



高浓缩倍率低温多效海水淡化药剂阻垢研究

杨继状, 解利昕, 徐世昌, 周晓凯, 高婷婷

(天津大学化工学院, 天津市膜科学与海水淡化技术重点实验室, 天津 300354)

摘要: 对不同浓缩倍率下盐水中易成垢离子的变化趋势进行了实验研究, 对海水淡化厂现用的性能较好的阻垢剂进行了分析, 在浓缩倍率为 2.5 的条件下对不同阻垢剂的阻垢性能进行了研究, 并模拟低温多效蒸发环境, 进行了水平降膜蒸发实验。结果表明: 在 40~90℃ 的条件下, 当海水浓缩倍率达到 1.5 倍左右时钙离子出现损失, 随着浓缩倍率提高钙离子损失加大, 随着温度的升高损失加剧, 钙垢产生的概率变大; 在 70℃ 下模拟水平降膜蒸发实验浓缩到 2.5 倍时, 表观结垢量约为 134mg/L; 阻垢剂的加入可以降低蒸发器上的表观结垢量, 在高浓缩倍率下阻垢剂 A 显示了良好的阻钙离子和阻硫酸根离子结垢的能力; 随着阻垢剂加药量的增加, 表观结垢量减小, 当阻垢剂 A 的加药量为 4.28mg/L, 表观结垢量为 33mg/L, 达到现有海水淡化厂实际运行水平。

关键词: 脱盐; 蒸发; 结垢; 阻垢剂; 高浓缩倍率

中图分类号: P 747⁺.13

文献标志码: A

文章编号: 1000-6613(2016)10-3356-06

DOI: 10.16085/j.issn.1000-6613.2016.10.048

A study on scaling prevention by inhibitor under high concentration ratio in low-temperature multi-effect distillation desalination

YANG Jizhuang, XIE Lixin, XU Shichang, ZHOU Xiaokai, GAO Tingting

(Tianjin Key Laboratory of Membrane Science and Desalination Technology, School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: In this paper, the scaling trend of different ions which is tend to scale in brine was studied under the condition of different concentration ratios. The main constituents of scale inhibitors that have shown good efficiency in controlling scale formation used in present desalination plants were analyzed and their performance was studied under concentration ratio at 2.5. A set of horizontal tube filling film evaporation tests were carried out in the circumstance of low-temperature multi-effect distillation. The results showed that the concentration of calcium ion began to drop in concentration ratio at 1.5 and the loss increased with the increasing concentration ratio under temperature ranging from 40℃ to 90℃. The chance of calcareous scale's appearance increased with the improvement of temperature with temperature ranging from 40℃ to 90℃. The amount of scale was calculated to be 134mg/L with the concentration ratio to 2.5 in horizontal tube filling film evaporation tests in the temperature of 70℃. The addition of inhibitor can reduce the amount of deposition in evaporator. Furthermore, inhibitor A showed better performance in preventing calcium ion and sulfate ion from depositing in high concentration ratio compared with other inhibitors. It is also found that the amount of scale began to decrease with increasing dosage of the inhibitor. The amount of scale met the operation requirements of the present desalination plant in the condition of the dosage of 4.28mg/L for the inhibitor and the amount

收稿日期: 2016-03-31; 修改稿日期: 2016-05-04。

基金项目: 国家科技支撑计划项目(2014BAB04B00)。

第一作者: 杨继状(1989—), 男, 硕士研究生, 研究方向为化学工程。

联系人: 解利昕, 研究员, 主要从事化学工程及海水淡化技术相关领域研究。E-mail xie_lixin@tju.edu.cn。

was 33mg/L.

