

中國大陸冷卻水處理劑 之現狀與未來  
上海石化科技開發公司 鮑其霖

## 一、引言

水不但是人類存在的必需物質，也是現代工、農業生產的生命。隨著人口的增長和經濟活動的擴大，人們已愈來愈感到水是數量有限，而又不能用其他物質來替代的寶貴資源。

中國大陸水資源總量約 2.8 萬億 m<sup>3</sup>，列巴西、俄羅斯、加拿大、美國、印度尼西亞之後，居世界第 6 位；但按人均佔有量計算，僅 2300m<sup>3</sup>/人，是世界人均佔有量的 1/4，大大低於前蘇聯(18000m<sup>3</sup>/人)，美國(12000m<sup>3</sup>/人)，日本(5000m<sup>3</sup>/人)，以及英、法、意、德等國(3000 4000m<sup>3</sup>/人)，約居世界第 108 位，水資源是很不富裕的。

然而，應該引起注意的是，我們的用水比較浪費，結構不盡合理，特別是工業用水。這從下面所列的表 1、表 2 和表 3 可以清楚地說明。

顯然，在工、農業高速發展時期，如何節約用水，特別是工業用水，就是“可持續發展”的一項重要任務。在工業用水中，冷卻水的用量居首位，一般在 60%以上。化學工業中約占 65%，石油工業中約占 80%。這樣，節約冷卻用水就成為我們的首要目標。節約冷卻用水的主要方法是採用循環冷卻，並提高濃縮倍數。冷卻水化學處理就是如此應運而生的。

專案	用水量(億米 <sup>3</sup> )	百分比
農業用水	3783.5	68.8
工業用水	1139.1	20.7
生活用水	574.9	10.5
總用水	5497.5	100

表 1 2000 年中國大陸用水情況

專案	中國	美國
工業用水(億m <sup>3</sup> )	5591	5526
總用水(億m <sup>3</sup> )	1159	387

●美國1950~1990工業總產量增400%，工業用水量反降30%目前工業用水量只佔總用水量的70%，而中國大陸為20.7%。

表 2 1999 年中美工業用水對比

專案	國際(m <sup>3</sup> 水/噸產品)	國內(m <sup>3</sup> 水/噸產品)
煉油	0.5	2.4
合成氨	<200	300~500
鋼鐵	<5.5	25~26
造紙	200	450~500
啤酒	<10	20~60
火力發電	0.005	0.012

表 3 國內外主要工業產品耗水情況

年份	工業用水量(億m <sup>3</sup> /a)
1980	283.9
1982	322.9
1984	402.0
1986	639.3
1988	694.4
1993	925.4
1997*	1121
1998	1126
1999	1159
2000	1139

\* 1997起摘自水利部中國水資源公報

表 4 中國大陸工業用水增長情況表

（此處應為表 4 的內容，但原文未提供具體數據，故在此處省略。）

冷卻水化學處理劑是 20 世紀 70 年代後期，隨著 13 套大化肥的引進而進入中國大陸的。中國大陸的冷卻水化學處理剛起步時，幾乎所有大型引進裝置的冷卻水處理劑均仰仗國外公司的“磷系配方”，而中小型系統則尚未開始處理。

20 多年過去了，經過大家的艱辛努力，中國大陸的冷卻水化學處理水平已經大大提高。現在，不論是國產裝置還是引進裝置，其使用藥劑的大部分已經國產化；我們已經有能力解決化工、煉油、電力、冶金及大樓空調等各個行業的冷卻水系統中所遇到的腐蝕、結垢、生物粘泥等問題。我們開展了有關冷卻水處理劑的多種研究，其範圍涉及藥劑合成、評價與分析方法、結構與性能的關係，甚至已開始用原子力顯微鏡(AFM)來研究成垢與阻垢的微觀機理。作為直接的效果是，雖然工業仍然迅速發展，但工業用水的總用量在經過了高速增長後已經趨穩，並開始下降，具體資料如表 4 所示。

當然，我們也必須清醒地認識到，中國大陸目前冷卻水處理的總體水平仍然較低。就冷卻水化學處理劑這一類精細化工品而言，我們與世界水平的差距依然明顯存在。自 70 年代後期至今，雖然我們從無到有，成績斐然，但由於國際上同樣發展迅速，這期間差距究竟縮小多少，就很難評價了。撫今追昔，可能用“任重道遠”來結束這一段引言還是比較恰當的。

