值范围低端处处理的缓蚀效果。全有机小规模冷却塔运行11天或21天从事试验研究。

聚合物浓度的监测

冷却水中聚合物含量由Hach聚丙烯酸酯监测法确定。因为试验中所用的聚合物不是聚丙烯酸，在正常的步骤中作了2个较小的修改：（1）取40 mL冷却水试样而不是所建议的20 mL，通过吸收柱，以达到较高的灵敏度；（2）对每一种聚合物类型都作出浓度-吸收率曲线。

工业循环冷却水处理系统

一、概述

循环冷却水在使用之后，水中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 等离子，溶解固体和悬浮物相应增加，空气中污染物如灰尘、杂物、可溶性气体以及换热器物料泄露等，均可进入循环冷却水，使循环冷却水系统中的设备和管道腐蚀、结垢，造成换热器传热效率降低，过水断面减少，甚至使设备管道腐蚀穿孔。循环冷却水系统中结垢、腐蚀和微生物繁殖是相互关联的，污垢和微生物粘泥可以引起垢下腐蚀，而腐蚀产品又形成污垢，要解决循环冷却水系统中的这些问题，必须进行综合治理。采用水质稳定技术，用物理与化学处理相结合的办法控制和改善水质，使循环冷却水系统中的腐蚀、结垢、生物污垢得到有效的解决，从而取得节水、节能的良好效益。

二、技术背景与意义

循环冷却水是工业用水中的用水大项，在石油化工、电力、钢铁、冶金等行业，循环冷却水的用量占企业用水总量的50-90%。由于原水中有不同的含盐量，循环冷却水浓缩到一定倍数必须排出一定的浓水，并补充新水。一台30万KW冷凝机组，循环冷却水量要达到3.3万吨/小时左右，假定原水中含盐量为1000mg/L，浓缩倍数为3，那么循环冷却水的浓水排放约在6-8%。左右，即198-264M³/H，同时需补充的新水等于排水及蒸发损失等，补充水量大约为循环水量的2-2.6%，将为660-860M³/H左右，水资源消耗与污水排放的数量是很大的。循环冷却水由于受浓缩倍数的制约，在运行中必须要排出一定量的浓水和补充一定量的新水。使冷却水中的含盐量、PH值、有机物浓度、悬浮物含量控制在一个合理的允许范围。对这部分浓水排放进行具有处理回用，具有重要的意义。它不但能提高水的重复利用率，节约水资源，而且能极大的改善循环冷却水的整体状况。

三、循环冷却水现状及存在问题

循环冷却水由泵送往冷却系统中各用户，经换热后温度升高，被送往冷却塔进行冷却。在冷却塔中热水从塔顶向下喷淋成水滴或水膜状，空气则逆向或水平交流流动，在气水接触过程中，进行热交换。水温降至符合冷却水要求时，继续循环使用。空气由塔顶溢出时带走水蒸汽，使循环水中离子含量增加，因此必须补充新鲜水，排出浓缩水，以维持含盐量在一定浓度，从而保证整个系统正常运行。补充水的量应称补系统蒸发、风吹（包括飞溅和雾沫夹带）及排污损失的水量。循环水与补充水中含盐量之比，即为该循环水系统的浓缩倍数。在一定的循环冷却水系统中，只要改变补充水的含盐量，就可以改变循环水系统的浓缩倍数，而提高浓缩倍数是保证整个循环冷却水系统经济运行的关键。冷却水在循环系统中不断循环使用，由于水温升高、流速变化、蒸发、各种无机离子和有机物质的浓缩，冷却塔和冷却水池在室外受到阳光照射、风吹雨淋、灰尘杂物的进入，以及设备的结构和材料等多种因素的综合作用，会产生很多问题。