Key words: desalination; evaporation; fouling; inhibitor; high-concentration ratio

低温多效海水淡化技术因为其较低的操作温度、充分利用低品位热能、较低的腐蚀速率和结垢速率、较高的换热效率和较大的操作弹性等优点受到广泛关注, 国内越来越多的低温多效海水淡化厂建立, 以缓解水资源短缺的现状^[1-6]。海水淡化在产出淡水的同时会产生浓盐水, 浓盐水的温度、盐度等性质不同于自然海水, 如果排放到封闭海域内, 如中国的渤海湾, 会对海洋环境造成一定污染^[7-8]。解决办法之一是实现浓盐水的综合利用。天津某电厂将浓盐水引入汉沽盐场, 在最大利用海水资源的同时实现了零排放、零污染^[9]。随着海水淡化厂的不断兴建, 盐场不能消化如此多的浓盐水, 提高海水淡化的浓缩倍数成为必然要求。

低温多效海水淡化装置中换热管的一侧冷凝, 另一侧沸腾, 是双侧相变过程。换热管面上的积垢会导致换热系数的降低、产水量的减少、产水水质的降低甚至是换热器的报废^[10]。提高海水的浓缩倍率, 浓盐水的盐含量会提升, 成垢离子含量增加, 增大了蒸发器的结垢倾向, 会极大影响多效蒸发海水淡化设备运行的经济性和可靠性。目前海水淡化厂的浓缩倍率在 1.4~2.0 之间, 阻垢方法多采用的是药剂阻垢法。随着浓缩倍数的提高, 阻垢剂的种类和加药量有待进一步的研究。

本文对不同浓缩倍率下成垢离子的变化趋势做了实验研究, 对不同的药剂进行了分析筛选, 模拟低温多效蒸发环境, 在水平降膜蒸发装置上探究了成垢离子的变化和阻垢剂的性能可靠性, 对性能较好的阻垢剂进行了加药量的优化, 为高浓缩倍率海水淡化防控垢工艺提供可靠的理论依据。

1 实验部分

1.1 实验用水

实验根据标准海水^[11]组成, 配制了不同浓缩倍率下的盐水。其中标准海水的组成见表 1。

1.2 实验用阻垢剂

实验选用了现行的海水淡化厂常用的 4 种阻垢剂。为了分析阻垢剂的成分, 实验采用了傅里叶红外光谱、热重分析、液相分离、质谱分析等技术, 对阻垢剂的官能团和主要成分作了分析, 分析结果见表 2。

表 1 标准海水的组成

化合物	含量/g·L ⁻¹	化合物	含量/g·L ⁻¹
NaCl	24.53	NaHCO ₃	0.201
MgCl ₂	5.2	KBr	0.101
Na ₂ SO ₄	4.09	H ₃ BO ₃	0.027
CaCl ₂	1.16	SrCl ₂	0.025
KCl	0.695	NaF	0.003

表 2 阻垢剂的成分分析结果

组分	药剂 A	药剂 B	药剂 C	药剂 D
组分 1	HPAA 8%~12%	PESA 35%~45%	PESA 25%~35%	CETSA 9%~12%
组分 2	聚马来酸 13%~17%	聚丙烯酸钠 10%~15%	聚丙烯酸 20%~30%	聚马来酸 20%~30%
组分 3	水 73.24%	葡萄糖酸钠 3%~5%	HPAA 3%~5%	葡萄糖酸钠 5%~10%
组分 4	—	水 55.3%	水 56.27%	水 54.85%

由表 2 可以看出, 实验所用阻垢剂的主要成分类别为有机磷酸(盐)、聚羧酸盐类、枝状高分子聚合物。阻垢剂 A 的有效成分是 2-羟基膦酰基乙酸(HPAA)和聚马来酸; 阻垢剂 B 的有效成分为聚环氧琥珀酸(PESA)、聚丙烯酸钠、葡萄糖酸钠; 阻垢剂 C 的有效成分是聚环氧琥珀酸(PESA)、聚马来酸、HPAA; 阻垢剂 D 的有效成分是羧乙基硫代丁二酸(CETSA)、聚马来酸、葡萄糖酸钠。

