

酸性声化学在溶除盘式热分散机 硅酸盐垢中的应用



YANG Hong

杨红, 葛杰, 张辉*, 王淑梅

(南京林业大学江苏省制浆造纸科学与技术重点实验室, 江苏 南京 210037)

摘要: 在传统酸洗除去热分散机齿盘硅酸盐垢的基础上, 增加超声波, 探索声化学法溶除盘式热分散机硅酸盐垢的可行性及较佳技术参数。结果表明: 与常规的盐酸缓蚀剂乌洛托品相比, 自配混合缓蚀剂有更好的缓蚀效果; 无超声波时, 溶液的溶垢率在 19.70%~32.94%, 加超声波后, 溶液的溶垢率最高可达 84.38%。当硅酸盐垢物厚度为 3 mm 左右时, 较佳清洗参数为: 150 mL 烧杯加

100 mL 清洗液, 清洗温度 40~50 °C, 溶液 HCl 质量分数 8%~10%, 超声波功率 200~300 W。超声波配合低浓混酸溶液的声化学方法, 能够快速、安全、清洁、有效地溶解热分散机盘片上的硅酸盐垢, 降低清洗液对设备的腐蚀。

关键词: 盘式热分散机; 硅酸盐垢; 声化学; 超声波; 酸性溶液; 缓蚀剂

中图分类号: TQ351; TS743

文献标识码: A

文章编号: 0253-2417(2012)01-0048-07

Application of Acid Phonochemistry in Removing Silicate Scale on Disk Disperser

YANG Hong, GE Jie, ZHANG Hui, WANG Shu-mei

(Jiangsu Provincial Key Lab of Pulp and Paper Science and Technology, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

Abstract: On the basis of traditional method of acidic cleaning, ultrasound, was jointly used to remove the silicate scale on the disk disperser in this study. The feasibility and optimized technical parameters were also investigated. The results indicated that the self-made mixed corrosion inhibitor showed better performances than traditional corrosion inhibitor-urotropine. In contrast to the 19.70% - 32.94% removal rate of silicate scale without ultrasound, 84.38% silicate scale was removed in the presence of ultrasound. For the silicate scale of 3 mm thickness, the scales were effectively dissolved when 8% - 10% acid and 200 - 300 W ultrasound were applied at 40 - 50°C and cleaning fluid was 100 mL in the beaker of 150 mL. The acid phonochemical method is an effective method to remove the silicate scales on the disk disperser.

Key words: disk disperser; silicate scale; phonochemistry; ultrasound; acid solution; corrosion inhibitor

随着造纸原材料价格的不断上涨, 废纸再生纸成为造纸业的一个重要发展趋势^[1]。回收的废纸中含有大量的油墨、胶黏物、石蜡、塑料、树脂等大颗粒杂质, 主要采用热分散技术除去。废纸再生纸过程中, 氧化氢漂白剂和硅酸钠稳定剂的添加^[2]以及白水的循环利用, 使得高温作业的热分散设备结垢严重, 从而影响了生产效率和产品质量, 增加了化学品与能源消耗, 已成为废纸再生技术的一个瓶颈问题。葛杰等^[3]对盘式热分散机的垢物进行了分析, 其主要成分为硅酸盐。针对硅酸盐为主的垢, 工业酸洗一般用 8%~10% 的 HCl 和 0.5%~10% 的氟化氢加缓蚀剂进行清洗^[4], 氢氟酸对硅酸盐垢有较好的溶解力^[5], 但对设备腐蚀很大, 造纸业中应用很少, 其常用除垢方法依然是人工机械除垢和高压水枪除垢, 但除垢效率低且不彻底。声化学是 20 世纪 70 年代后期兴起的一门化学分支, 主要是指利用强声空

收稿日期: 2011-03-31

基金项目: 江苏省属高校自然科学重大基础研究项目 (08KJA530003); 南京林业大学江苏省制浆造纸科学与技术重点实验室项目 (200924); 江苏高校优势学科建设工程资助项目 (PAPD)

作者简介: 杨红 (1984-), 女, 山东济宁人, 硕士, 主要从事制浆造纸节能减排方面的研究; E-mail: yinshuayanghong@163.com