## 二、水處理藥劑進展

可以認為，冷卻水化學處理的主要內容是解決系統中可能出現的腐蝕、結垢、菌藻、粘泥等問題。由此，就產生了相應的各種藥劑與配方。半個世紀以來，曾有幾百種的化合物被用於該領域，但其真正的核心是以水溶性聚合物和有機膦酸代表的阻垢緩蝕劑，以及各種氧化性與非氧化性殺生劑。下面就從這三方面來談中國大陸冷卻水處理藥劑的進展。

### 2.1 水溶性聚合物

為了不用毒性較大的重金屬進行緩蝕，冷卻水系統需要在較高的 PH 下運行，這時阻垢就成為一個主要矛盾。50 年代初，低分子量的水溶性聚丙烯酸作為阻垢分散劑開始進入這個領域。當時主要的目標是阻止碳酸鈣、鎂等微溶鹽類的沈積。隨著濃縮倍數的提高，對作為阻垢分散劑的水溶性聚合物就提出了更高的要求。人們不但要求它能對碳酸鈣、碳酸鎂、磷酸鈣、磷酸鎂、有機膦酸鈣，以及矽酸鹽等均有作用，而且還要求它們能穩定、分散氫氧化鐵、氫氧化鋅、錳的氧化物，以及微生物粘泥等等。由此，用於冷卻水處理的聚合物就

從均聚物發展到共聚物，從二元發展到三元、四元共聚物。各種具有不同官能團的單體被大量引入，形成了自己獨特的一個領域。

我們在水溶性聚合物方面也走過了這樣一個歷程，表 5 為中國大陸冷卻水用水溶性聚合物發展簡表：

年代	聚合物名稱
1978	聚丙烯酸。
1980	聚馬來酸。
1983	丙烯酸/馬來酸共聚物，丙烯酸/丙烯酸羥烷基酯等。
1985	丙烯酸/丙烯酸羥烷基酯及丙烯酸/丙烯酸羥烷基酯/丙烯酰胺等的二元、三元共聚物。
1993	單體帶強極性基團的二元或多元共聚物（磺化苯乙烯/馬來酸、丙烯酸/2-丙烯酰胺基 2-甲基丙基磺酸、丙烯酸/3-烯丙醇基 2-羥基丙基磺酸，丙烯酸/磺酸/非離子多元醇酯/丙烯酸羥烷基酯等）。
1995	含磷二元、三元或多元共聚物，磷基羧酸（PCA）。
1998 -	聚天（門）冬氨酸，聚烷基環氧羧酸鹽等環境友好，易降解聚合物。

表 5 中國大陸冷卻水用水溶性聚合物發展簡表

從表 5 可見，從 70 年代空白到目前的水平，20 多年來中國大陸在水溶性聚合物方面的進步是巨大的，基本跟上了世界的步伐。然而必須指出，我們與世界水平尚有很大差距。在引進了聚丙烯酸後，我們於 70 年代末實現了聚丙烯酸、聚馬來酸的國產化，之後，又在丙烯酸/丙烯酸羥烷基酯方面走出了比較堅實的一步。但由於投入不夠，力量分散，始終處於小規模、簡單儀表控制的間歇釜生產狀態。表 5 所列的有些產品實際上還處於中間試驗的不穩定階段。某些產品可稱是質量不穩、魚龍混雜。所以，就品種和質量而言，中國大陸目前可能僅處於國外 80 年代中期水平。