1.3 实验步骤

1.3.1 结垢趋势

本部分开展了不同温度和不同浓缩倍数下易成垢离子含量变化规律实验, 实验过程采用 HH-4 数显恒温水浴锅恒温于设定温度, 采用 D-7401-90 型电动搅拌器控制搅拌速度为 240r/min。实验过程配制不同浓度的盐水, 先缓慢加入除 MgCl₂、CaCl₂ 以外的化合物, 待完全溶解后, 在搅拌下依次缓慢加入上述物质, 恒温搅拌 10h, 冷却至室温, 用中速滤纸恒压过滤, 对滤液中的钙、镁、硫酸根离子、碳酸氢根离子进行检测。

1.3.2 阻垢剂评价实验

实验参考 GB/T 16632—2008《水处理剂阻垢性能的测定——碳酸钙沉积法》。水样为不同浓缩倍率的人工海水, 在加入阻垢剂之前, 在去离子水中加入除了 MgCl₂、CaCl₂ 之外所有的化合物, 搅拌至完全溶解。然后加入特定量的阻垢剂, 搅拌条件下缓

慢加入 $MgCl_2$ 、 $CaCl_2$ 。恒温 10h 后，冷却至室温，恒压过滤，对滤液中的钙、镁、硫酸根离子、碳酸氢根离子进行检测，比较不同阻垢剂对不同离子的阻垢效率。

阻垢剂的阻垢效率计算公式见式(1)^[12]。

$$\eta_i = \frac{I_{\text{additive}} - I_{\text{blank}}}{I_{\text{standard}} - I_{\text{blank}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中， I_{additive} 为添加阻垢剂后溶液中的 I 离子的浓度，mg/L； I_{standard} 为假如没有结垢条件下浓缩后 I 离子的浓度，mg/L； I_{blank} 为未加阻垢剂溶液中 I 离子的浓度，mg/L。

1.3.3 降膜蒸发模拟实验

为了评估在真实的低温多效蒸发环境下成垢离子的变化趋势和阻垢剂的性能，搭建了水平降膜蒸发实验装置，实验装置流程图见图 1。换热管材质为铝黄铜 HAI77-2A，管径为 $\phi 24\text{mm} \times 2\text{mm}$ ，喷淋密度为 $6 \sim 15\text{L}/(\text{m} \cdot \text{min})$ 。本节实验研究了在不同浓缩倍数下成垢离子的变化趋势，并在 2.5 倍浓缩下对阻垢剂的性能进行了评价。

实验用水为配制的盐水，将添加了阻垢剂的盐水放入原料罐中，加热至设定温度，经过循环泵流入蒸发器中，喷淋在换热管外部，在换热管内部蒸汽加热下蒸发，产生的蒸汽经过冷凝器冷凝进入产水罐，剩余的浓海水流入原料罐中，进一步浓缩。加热蒸汽从蒸汽发生器中产生，进入换热管内部，加热喷淋下来的海水，同时部分冷凝为淡水，未冷凝的蒸汽进入冷凝器中进一步冷凝，产生的冷凝水重新回流进入蒸汽发生器。当产水罐中的淡水达到设定值后，停止实验，将剩余盐水冷却至室温，恒压过滤，测定滤液中的钙、硫酸根和碱度的含量。浓缩倍数的确定以氯离子为基准。