* 通讯作者: 张辉, 教授, 博士生导师, 主要研究领域为制浆造纸节能减排和制浆造纸装备与控制; E-mail: hgzh@njfu.edu.cn。

化能量加速和控制化学反应,提高反应效率和引发新的化学反应的一门新的边缘交叉学科,有的文献上称声化学为超声化学或高能化学^[6],是声能与物质间的一种独特的相互作用^[7]。本研究尝试利用超声波和混酸溶液相结合的办法,在添加有效缓蚀剂的情况下,探索酸性声化学法溶除热分散机齿盘硅酸盐垢的可行性和较佳技术参数。

1 实验

1.1 药品和仪器

1.1.1 实验药品 浓盐酸、NaF、烷基酚聚氧乙烯醚(即 OP-10,非离子表面活性剂)、十二烷基硫酸钠(阴离子表面活性剂 A)、乌洛托品,以上均为分析纯;聚合渗透剂、消泡剂、缓蚀剂 HS-601。

1.1.2 实验仪器 数显恒温水浴锅、温度计、CHI660B 电化学工作站、铂电极、甘汞电极、周围涂有耐腐蚀树脂的奥氏体 304 不锈钢试件、温度计、KQ-300DE 型数控超声波清洗器。

1.2 金属腐蚀实验

酸性声化学实验的介质为酸溶液,为防止酸液对金属设备的腐蚀,在进行清洗实验前需做金属腐蚀测试。氟化氢除硅酸盐垢效果好,但对人体有较大的毒害,故本实验使用氟化钠代替氟化氢,氟化钠与盐酸混合后,溶液中会有 HF 形式存在,与氢氟酸清洗效果相当。最通用的盐酸酸洗缓蚀剂是乌洛托品,由于酸洗液中含氟化钠,乌洛托品的缓蚀率可能达不到工业酸洗的要求,故本实验同时对乌洛托品及自配混合缓蚀剂的缓蚀率做了试验,探索各缓蚀剂在不同温度、不同酸液浓度中的缓蚀效果,从而确定能够起到有效缓蚀的缓蚀剂,以及较佳的反应温度和酸液浓度范围。

1.2.1 酸性清洗液的配制 本实验各酸洗液配方如下(均为质量分数,下同):1[#]~4[#]酸洗液分别含有 HCl 6%、8%、10%、12%,其他化学成分分别为 NaF 0.5%、表面活性剂(O+A)0.05%、渗透剂 0.05%;5[#]~8[#]酸洗液分别对应 1[#]~4[#]酸洗液的基础上添加乌洛托品,酸洗液中的乌洛托品质量分数为 0.5%;9[#]~12[#]酸洗液分别对应 1[#]~4[#]酸洗液的基础上添加混合缓蚀剂,酸洗液中的混合缓蚀剂 0.5%。

1.2.2 腐蚀率计算公式 腐蚀率的测定,是基于电化学测试技术,利用极化曲线 Tafel 测定奥氏体 304 不锈钢的自腐蚀电流,并根据自腐蚀电流评定缓蚀剂的缓蚀效果,缓蚀剂的优劣可通过缓蚀率表征,缓蚀率的计算公式如下^[8]:

$$\eta_i = \frac{i_k^0 - i_k}{i_k^0} \times 100\%$$

式中: i_k 、 i_k^0 —分别是用电化学方法测定的有无缓蚀剂条件下相应的腐蚀电流密度值。

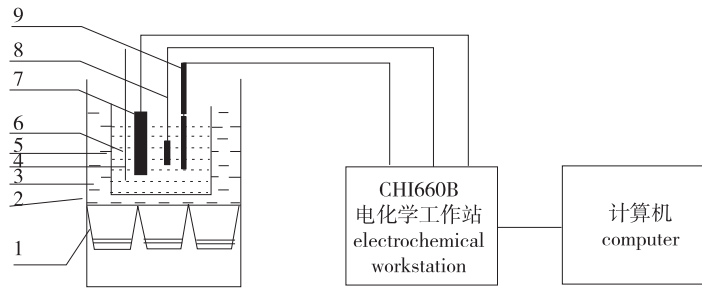
1.2.3 实验方法 文献资料显示,清洗高硅垢的溶液酸浓度一般不高于 10%,清洗温度不高于 70℃,清洗时间不超过 50 h,且实际清洗时需要浸泡,并采用循环清洗的方法^[9-10]。故本实验的实验温度取 40、50、60℃。实验步骤如下:分别往 150 mL 的烧杯中加入配好的编号为 1[#]~12[#]各溶液各 100 mL,再将烧杯分别放在不同温度的水浴锅中反应,同时往清洗液中放入温度计、铂电极、甘汞电极和奥氏体 304 不锈钢试件,用电化学工作站测量不同温度下各酸洗液的自腐蚀电流,并根据公式计算出不同缓蚀剂的缓蚀率。整个反应装置见图 1。