1、水垢附着

在循环冷却水系统中，碳酸氢盐的浓度随蒸发浓缩而增加。当其浓度达到过饱和状态，或经过传热表面水温升高时，会分解生成碳酸盐沉积在传热表面，形成致密的微溶性盐类水垢，起导热性能很差（ $\leq 1.16\text{W}/(\text{M}\cdot\text{K})$ ，钢材一般为 $45\text{W}/(\text{M}\cdot\text{K})$ ）。因此，水垢附着，轻则降低换热器传热效率，严重时，使换热器堵塞，系统阻力增大，水泵和冷却塔效率下降，生产能耗增加，产量下降，加快局部腐蚀，甚至造成非正常停产。

2、设备腐蚀

循环冷却水系统中，大量设备是由金属制造，长期使用循环冷却水，会发生腐蚀穿孔。这是由多种因素造成的，主要有：冷却水中溶解氧引起的电化学腐蚀，有害离子（ Cl^- 和 SO_4^{2-} ）引起的腐蚀，微生物（厌氧菌、铁细菌）引起的腐蚀等。设备管壁腐蚀穿孔，会形成渗漏，或工艺介质泄露入冷却水中，损失物料，污染水体，或冷却水渗入工艺介质，影响产品质量，造成经济损失，影响安全生产。

3、微生物的滋生与粘泥

在循环水中，由于养分的浓缩，水温升高和日光照射，给细菌和藻类的迅速繁殖创造了条件。细菌分泌的黏液使水中漂浮的灰尘杂质和化学沉淀物等黏附在一起，形成沉积物附着在传热表面，即生物粘泥或软垢。粘泥附着会引起腐蚀，冷却水流量减少，进而减低冷却效率，严重时堵死管道，逼使停产清洗，综上所述，冷却水长期循环使用后，必然会带来结垢、腐蚀和微生物滋生问题。解决好这三个问题才能稳定生产、节约资源与能源，从而减少环境污染，提高经济效益。

四、循环冷却水处理技术现状

1、水垢的控制

循环水系统中最易生成的水垢是碳酸钙垢，水垢控制即是防止碳酸钙的析出，大致有以下几类方法。从补充冷却水中除去成垢的钙、镁离子在补充水进入循环水系统之前进行软化处理，除去 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} ，也就形不成水垢。目前常用的软化方法有两种：一、是离子交换树脂法，该法适于补充水量小的循环水系统间或采用，二、投加阻垢剂，在循环水中投加阻垢剂，破坏 $CaCO_3$ 的结晶增长过程，以达到控制水垢形成的目的。目前常用的阻垢剂有聚磷酸盐、有机多元磷酸、有机磷酸脂、聚丙烯酸盐等，这也是目前应用最广的控制水垢的方法。

2、污垢的控制

- (1) 对补充水进行预处理，降低浊度
- (2) 做好循环水水质处理
- (3) 投加分散剂可将粘在一起的泥团杂质等分散成微粒悬浮于水中，随水流流动而不沉积，从而减少污垢对传热的影响，部分悬浮物还可随排污排出。
- (4) 增加旁滤设备如果在系统中增设旁滤设备，控制好旁流量和进、出旁流设备的浊度，就可保持系统长时间运行下的浊度在控制指标内，减少污垢形成。