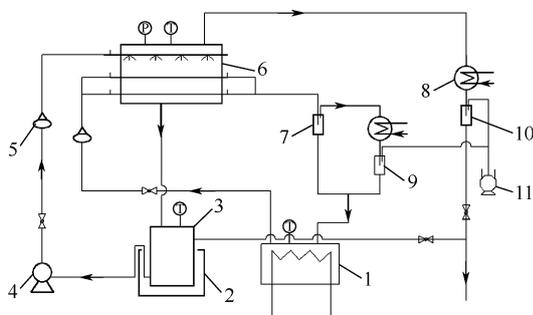


图 1 水平降膜蒸发实验流程简图

1—蒸汽发生器；2—恒温水浴锅；3—原料罐；4—提升泵；5—转子流量计；6—蒸发器；7、9—缓冲罐；8—换热器；10—产品罐；11—真空泵

1.3.4 阻垢剂加药量的优化

在前一实验的基础上，对阻垢效果较好的阻垢剂进行加药量的优化，探究阻垢剂的阻垢效果随加药量的变化。

1.4 实验分析方法

实验采用 EDTA 滴定法和原子吸收法结合的方式来测定样品中的钙镁浓度，原子吸收仪器为北京瑞利 WFX130 型原子吸收分光光度计 (AAS)；采用铬酸钡分光光度法测定 SO_4^{2-} 的浓度；氯离子的测定采用硝酸银滴定法；碱度采用盐酸滴定法进行测定。

2 结果与讨论

2.1 成垢离子随浓缩倍数变化趋势

2.1.1 成垢离子损失

碳酸钙和氢氧化镁是低温多效海水淡化系统常见的碱性垢，硫酸钙是常见的非碱性垢。钙、镁离子是成垢的主要离子，实验中探究了 $40 \sim 90^\circ\text{C}$ 下钙镁离子浓度随着浓缩倍数的变化趋势，结果见图 2。

由图 2 可知，在 $40 \sim 90^\circ\text{C}$ 条件下，随着浓缩倍率的提高，钙离子在 1.5 倍左右开始出现损失，2 倍以后损失加大；随着温度的升高，损失加剧，钙垢产生的概率变大。镁离子浓度与理论镁离子浓度为

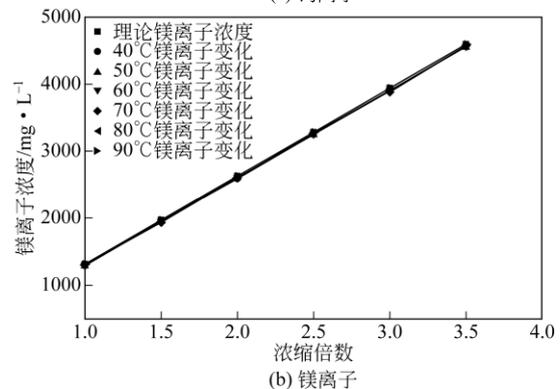
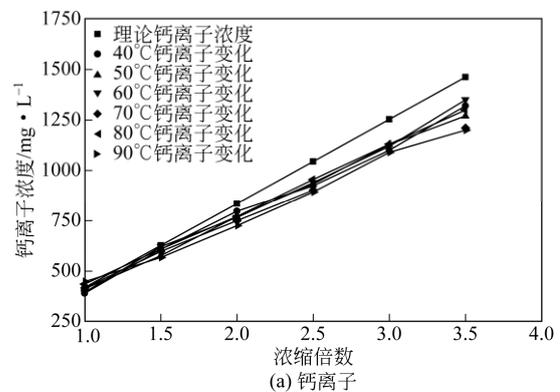


图 2 不同温度、不同浓缩倍数下钙镁离子浓度变化趋势图

直线关系且各浓缩倍数下偏差量很小，可以推出在 40~90℃ 下添加不同浓缩倍数的镁离子，镁离子基本没有损失。实验结果说明在 90℃ 下，钙垢是主要的沉淀，与文献[13]一致。

2.1.2 模拟水平降膜蒸发实验

低温多效海水淡化最高温度不超过 70℃，实验模拟真实低温多效环境，探究了 70℃ 下海水浓缩过程中成垢离子的变化趋势。上一阶段实验显示浓缩过程中主要生成钙垢，本节实验检测了钙离子、硫酸根、碱度的变化趋势，结果见图 3。

由图 3 可以看出，钙离子在 1.4 倍浓缩以前没有明显变化，在 1.4 倍开始发生损失，浓缩倍数提高到 2.1 左右时，钙离子损失率达到 5.08%，到 2.6