1.3 溶除垢实验

1.3.1 溶液的配制 由金属腐蚀实验可知酸洗液中酸质量分数应小于 12%,故本实验 HCl 质量分数取 6%、8%、10%,同时增加酸质量分数为 4% 的酸洗液(编号 13[#])以及 30℃ 的清洗温度,探索低温低浓对清洗效果的影响,寻找较佳的清洗条件。各酸洗液的配方为:酸洗液中分别含有 HCl 4%、6%、8%、10%,其他化学成分为 NaF 0.5%、混合缓蚀剂 0.5%、表面活性剂(O+A)0.05%、渗透剂 0.05%(即为:13[#],9[#]~11[#]酸洗液)。

1.3.2 垢样的准备 第一步为破碎:首先用锥子在热分散机盘片上敲取垢片,然后将较大颗粒的垢片碎至 5 mm 以下;第二步为过筛:先用孔径 2.80 mm 的筛子筛掉小垢粒,然后再用孔径 3.35 mm 的筛子

筛滤出直径大于 3.35 mm 的垢片,取直径在 2.80~3.35 mm 之间的垢片,备好作为实验样品。



1. 超声波换能器 ultrasonic transducer; 2. 超声波水槽 ultrasonic trough; 3. 水 water; 4. 酸性清洗液 acid solution;
5. 烧杯 beaker; 6. 温度计 thermometer; 7. 涂有耐腐蚀树脂的奥氏体304不锈钢试件 304 austenitic stainless steel coating with resin; 8. 铂电极 platinum electrode; 9. 甘汞电极 calomel electrode

图1 酸性声化学清洗实验流程图

Fig. 1 Flow diagram of cleaning experiments with acid phonochemistry

1.3.3 实验方法 用天平称取备好的垢样约 500 mg 置于 150 mL 烧杯中,并往烧杯中加入配制好的各溶液 100 mL,再将烧杯置于不同温度的水浴锅(无超声波实验)或不同温度、不同超声波功率(有超声波实验时)中,待反应 1 h 后取出,用真空泵将烧杯中的溶液抽离,残留在滤纸上的垢片烘干称质量。

在各实验过程中,同时用电化学工作站测定各清洗液的开路电位-时间曲线,观察清洗过程中自腐蚀电位随时间的变化关系,可侧面反映溶液对金属的腐蚀变化趋势,同时可反映有无超声波及不同功率超声波(120,210、300 W)、不同酸质量分数(4%、6%、8%、10%)、不同清洗温度(30、40、50℃)对清洗速度及腐蚀率的影响。

1.3.4 溶垢率计算公式 溶垢率的计算公式为: $\eta_2 = (G_1 - G_2) / G_1 \times 100\%$ 。式中 G_1 为实验前垢片质量,mg; G_2 为实验后垢片质量,mg。

2 结果与讨论

2.1 金属腐蚀实验结果

依照 1.2.1 节中的酸洗液配方,进行不同温度、浓度下乌洛托品及混合缓蚀剂的缓蚀率实验,结果见表 1。其中,对照组为 1#~4#酸洗液,乌洛托品为 5#~8#酸洗液,混合缓蚀剂为 9#~12#酸洗液。对照组缓蚀率是 0,即无缓蚀效果。

表1 不同温度、浓度下乌洛托品及混合缓蚀剂的缓蚀率

Table 1 Inhibitive efficiency of urotropine and mixing corrosion inhibitors under different temperatures and concentrations

酸洗液温度/℃ temperature of acid solution	HCl 质量分数/% mass fraction of HCl	缓蚀率 corrosion inhibiting efficiency/%	
		乌洛托品 urotropine	混合缓蚀剂 mixed-type inhibitor
40	6	89.98	94.43
	8	83.85	91.88
	10	80.63	90.87
	12	76.68	89.83
50	6	86.14	91.80
	8	70.41	90.95
	10	71.07	90.30
	12	63.07	89.68
60	6	56.87	86.06
	8	53.59	83.59
	10	42.87	85.92
	12	42.69	81.92