水溶性聚合物實際上是一類複雜的精細化工品，同類產品性能差異很大，至少有 5 種因素可以影響它的性能：

單體：什麼樣的 A、B、C？

組成：A、B、C 各占多少？

排列：—AAABBBCCC—，—ABCAB CABC—還是其他形式？

分子量大小？

分子量分佈？

因此，需要高度自動化控制的生產才能確保水溶性聚合物的質量。顯然，我們還須多年才能趕上國際水平。

## 2.2 有機膦酸

迫於環境壓力，國外自 20 世紀 50 年代起，在冷卻水系統中採用鉻酸鹽、鋅鹽和用酸調節 PH 的鉻系配方就開始受到強有力的衝擊，隨之而來的是以聚磷酸鹽為主的磷系配方。然而，這種配方的缺點是明顯的。在停留時間長的系統中，聚磷酸鹽不夠穩定；它對碳酸鈣垢的閥值阻垢作用和對金屬的緩蝕能力很有限。60 年代初，一類可以控制鈣、鎂碳酸鹽沈澱的新型化合物被引進了磷系配方，這就是有機膦酸。它有好幾處勝過聚磷酸鹽，諸如熱穩定性、耐水解性和對碳酸鈣的閥值阻垢作用。自此，有機膦酸就成為磷系配方中不可缺少的一員。

為了滿足各種進一步的要求，有機膦酸亦經歷了一代又一代的發展。先是以 1-羥基乙叉-1.1 二膦酸(HEDP)、乙二胺四甲叉膦酸(EDTMP)和氨基三甲叉膦酸(AMP)為代表的第一代有機膦酸。它們作為阻垢緩蝕劑在磷系配方中統治了近 20 年，直到 70 年代後期，才出現了對氧化性殺生劑十分穩定，適用於停留時間更長和更高鈣離子濃度系統的 2-膦酸基丁烷-1,2,4 三羧酸(PBTC)。80 年代中期，一種緩蝕性能更好的 2-羥基-膦西先基乙酸(HPA)問世，組成了人們所期望的，真正能與含金屬離子配方相抗衡的全有機處理。進入 90 年代，有機膦酸的開發進一步加快。最近，又有多功能的膦西先基羧酸(POCA)和新型的對碳酸鈣垢特別有效的多氨基多醚基甲叉膦酸(PAPEMP)進入了冷卻水處理領域。

中國大陸自 70 年代後期研製並生產出 HEDP 和 EDTMP 之後，也緊跟世界步伐，不斷開發出用於冷卻水處理的有機膦酸系列產品，其大致的歷程如表 6。

HEDP、EDTMP、和 ATMP 在中國大陸也是最早開發的一代有機膦酸，隨著使用時間的延長，它們易被氧化性殺生劑分解的弊病亦愈來愈被人們所認識。然而，由於種種原因，這一類在國際上用量逐漸減少的藥劑在中國大陸仍被廣泛使用。PBTC90 年代初在國內商品化，它不易被氧化性殺生劑分解，且有很好的碳酸鈣阻垢能力，適合高濃縮倍數運行。但因價格稍貴，而中國大陸多數系統濃縮倍數較低，故用量不及 HEDP 等老一代有機膦酸，但正逐步增長

中。HPA 是 1995 年左右開發的，在某些系統中用得很成功，但至今未得到很好推廣。

年代	品名
1980	1-羥基乙叉-1,1,2-膦酸(HEDP) 乙二胺四甲叉膦酸(EDTMP) 氨基三甲叉膦酸(AMP) 二乙烯二胺五甲叉膦酸(DTPMP)
1990	2-膦酸基丁烷-1,2,4-三羧酸(PBTC)
1995	2-羥基-膦酰基乙酸(HPA)
1998	膦酰基羧酸(POCA)
1999	多氨基多醚基甲叉膦酸(PAPEMP)

表 6 中國大陸有機膦酸的開發歷程

### 2.2.1 膦西先基羧酸(POCA)

POCA(膦西先基羧酸)也是一類含磷聚合物，國外習慣上把它看作有機膦酸。它與膦基聚羧酸(PCA)實際上均是由無機單體次磷酸(在聚合時亦起到引發劑用)與其他有機單體共聚而成的。其特點是將羧基與磷酸基結合在同一個分子上，但兩種含磷聚合物的結構有較大差別，PCA 的磷酸基大部分處於分子的中間位置，而 POCA 則是膦酸基封端的有機膦酸，且分子量較大。它兼具聚合物的阻垢分散作用和有機膦酸的緩蝕能力，可看作是有機膦酸與聚合物的有機結合。它在阻垢、緩蝕、複配增效等性能方面均較 PCA 有明顯提高，且保留了磷含量低的優點。PCA 與 POCA 的典型的結構為：

上海石化已經開發了 PCA 和 POCA，<sup>31</sup>PNMR 圖譜已經發表，圖 1 和圖 2 是 POCA 與小分子有機磷 EDTMP 阻碳酸鈣垢和阻磷酸鈣垢的對比。