倍时损失为约 12%，到 3 倍时损失达到 22.5%，结果说明钙离子 2 倍浓缩以后损失加大。硫酸根在 2.1 倍之前基本没有损失，到达 2.6 倍时，损失率为 3.7%，3 倍浓缩时损失达到约 8%。碱度的变化趋势和钙离子的变化趋势接近，2 倍以前有少量损失，2 倍以后损失加大。通过以上结果可以看出，在浓缩到 2.5 倍时，产生的垢主要是碳酸钙，另外还有少量的硫酸钙形成。

2.2 阻垢剂的筛选

2.2.1 阻垢效果比较

实验选用了海水淡化厂在用的 4 种阻垢剂，检验了其对于钙离子、硫酸根、碳酸氢根离子的阻垢率。由图 4 可知，阻垢剂对成垢离子损失起到了抑制作用，不同阻垢剂对钙离子的阻垢率不同。在 2.5 倍浓缩下，阻垢剂 A 对钙离子的阻垢率最高，在 75% 左右；阻垢剂 C 其次，对钙离子的阻垢率在 50% 左右；阻垢剂 B 的阻垢率在 45% 左右。从图 4 中可以看出，阻垢剂 A 对硫酸根离子表现出较好的阻垢效果，阻垢剂 A 在 2.5 倍时对硫酸根离子阻垢效果为 57%，阻垢剂 C 的阻垢率约为 42%。碳酸氢根的含量与分解速率、加热温度、加热速率、搅拌强度和阻垢剂的浓度等有关^[14]。在实验条件一致的情况下，阻垢剂稳定碳酸氢根的能力跟阻垢剂的有效成分有关。图 4 显示阻垢剂 C 对碳酸氢根的的稳定能力较好。

阻垢剂 A 含有较多 2-羟基膦酰基乙酸 (HPAA)。HPAA 分子结构中比其他有机膦酸多一个羧基，具有较强的阻垢缓蚀能力，基团中的 C—P 键比缩合的磷酸盐中的 P—O—P 键更稳定，因此它的化学稳定性好，不易水解，并且耐高温，在使用中不会发生水解。HPAA 在水中与 Ca²⁺ 形成 Ca₃(HPAA)₂ 和 Ca(HPAA)，从而减少了 Ca²⁺ 与其他离子成垢的可能性，从而达到了阻钙垢的目的。聚马来酸是性能优良的阻垢分