从表1可以看出,同温同酸浓度时,混合缓蚀剂的缓蚀率均大于乌洛托品的缓蚀率;随着溶液温度及酸浓度的增加,缓蚀率减小,缓蚀剂效果减弱。反应温度为60℃时,混合缓蚀剂及乌洛托品的缓蚀率均小于90%,HCl质量分数为12%时,各溶液缓蚀率也均小于90%,由于工业酸洗要求缓蚀率必须达到90%以上,故本实验条件下,清洗温度应小于60℃,酸质量分数应小于12%。

2.2 酸性声化学溶除垢效果

2.2.1 各因素对溶除垢效果的影响 依照1.3.1节中的酸洗液配方,即编号为:13#,9#~11#的酸洗液,进行不同温度、酸浓度、超声波功率等条件下的溶垢能力实验,并以开路电位-时间曲线指标。

2.2.1.1 温度的影响 图2为12组实验中HCl 8%在120W及210W条件下的两组开路电位-时间曲线。从图可以看出,随着反应时间的进行,自腐蚀电位逐渐增大,这时因为随着化学反应的进行,溶液中的氢离子越来越少,pH值越来越大,溶液对金属的腐蚀越来越小。在溶液酸浓度相同、超声波功率相同时,温度高的溶液自腐蚀电位低(50℃的自腐蚀电位低于30、40℃),即温度高腐蚀严重。