3、循环冷却水系统金属腐蚀的控制

循环冷却水系统金属腐蚀的控制方法常用的主要有以下四种：

- (1) 添加缓蚀阻垢剂是一种用于腐蚀介质中抑制金属腐蚀的添加剂，它用量少，不会改变腐蚀介质的性质，不需特殊投加设备，也不需对设备表面进行处理。因此，使用缓蚀阻垢剂是一种经济效益较高且适应性较强的金属防护措施。在敞开式循环水系统中，常用的缓蚀阻垢剂有硅酸盐、钼酸盐、锌盐、磷酸盐、聚磷酸盐、有机多元磷酸、巯基苯并噻唑（MBT）、苯并三唑（BTA）和甲基苯并三唑（TTA）、硫酸亚铁等，并且为了减轻环境富营养化的压力，目前更趋向于使用后几种有机磷酸盐和低磷缓蚀阻垢剂。
- (2) 提高循环水的PH值，使金属表面生成氧化性保护膜的趋势增大，易于钝化，从而有利于控制设备腐蚀。敞开式循环冷却水系统通常通过在冷却塔内的曝气提高PH值，当水中和空气中的 CO_2 达到平衡时，水的PH为8.5左右。提高循环水的PH值后，不可避免的带来一些问题：循环水结垢倾向增大，设备腐蚀速度下降，但还不能满足要求，某些常用缓蚀阻垢剂失效。目前可通过添加专门为碱性冷却水处理开发的复合缓蚀阻垢剂来解决，例如：聚磷酸盐-锌盐-膦酸盐-分散剂、聚磷酸盐-正磷酸盐-膦酸盐-三元共聚物、有机多元磷酸-聚合物分散剂-唑类、多元醇磷酸酯-丙烯酸系聚合物、HEDP-PMA等。这些水处理剂的复合配方可发挥出除垢和防腐的综合作用，由于协同或增效作用，它比单一药剂，效果更显著，这也是缓蚀阻垢剂的发展趋势。
- (3) 选用耐蚀材料的换热器例如使用聚丙烯换热器或石墨改性聚丙烯换热器，但由于换热效果差，很少使用。

(4) 用防腐涂料涂覆通过防腐涂料的屏蔽、缓蚀、阴极保护及PH缓冲作用来保护设备不受腐蚀。

4、循环冷却水系统微生物的控制

循环水系统中微生物引起的腐蚀、粘泥及其生长的控制方法有：设备选用耐蚀材料，控制循环水中的氧含量、PH量、悬浮物和微生物的养料等水质指标，在防腐涂料中添加杀生剂，抑制微生物的生长，采取在冷却水水池加盖、冷却塔的进风口加装百叶窗等措施，防止阳光照射，设置旁流过滤设备，对补充水进行凝沉淀预处理以及添加杀菌灭藻剂等

附录

(罗门哈斯公司有关聚合物性能的测试方法)

阻磷酸钙垢的标准试验方法

1. 对每一个试样，添加如下药剂至4盎司瓶中：
 - (a) 50 mL 12 ppm Na_2HPO_4 (以 PO_4^{3-} 计)；
 - (b) 1 mL 0.1% 的聚合物；
 - (c) 50 mL 500 ppm CaCl_2 (以 CaCO_3 计, 含5 ppm Fe^{3+})。
2. 以NaOH溶液 (<1%) 调节每一种试样至合适的pH值。
3. 每一个试样瓶加盖，在70℃恒温箱中贮存17小时。
4. 同时从恒温箱中取出所有试样，取出后立即用0.22 μm 微孔过滤器过滤每一个试样。
5. 试样冷却至室温。
6. 取30 mL试样用去离子水稀释，放入100 mL的容量瓶中。
7. 用抗坏血酸法(美国公共卫生协会(APHA)标准法，13th Ed.532 (1971)；700 nm Hach 分光光度计；Phosver III 磷酸盐试剂)分光光度分析测定稀释试样中 PO_4^{3-} 的浓度。

$$8. \text{阻垢率}(\%) = \frac{[\text{PO}_4], \text{试样中}}{[\text{PO}_4], 100\% \text{阻垢}} \times 100\%$$

最后浓度：250 ppm Ca^{2+} (以 CaCO_3 计)；6 ppm PO_4^{3-} ；2.5 ppm Fe^{3+} ；10 ppm 活性聚合物。

抑制锌盐沉淀的试验方法

1. 对每一个试样，添加如下药剂至4盎司瓶中：
 - (a) 10 mL 50 ppm ZnCl_2 (以 Zn^{2+} 计)，储备液的pH值为1。
 - (b) 2 mL 0.1% 的聚合物。
 - (c) 90 mL 标准液，含有：278 ppm Ca^{2+} (以 CaCO_3 计)；167 ppm Mg^{2+} (以 CaCO_3 计)；333 ppm甲基橙