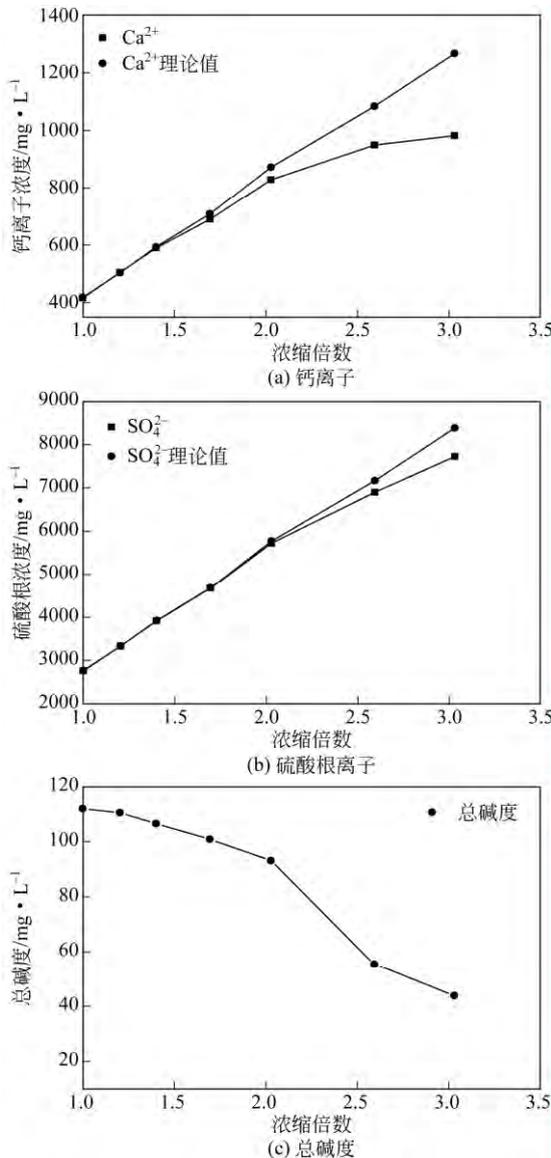


图 3 水平降膜蒸发 70℃ 浓缩下的离子变化趋势

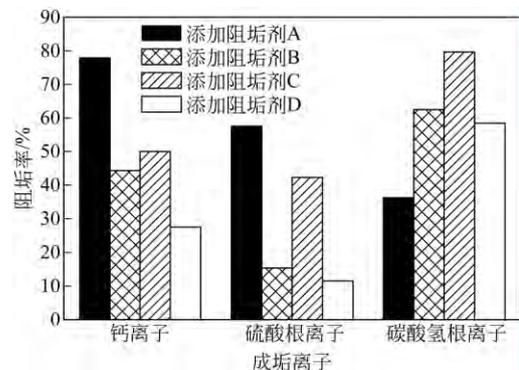


图 4 阻垢剂在 2.5 倍浓缩倍率下对成垢离子的阻垢率

散剂, 具有较好的抑制水垢生长和剥离老垢的作用。HPAA 和聚马来酸协同效应较好, 在总药剂量不变的情况下, 二者复配使用比单独使用效果更好。

硫酸钙是海水淡化装置会出现的硬垢, 一旦形成, 很难清除。碳酸钙是海水淡化常遇到的一种碱性垢, 出现后能够以酸洗等方式去除。实验结果显示, 阻垢剂 A 对于硫酸钙垢的阻止效率较高, 且对总钙垢量的控制较好, 阻垢剂 C 对碳酸钙垢的阻止效率较高。综合比较, 阻垢剂 A 是阻垢效果较好的阻垢剂。

2.2.2 模拟水平降膜蒸发环境下阻垢剂的评价

图 5 显示的是水平降膜蒸发环境 2.5 倍浓缩下不同阻垢剂的性能。由图 5 可知, 在 2.5 倍浓缩下阻垢剂 A 对钙离子的阻垢率最高, 约为 60%, 对硫酸根离子的阻垢率约为 74%, 显示出其具有良好的对钙离子和硫酸根离子的阻垢性能, 与上一阶段实验相符合。其余 3 种阻垢剂的效果不如阻垢剂 A 的阻总钙垢和硫酸钙垢好, 由此得出在水平降膜蒸发装置上进行 2.5 倍浓缩时, 阻垢剂 A 是有效的阻垢剂。

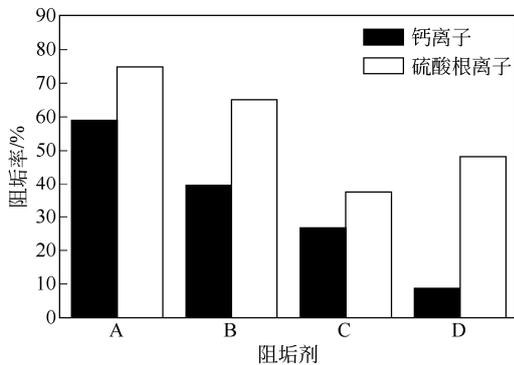


图 5 水平降膜蒸发实验 2.5 倍浓缩下阻垢剂的性能比较

2.2.3 加药量对阻垢剂效果的影响

实验中用表观结垢量来表征垢量的多少, 见式(2)、式(3)。

$$\text{表观结垢量} = \text{盐水理论钙离子浓度} \times \text{钙离子损失率} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \text{盐水理论钙离子浓度} &= \text{盐水浓度} / \text{海水浓度} \times \text{海水钙离子} \\ &\text{浓度} = \text{浓缩倍率} \times \text{海水钙离子浓度} \quad (3) \end{aligned}$$