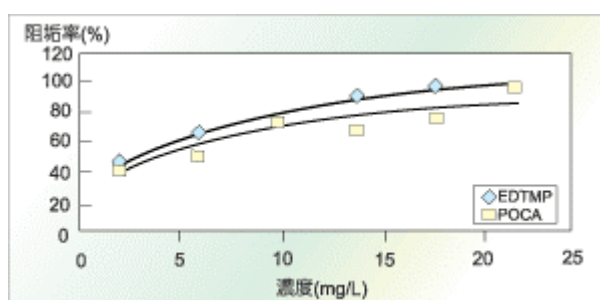


圖 1 POCA 與 EDTMP 阻碳酸鈣垢對比圖

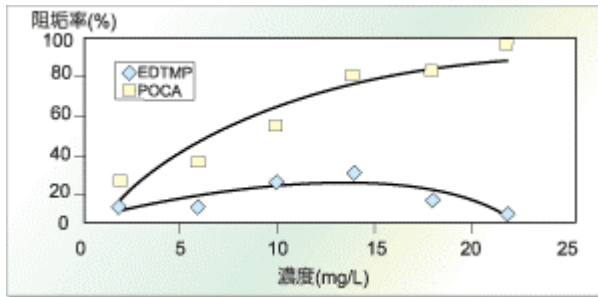
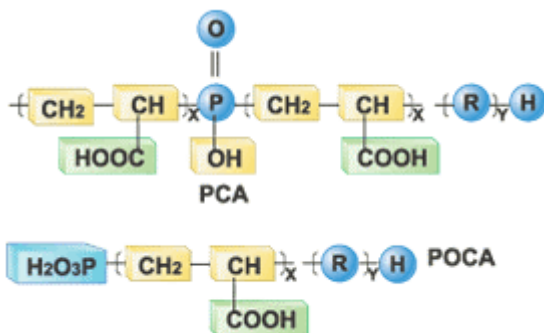


圖 2 POCA 與 EDTMP 阻磷酸鈣垢對比圖

## 2.2.2 多氨基多醚基甲叉膦酸(PAPEMP)

多氨基多醚基甲叉膦酸(PAPEMP)是一種複雜的有機膦酸，其結構式為：



我們已經實現了 PAPEMP 的商品化，所得產品具有優異的碳酸鈣阻垢性能，見表 7。

品名	碳酸鈣阻垢率/%
PAPEMP	84
PBTC	64
PMA	70
EDTMP	72
HEDP	72
ATMP	76

表 7 PAPEMP 與其他阻垢劑的碳酸鈣阻垢性能

## 2.3 殺生劑

冷卻水系統的微生物污垢問題是一個非常重要的問題。細菌、真菌、藻類又各有其特點及抗藥性，如果備有各種各樣的藥劑，又能交替、複配使用，顯然是極其有效的，這也是技術含量在水處理水平方面的重要標誌。

中國大陸在冷卻水殺生劑方面也取得了長足的進步，現分別就氧化性與非氧化性殺生劑進行回顧。

### 2.3.1 氧化性殺生劑

氧化性殺生劑在中國大陸的冷卻水系統中得到了廣泛的使用，所用藥劑概況見表 8。

類別	品 種
氯 基	<ul style="list-style-type: none"> <li>· 氯 氣</li> <li>· 液 氯 (漂 水)</li> <li>· 固 氯</li> <li>· 二氯異氰尿酸</li> <li>· 三氯異氰尿酸</li> </ul>
二氧化氯	<ul style="list-style-type: none"> <li>· 穩定性二氧化氯</li> </ul>
溴 基	<ul style="list-style-type: none"> <li>· BCDMH和BCEMH</li> <li>· 溴化鈉和次氯酸鈉</li> </ul>

\*BCDMH：氯溴二甲基海因；BCEMH：氯溴甲基海因

表 8 中國大陸冷卻水系統常用的氧化性殺生劑

### 2.3.2 非氧化性殺生劑

在非氧化性殺生劑方面，我們從無到有，來之不易。但如果實事求是地從質和量兩個方面來分析，非氧化性殺生劑可能是中國大陸冷卻水處理劑中距世界水平最遠的一類。表 9 列出了我們在非氧化性殺生劑方面的研究與開發情況，然而真正過關，有質有量的可能只是季銨鹽等少數幾種。