M 碱度(以CaCO₃计)。

2. 用稀NaOH溶液 (<1%) 调节每一个试样的pH值至8或9。
3. 试样瓶加盖, 在40℃恒温箱中贮存24 小时。
4. 同时从恒温箱中取出所有试样, 取出后立即用0.22 μ m微孔过滤器过滤每一个试样。
5. 试样冷却至室温。
6. 用原子吸收法分析稀释试样中Zn²⁺的浓度。

最后浓度: 250 ppm Ca²⁺ (以CaCO₃计); 150 ppm Mg²⁺ (以CaCO₃计); 300 ppm 甲基橙M碱度(以CaCO₃计); 20 ppm 活性聚合物。

高岭土分散的试验方法

1. 取如下物品加入多用途混合杯中:
430 mL 200 ppm CaCl₂ (以CaCO₃计); 0.43 g Hydrite 特细高岭土 (1000 ppm 高岭土)。
2. 混合10 分钟。
3. 用NaOH调节pH至7.5。
4. 取100 mL等分试样放入4盎司瓶中 (倒入所有试样后摇匀溶液)。
5. 加入5、10、20 ppm 活性聚合物 (0.5、1.2 mL 0.1% 活性溶液, 调节pH至8.0)。
6. 所有试样瓶加盖, 放置在振荡器上, 以低速振荡15 分钟。
7. 将瓶静置2小时。
8. 取上层溶液20 mL, 放入1盎司小瓶中。
9. 测定小瓶中溶液的浊度(0~1000 NTU)。

阻CaCO₃垢的试验方法

储备液1: 3.25 g/L CaCl₂ · 2H₂O, 调节pH至8.5。

储备液2: 2.48 g/L Na₂CO₃, 调节pH至8.5。

步骤:

1. 取如下溶液加入4盎司瓶中:
50 mL储备液1;
0、2.5、5或10 ppm活性聚合物(0、0.25、0.5或1.0 mL 0.1% 活性聚合物溶液, 调节pH至8.0);
50 mL储备液2。
2. 将试样放在热水(约70℃)中预热5分钟。
3. 放入恒温箱, 在70℃下加热5 h; 取出, 并冷却至室温。
4. 用0.45 μ m过滤器过滤每一个试样。
5. 将4 mL浓HCl加至25 mL滤液中, 静止放置5分钟。
6. 用去离子水稀释至50 mL。

7. 加入3 mL 50% NaOH溶液。
8. 加入Ca²⁺ 指示剂。
9. 试样用EDTA 滴定至紫红-紫罗兰色终点：

$$\text{阻垢率(\%)} = \frac{\text{滴定mL数 (处理)} - \text{滴定mL数 (无聚合物)}}{\text{滴定mL数 (50mL Ca}^{2+} \text{ S.S.I)} - \text{滴定mL数 (无聚合物)}} \times 100$$

氧化铁 (Fe₂O₃) 的分散试验方法

1. 取如下物品放入多用途混合杯中：
 - 430 mL 200 ppm CaCl₂ (以CaCO₃计)；
 - 0.30 g Fe₂O₃ (Fosjer试剂) (700 mg/L Fe₂O₃)。
2. 混合15分钟。
3. 用NaOH溶液调节pH至7.5。
4. 取100 mL等分试样放入4盎司瓶中（在倒入全部等分试样后摇匀溶液）。
5. 加入3 ppm活性聚合物(0.3 mL 0.1% 活性聚合物，调节pH 至8.0)。
6. 加盖，放置在振荡器上，以低速振荡15 min。
7. 试样瓶静置4小时。
8. 用吸管吸取上层溶液20 mL放入1盎司小瓶中，测定小瓶中溶液的浊度（0~1000 NTU）。