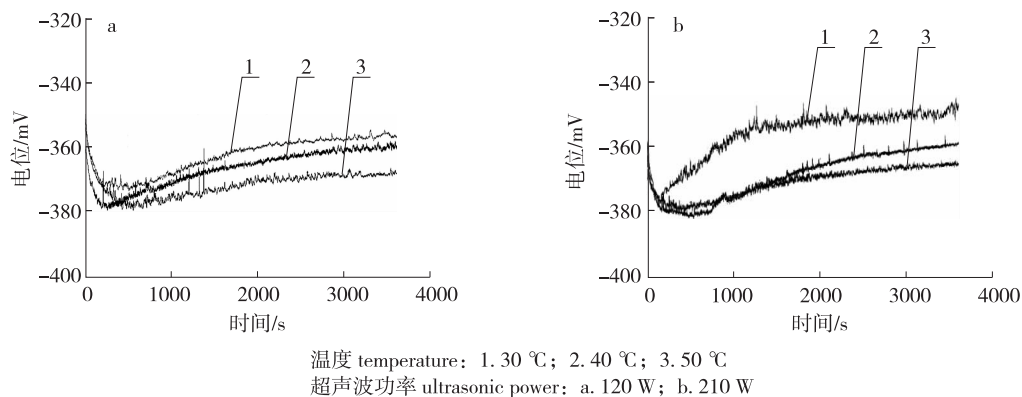


图2 不同温度的开路电位-时间曲线

Fig. 2 Potential-time under different temperatures

2.2.1.2 溶液酸质量分数的影响 图3为9组实验中40℃、300W及50℃、210W条件下的两组开路电位-时间曲线。

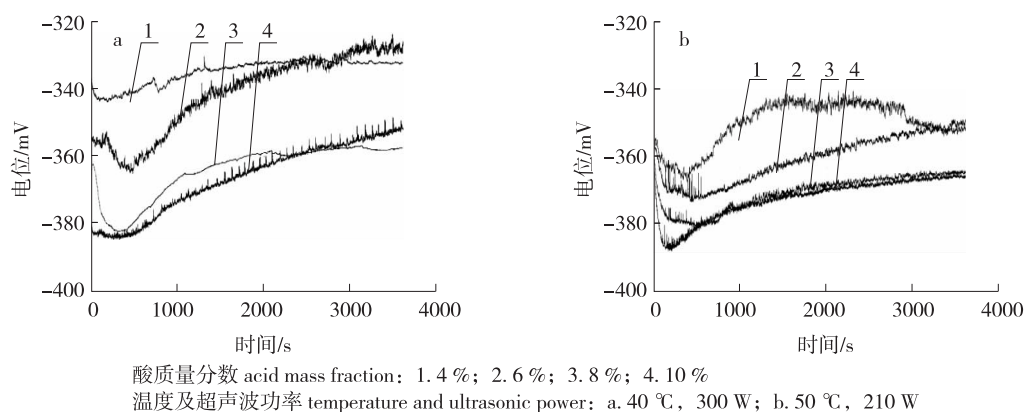


图3 不同酸质量分数的开路电位-时间曲线

Fig. 3 Potential-time at different acid concentrations

从图中可以看出,随着反应的进行,各溶液的自腐蚀电位都有所增加,腐蚀率逐渐减小,这是因为随着化学反应的进行,溶液中的氢离子越来越少,pH值越来越大,对金属的腐蚀越来越小。在相同温度、相同超声波功率的条件下,溶液酸浓度越大,自腐蚀电位越低,腐蚀越严重,这与高浓酸液的腐蚀率大相吻合。但从以上两组曲线可以看出,酸浓度为4%的溶液开路电位-时间曲线上升缓慢,自腐蚀电位随

时间的变化不明显,分析认为,4%酸溶液 H^+ 浓度低,化学反应慢,因此自腐蚀电位变化慢,这也说明4%酸溶液清洗效果不明显;酸浓度为10%的溶液,开始时自腐蚀电位最低,但反应过程中增加最快,其曲线逐渐接近甚至超过酸浓度为8%的溶液,分析认为,10%酸溶液中 H^+ 浓度大,化学反应比8%的酸溶液快,且在一定功率超声波的促进作用下,化学反应更快,更多的氢离子用来参加硅酸盐垢的清洗反应,因此反应一段时间后对金属的腐蚀反而比8%小。

2.2.1.3 超声波功率的影响 图4为40℃、HCl 6%和50℃、HCl 10%条件下的两组开路电位-时间曲线。

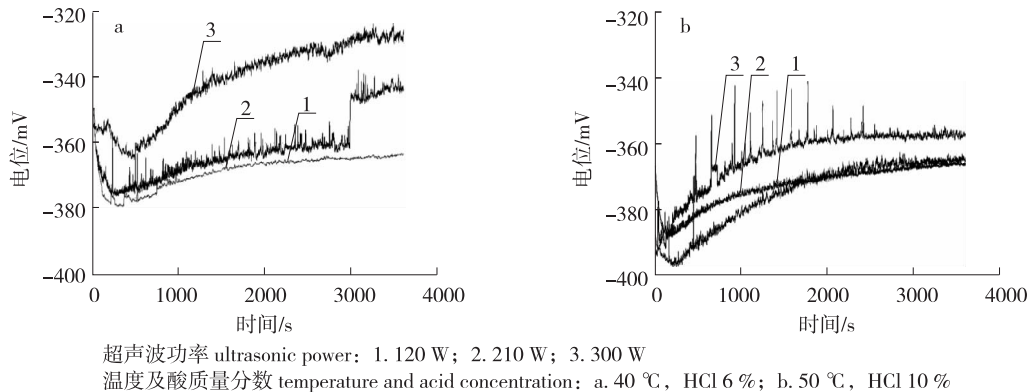


图4 不同超声波功率的开路电位-时间曲线

Fig. 4 Potential-time at different ultrasonic powers

图中不同超声波功率的曲线都呈上升趋势,且超声波功率越大,自腐蚀电位越高,曲线上升越快,化学反应越快,对设备的腐蚀越轻。因此,增大超声波功率,能够加速清洗的速度。考虑到实际工业清洗的成本,超声波功率太高并不经济。

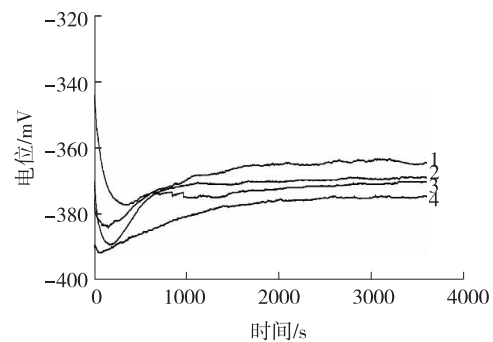
整个反应过程中,用温度计检测清洗液的温度变化范围在 $-2^{\circ}C \sim 2^{\circ}C$ 之前。分析认为,由于烧杯无盖且室温不超过 $20^{\circ}C$,故开始反应后,清洗液温度逐渐降低,后来由于超声波的热作用,使得清洗液的反应温度有上升趋势,但最高不超过 $2^{\circ}C$ 。