類別	品 種
雙氯酚類	2,2'-二羥基-5,5'-二氯苯甲烷 (G4) , 1978商品化, 用量日減。
胺和銨的化合物	季銨鹽和聚季銨鹽, 是中國大陸冷卻水系統中用得最普遍的。
有機硫化合物	二硫羰基甲烷80年代中試成功, 至今量沒有上去。
有機溴化合物	二溴氮川丙酰胺 (DBNPA) 80年代中試成功, 近年用量上升。
醛類化合物	90年代開始生產, 但仍以進口分裝為主。
異噻唑類化合物	多家廠商生產異噻唑啉酮, 規模小, 質量不穩, 仍進口不少。
有機金屬化合物	氧化雙三丁基錫 (TBTO) 80年代中試成功, 至今未得推廣。
季磷化合物	90年代中試成功, 規模不大, 正推廣中。

表 9 中國大陸非氧化性殺生劑的研究與開發

非氧化性殺生劑實際上就是一種藥物，中國大陸的化學合成水平很高，實驗室規模均沒有問題。但我們缺乏高級的、全自動控制的合成設備，這就是落後的關鍵所在。當然開發新的非氧化性殺生劑的確耗資巨大，且需很長時間。據文獻報導，開發一種新的非氧化性殺生劑平均耗費為 500 萬 1000 萬美元，且需 3 5 年時間才能被環境保護局批准。這樣，如何通過複配已有的非氧化性殺生劑，使之產生增效、互補作用，即使用複合非氧化性殺生劑就成為近年來的一個發展趨勢。目前比較常見的就有戊二醛/季銨鹽、溴代硝基丙二醇/異噻唑酮、季銨鹽/雙丁基錫、季銨鹽/異噻唑酮等，中國大陸也已開始這方面工作，產品已經進入市場。

### 三、中國大陸冷卻水處理配方的變化

中國大陸冷卻水處理是 70 年代後期從國外引進“磷系配方”開始的，20 多年過去了，依靠自己的力量取得了長足的進步。不完全的歸納如表 10 所示。

年 代	配 方
1975~1979	聚磷酸鹽/有機磷酸鹽/聚丙烯酸（用酸調pH）。
1980~1985	聚磷酸鹽/有機磷酸鹽/聚丙烯酸（用酸調pH）。 聚磷酸鹽/有機磷酸鹽/鋅/聚丙烯酸（用酸調pH）。 多元醇磷酸酯/鋅/磺化木質素（用酸調pH）。 有機磷酸鹽/聚合物或共聚物（鹼性處理）。 矽酸鹽或鉬酸鹽配方。
1986~1992	有機磷酸鹽/二元、三元共聚物全有機配方，系統可連續運行1~2年。
1993~1997	新型有機磷酸及新型共聚物開始進入市場，鹼性處理比重再提高。
1998—	開始開發無磷無金屬配方。

表 10 中國大陸冷卻水處理配方史表

從大陸冷卻水化學處理配方中可以看出以下幾個特點：

- 大陸從未使用鉻系配方。
- 用酸調 pH 的冷卻水系統不受歡迎。
- 從不在配方中使用正磷酸鹽。
- 鋅鹽也不被普遍使用。

應當說，大陸冷卻水化學處理配方的進步是巨大的，水平不低。但從上面幾個特點看，有些觀點就有待商榷。與藥劑開發的進展一樣，配方變化的動力也在於兩個方面，即環境友好、可持續發展和追求最好的性能/價格比。筆者認為，只要符合環保要求，能化最少的費用，又能安全地處理好冷卻水系統，這就是先進的配方。例如，高濃縮倍數運行是冷卻水系統的重要目標，一些系統在 8-10 倍運行時又用酸調 pH，這不是落後、倒退，而是實事求是，是進步。

#### 四、從實例看中國大陸冷卻水處理

20 多年過去了，冷卻水處理已經在中國大陸各個行業的循環水系統中展開。不論是國產裝置還是引進裝置，其使用的藥劑絕大部分已經國產化，我們已經有能力解決各種條件苛刻的冷卻水系統中所遇到的腐蝕、結垢、生物粘泥等問題。要全面總結這方面的成績是困難的，這裏僅舉兩個實例，筆者認為這在某種程度上可以反映中國大陸的水平。一家之言，僅供參考。