前面实验结果显示在提高浓缩倍率到 2.5 的条件下, 成垢离子的损失加大, 需要添加阻垢剂来控制结垢量, 阻垢剂 A 在 2.5 倍浓缩下显示了良好的阻垢性能。本部分实验探究了 2.5 倍浓缩下表观结垢量随着阻垢剂 A 加药量的变化, 结果如图 6 所示。

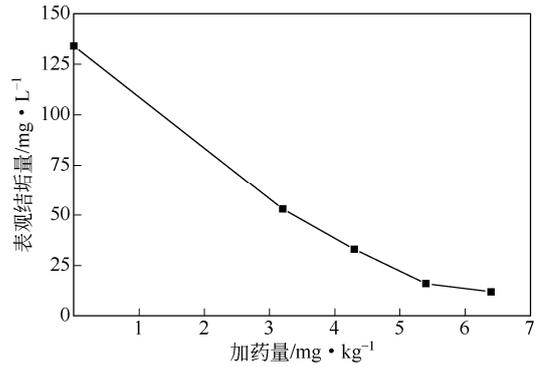


图 6 表观结垢量随加药量的变化

比较图 6 数据可以发现, 在不添加阻垢剂的情况下, 盐水浓缩倍率提高到 2.5 倍后, 钙离子表观结垢量达到了约 134mg/L。随着加药量的增加, 表观结垢量减少, 当增大到 5.35mg/L 时, 表观结垢量减小趋势变缓。当阻垢剂 A 的加药量为 4.28mg/L, 表观结垢量为 33mg/L。

经现场取样测试计算, 天津某海水淡化厂实际生产中表观结垢量约为 50mg/L。根据阻垢剂 A 处理下的表观结垢量显示, 浓缩倍率提高到 2.5 倍后, 将阻垢剂的浓度增加到 4.28mg/L, 可达到现有海水淡化厂实际运行水平。

3 结 论

在 40~90℃ 条件下, 当海水浓缩倍率达到 1.5 倍左右时钙离子出现损失, 随着浓缩倍率提高, 钙离子损失加大; 随着温度的升高, 损失加剧, 钙垢产生的概率变大; 在不同浓缩倍数下镁离子基本没有损失。

加入阻垢剂对成垢离子损失起到了抑制作用。阻垢剂筛选实验和模拟水平降膜蒸发实验均显示阻垢剂 A 对总钙垢量有较好控制效果且对硫酸钙垢较高的阻止效率。

随着阻垢剂加药量的增加, 表观结垢量减小; 阻垢剂的浓度增大到一定程度后, 表观结垢量减小趋势变缓。通过控制阻垢剂的种类和加药量可使 2.5 浓缩倍率海水淡化达到现行的海水淡化厂运行水平。

参 考 文 献

- [1] 解利昕, 李凭力, 王世昌. 海水淡化技术现状及各种淡化方法评述[J]. 化工进展, 2003, 22 (10): 1081-1084.
- [2] 马学虎, 兰忠, 郝婷婷, 等. 万吨级低温多效蒸发海水淡化能量及经济性模拟分析[J]. 化工进展, 2009, 28 (s1): 279-281.
- [3] DVORNIKOV V. Seawater multi-effect distillation energized by a