2.2.1.4 有无超声波对溶垢率的影响 图5为无超声、 $50^{\circ}C$ 时,不同浓度HCl溶液的开路电位-时间曲线。

从图5可以看出,没有超声波作用时,500 s时整个化学反应的自腐蚀电位均低于 $-360 mV$,且开路电位-时间曲线变化很缓慢,只有HCl质量分数为10%的曲线有明显上升趋势,但自腐蚀电位明显低于同等条件下有超声波的自腐蚀电位。

2.2.2 溶垢效果的直观检验 依照1.3.1节中的酸洗液配方,即编号为:13[#],9[#]~11[#]的酸洗液,在酸洗温度 $40^{\circ}C$ 、酸洗时间1 h情况下,进行有无超声波条件下的溶垢,并以直观的方法检验溶液的颜色和滤渣垢污的现状,见图6和图7。

图6烧杯上排中各溶液在210 W超声波作用下溶解硅酸盐垢较多,溶液颜色变化明显,烧杯下排中各溶液无超声波作用,溶解硅酸盐垢较少,溶液颜色变化不大,其中4%、6%溶液几乎是透明溶液,说明该浓度溶液只溶解了碳酸钙等常温下极易溶于酸性溶液的垢物,而硅酸盐等较坚硬的垢物则溶解



酸质量分数 acid concentration: 1. 4%; 2. 6%; 3. 8%; 4. 10%

图5 无超声波时不同质量分数HCl溶液的开路电位-时间曲线

Fig. 5 Potential-time at different concentrations of HCl without ultrasonic under $50^{\circ}C$

很少。

图 7 也论证了图 6 中所得出的结论,在 40 ℃、反应 1 h 时,210 W 超声波作用下,10 % 溶液几乎将全部垢粒溶解,而无超声波时,垢粒溶解较少。

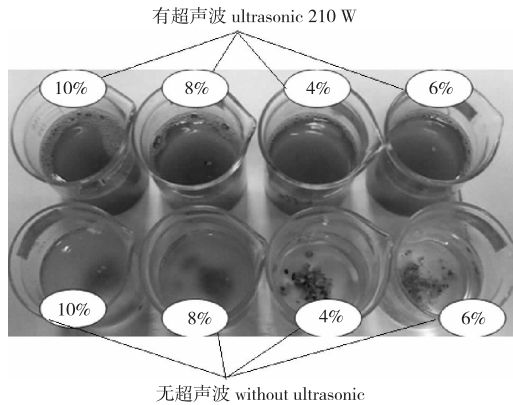


图 6 酸洗液溶垢直观效果

Fig. 6 Intuitive effect of dissolved scales by pickling solution

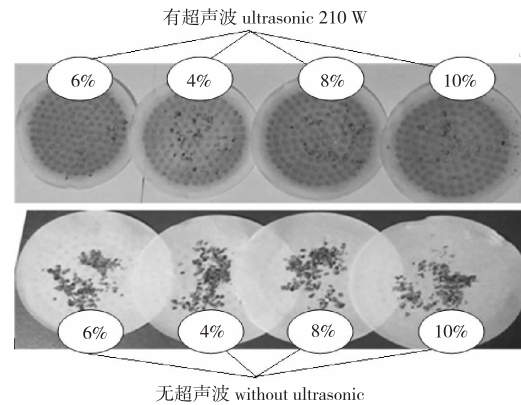


图 7 酸洗溶垢后的滤饼效果

Fig. 7 Filter cake effect of dissolved scales by pickling solution

实验过程中,发现图 6 上排烧杯溶液中漂浮着一些细小纤维,图 7 上排滤纸上分布着一层细小纤维,这是由于酸液将同细小纤维混合的硅酸盐垢物溶液,纤维则残留在溶液中,并经过滤后最终留在滤纸上的结果,而无超声波作用时几乎看不到细小纤维,这一现象也说明,超声波作用能明显促进酸洗液与硅酸盐垢的反应。

2.2.3 除垢效果的除垢率指标检验 依照 1.3.1 节的酸洗液配方,即编号为:13[#],9[#]~11[#]酸洗液,进行有无超声波作用时的不同功率、不同温度下的溶垢实验,结果见表 2。

表 2 不同浓度酸洗液在不同酸洗条件下的溶垢效果

Table 2 The dissolving effect of scale under different acid concentrations and reaction conditions