##### 4.1 實例 1，南方某煉油廠循環水系統

一個 5000m<sup>3</sup>/h 的循環冷卻水系統，使用硬度很低的腐蝕性補充水，水質情況見表 11。採用了含國產 2-羥基-膦西先基乙酸(HPA)的磷系配方，在濃縮倍數

為 4.5 5.3 地情況下運行，取得了很好的效果(表 12)，這是有關國產 2-羥基-膦西先基乙酸應用實例的第一篇報導。

項目	數值
Ca <sup>2+</sup> /mg·L <sup>-1</sup> (CaCO <sub>3</sub> 計)	14.0
總硬/mg·L <sup>-1</sup> (CaCO <sub>3</sub> 計)	20.0
M-鹼度/mg·L <sup>-1</sup> (CaCO <sub>3</sub> 計)	40.0
pH	6.7
Cl <sup>-</sup> /mg·L <sup>-1</sup>	9.0
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /mg·L <sup>-1</sup>	15.0

表 11 實例 1 南方某煉油廠循環水系統補充水水質

監測期限	腐蝕率/mm·a <sup>-1</sup>	沈積速率/m.c.m
95.8.5~9.13	0.0230	3.82
95.8.5~11.22	0.0315	4.83
95.8.5~96.1.22	0.0012	2.02
平均	0.0186	3.56

表 12 實例 1 南方某煉油廠循環水系統監測資料

#### 4.2 實例 2，上海石化某大車間空調系統

用自己開發的三元膦基聚羧酸(PCA)為主體的全有機配方，處理了一個循環量為 1800 m<sup>3</sup>/h 的大型空調水系統。平均運行濃縮倍數為 7~8 倍，(Ca<sup>2+</sup> + M-鹼度)平均達 1158 mg/L。在這樣的條件下，系統的腐蝕與結垢得到了很好的控制，監測資料如表 13。

監測期限	腐蝕率/mm·a <sup>-1</sup>	沈積速率/m.c.m
96.5.28~6.25	0.0329	11.2
96.6.25~7.29	0.0329	0.61
96.7.30~8.28	0.0205	6.25
96.8.29~9.24	0.0245	2.75
96.9.25~10.31	0.0258	4.96
96.11.1~11.15	0.0318	7.47
平均	0.0281	5.54

表 13 實例 2 上海石化某大車間空調系統監測資料

## 五、結語

回顧大陸過去20年來在冷卻水處理劑方面的進展是令人欣慰的。雖然與世界先進水平尚有距離，但已有相當基礎。21世紀中國大陸工業無論從節水、節能、環保、長周期運行等方面看，企業均會對冷卻水處理提出更高的



要求。我們必須在水處理劑的研製、開發、生產上邁出更大的步伐，才能滿足生產發展的需要。只要我們方向明確，措施得力，就能揭開水處理劑新的一章，趕上國際水平是完全可能的。

## 參考文獻

1. Qinai Bao. Proceedings of 51st IWC. IWC-90-16, 1990 Oct., Pittsburgh, PA.
2. 鮑其翽，化學世界，1992，33(12)，529。
3. Qinai Bao. Proceedings of 60th IWC. IWC-99-41, 1999 Oct., Pittsburgh, PA.
4. 紀永亮，工業水處理. 1998，18(1)，1。
5. 李本高等，石化工業水處理技術. 1997，3(1), 21。
6. 嚴瑞瑄，1995 中國國際精細化工討論會論文集，P45，北京，1995。
7. 鮑其翽，化學世界(增刊)，1998，63。
8. 鮑其翽，化工進展，1999，18(5)，56。
9. 鮑其翽，何高榮，曾鶯，石油煉製與化工，1997,28(10)。
10. 鮑其翽，精細化工(增刊)，1998，總 15 卷，40。
11. 鮑其翽，何高榮，季淑邑，工業水處理，2000, 20(1), 5。
12. 何高榮，曾鶯，孫堅峰，鮑其翽，工業水處理，1998, 18 (1), 14。