- combustion turbine[J]. Desalination, 2000, 127 (3): 261-269.
- [4] KRONENBERG G, LOKIEC F. Low-temperature distillation processes in single- and dual-purpose plants[J]. Desalination, 2001, 136 (1/2/3): 189-197.
- [5] 沈胜强, 周士鹤, 牟兴森, 等. 大型低温多效蒸发海水淡化装置传热过程热力损失分析[J]. 化工学报, 2014, 65 (9): 3366-3374.
- [6] 于开录, 吕庆春, 阮国岭. 低温多效蒸馏海水淡化工程与技术进展[J]. 中国给水排水, 2008, 24 (22): 82-85.
- [7] 陈丽芳, 刘同慧, 詹志斌, 等. 海水淡化浓盐水等温蒸发过程硫酸钙析出规律研究[J]. 盐业与化工, 2011 (4): 16-20.
- [8] 马学虎, 兰忠, 王四芳, 等. 海水淡化浓盐水排放对环境的影响与零排放技术研究进展[J]. 化工进展, 2011, 30 (1): 233-242.
- [9] 董君义. 国投天津北疆发电厂国家循环经济试点项目投产[N]. 中国高新技术产业导报, 2009-12-28 (1).
- [10] AMJAD Zahid. The science and technology of industrial water treatment[M]. Boca Raton: CRC Press, 2010: 271.
- [11] Standard practice for the preparation of substitute ocean water: ASTM D 1141-98 (2013) [S]. American, Defense D O, 2003.
- [12] WANG C, LI S, LI T. Calcium carbonate inhibition by a phosphonate-terminated poly(maleic-co-sulfonate) polymeric inhibitor[J]. Desalination, 2009, 249 (1): 1-4.
- [13] PATEL S, FINAN M A. New antifoulants for deposit control in MSF and MED plants[J]. Desalination, 1999, 124 (1/2/3): 63-74.
- [14] SHAMS EL DIN A M, EL-Dahshan M E, MOHAMMED RA. Inhibition of the thermal decomposition of HCO_3^- : a novel approach to the problem of alkaline scale formation in seawater desalination plants[J]. Desalination, 2002, 142: 151-159.

• 征订启事 •

欢迎订阅 2017 年《工业水处理》杂志

《工业水处理》杂志于 1981 年创刊, 是经国家科委和国家新闻出版署批准, 由中海油天津化工研究设计院主办的专业性科技刊物。专门报道国内外循环冷却水、锅炉水、工艺用水及工业废水的水处理技术动态、科研成果、实践经验及科学管理等内容, 设有专论与综述、试验研究、分析与监测、经验交流、工程实例、油气田水处理、科学管理等栏目。涵盖领域广阔、内容丰富严谨、信息反应快捷, 是反映当代水处理技术面貌的权威性杂志, 深受水处理工作者的喜爱。适于从事工业水处理领域科研、设计、生产、教学等工作的单位及个人订阅。

《工业水处理》杂志是全国中文核心期刊, 中国科技论文统计源期刊(核心期刊), 中国科学引文数据库(CSCD)来源期刊, 中国期刊方阵双效期刊。连续多年荣获天津市优秀期刊奖, 并被中国科学文献数据库、中国科技期刊光盘版、中国化学文献数据库、中国化工文摘、中国知识资源总库、美国化学文摘、俄罗斯《文摘杂志》、美国剑桥科学文摘等收录。

《工业水处理》杂志具有广告经营资格, 三十多年来为国内外同行提供了大量的产品信息, 是企业树立形象、开拓市场的理想窗口。

《工业水处理》杂志为月刊, 大 16 开, 每期 112 页, 国内外公开发售, 全国各地邮局均可订阅, 错过征订期的读者可与本编辑部直接联系, 办理补订手续。

中国标准连续出版物号: ISSN1005-829X
CN12-1087/X

邮发代号: 6-61 国外代号: 4515MO

每册定价: 15 元 全年价: 180 元

地址: 天津市红桥区丁字沽三号路 85 号

电话: 022-26512112 26678212

E-mail: iwt@iwt.cn

邮码: 300131

传真: 022-26512112

http: //www.iwt.cn



微信公众平台:

欢迎关注“工业水处理”微信