超声波功率/W power	温度/℃ temperature	不同 HCl 质量分数下的溶垢率/% the dissolving rate of scale in different mass fractions of HCl			
		4 %	6 %	8 %	10 %
0	30	19.7	22.66	25.03	28.56
	40	21.87	24.17	29.15	31.9
	50	23.01	27.26	30.01	32.94
120	30	70.47	71.51	76.49	78.57
	40	71.04	73.26	77.03	80.04
	50	72.68	74.37	78.46	81.41
210	30	72.74	74.57	78.45	81.25
	40	72.82	75.17	80.02	82.11
	50	73.94	76.1	80.99	82.82
300	30	74.67	76.25	79.14	82.03
	40	75.21	77.72	81.58	83.13
	50	76.07	78.34	82.51	84.38

从表 2 可以看出,无超声波时,酸性清洗液的溶垢率为 19.70 %~32.94 % ,溶垢效果较差,此时溶液温度及酸浓度对溶垢率均有影响,随着温度及浓度的增加,溶垢率增大,但增大趋势缓慢。有超声波时,溶液的溶垢率明显增大,不同超声波功率、不同温度、不同酸浓度的溶垢率均在 70 % 以上,最高可达 84.38 % 。

2.3 讨论

超声波能促进硅酸盐垢的溶解,降低金属腐蚀率,考虑到溶液酸浓度及温度对金属腐蚀的影响,并参考表2中各条件下的溶垢率,可确定硅酸盐垢厚度为3 mm左右时,较佳清洗温度为40~50℃,较佳HCl质量分数为8%~10%,较佳超声波功率为200~300 W,实际清洗热分散机齿盘硅酸盐垢物时,溶液酸浓度、温度及超声波功率应根据垢物的厚度及金属耐腐蚀情况,合理选择最佳参数。若金属材质较好,耐腐蚀较强,可选择较小的超声功率及较高的清洗温度和酸浓度;若金属材质耐腐蚀较弱或垢物较坚固,则选择较大超声功率及较低的清洗温度和酸浓度。

3 结论

3.1 与常规的盐酸缓蚀剂乌洛托品相比,自配混合缓蚀剂有更好的缓蚀效果;清洗液酸质量分数应小于12%,清洗温度低于60℃。

3.2 无超声波时,不同酸浓度溶液各温度下的溶垢率在19.70%~32.94%,加超声波后,溶液的溶垢率均在70%以上,最高可达84.38%。

3.3 当热分散机齿盘硅酸盐垢物厚度为3 mm左右时,较佳清洗参数为:150 mL烧杯加100 mL清洗液,清洗温度40~50℃,清洗液酸质量分数8%~10%,超声波功率200~300 W。

3.4 超声波配合低温低浓混酸溶液的声化学方法,能够快速、安全、清洁、有效地溶除热分散机盘片上的硅酸盐垢,降低清洗液对设备的腐蚀。

参考文献:

- [1] 施英乔,丁来保,李萍,等. 废水污染负荷与造纸原料结构关系的研究[J]. 林产化学与工业,2003,23(2):25-27.
- [2] 钱学仁,安显慧,刘文波,等. 改性蛋白石用作纸浆H₂O₂漂白稳定剂的研究[J]. 林产化学与工业,2003,23(4):75-78.
- [3] 葛杰,张辉,杨红. 废纸脱墨热分散系统垢物化学成分及成因分析[J]. 南京林业大学学报:自然科学版,2011,35(2):73-77.
- [4] 姬玉林. 几种难溶垢的化学清洗[J]. 四川化工与腐蚀控制,2000,3(4):54-56.
- [5] 刘玉林. 钛材换热器硅酸盐垢的化学清洗[J]. 清洗世界,2010,26(3):12-16.
- [6] 冯若,李化茂. 声化学及其应用[M]. 合肥:安徽科学技术出版社,1992:2-3.
- [7] 霍文兰. 声化学除垢防垢可行性研究[J]. 化工时刊,2004,18(1):59-61.
- [8] 张天胜,张浩,高红,等. 缓蚀剂[M]. 北京:化学工业出版社,2008,3:117-118.
- [9] 孙克敏. 配制混酸清洗剂清除锅炉高硅垢[J]. 化学清洗,1995,6(2):22-25.
- [10] 朱新民. 浅谈锅炉硅酸盐水垢的去除方法[J]. 化学工程与装备,2008,4(4):55-56.