

文章编号: 2095—0411 (2012) 02—0083—05

荧光标记复配水处理剂的性能^{*}

陆钰蒙, 张国君, 杨 扬

(常州大学 石油化工学院, 江苏 常州 213164)

摘要: 通过荧光光谱法和碳酸钙沉积法研究了荧光标记复配水处理剂的性能并进行了评价。试验表明, 该荧光标记复配水处理剂的荧光强度与其质量浓度呈良好的线性关系, 且荧光示踪剂对复配水处理剂的阻垢性能基本没有影响。同时考察了温度、时间、pH 等因素对荧光标记复配水处理剂荧光强度的影响。结果表明, 荧光标记复配水处理剂的稳定性良好, 受上述情况的影响较小。因此通过对荧光标记复配水处理剂的荧光强度分析可以确定水处理系统内复配水处理剂的含量。将荧光发射值与此复配水处理剂的浓度关联起来, 从而定量地控制循环冷却水中复配水处理剂的有效浓度。

关键词: 荧光示踪; 水处理剂; 阻垢性能; 水处理技术

中图分类号: TQ 085

文献标识码: A

Performance of Fluorescently—Labeled Compound Water Treatment Reagent

LU Yu—meng, ZHANG Guo—jun, YANG Yang

(School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: The fluorescence spectrometry and calcium carbonate deposition method are adopted to evaluate the performance of the fluorescently—labeled compound water treatment reagent. As a result, there is a linear relationship between its fluorescence intensity and its concentration. The fluorescent tracer, with good fluorescence performance, has little effect on compound water treatment reagent. Meanwhile the temperature, time, pH are investigated to value the influence on the fluorescence intensity of the fluorescently—labeled compound water treatment reagent. As a result, the fluorescently—labeled compound water treatment reagent has good stability with little effect by the above situation. Therefore, the content of compound water treatment reagent in water treatment system can be calculated by the fluorescence intensity of fluorescent tracer, so as to quantitatively control the effective concentration of compound water treatment reagent in water treatment system.

Key words: fluorescence tracer; water treatment agent; scale inhibition performance; water treatment technology

在工业水处理系统中, 水处理剂已被广泛使用, 水处理剂浓度控制一直是水处理管理的难题之一。通常, 可以采取人工取样检测总磷值的方法监

测水处理剂的浓度, 但是这种方法耗时、控制滞后, 容易造成水处理剂的浪费和系统的结垢腐蚀。近年来, 随着环保型无磷水处理剂的推广使用, 水

^{*} 收稿日期: 2012—03—15

作者简介: 陆钰蒙 (1987—), 男, 江苏常州人, 硕士研究生; 通讯联系人: 杨扬。

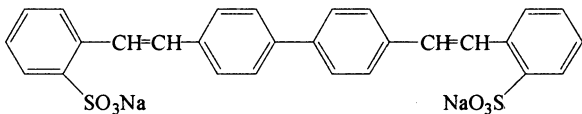
处理剂浓度将无法通过常规检测方法进行监测控制。为了更好地控制水处理剂的浓度、减少人工的测试工作，节约药剂、人工成本，人们通过荧光示踪技术对水处理系统中的药剂进行监测，实现循环冷却水系统的加药和浓度控制。

示踪水处理技术^[1]，是通过监测和控制示踪剂的量，从而控制水处理剂的量。保证水系统的运行稳定，节约药剂。荧光示踪水处理剂，其制备方法主要有^[2-7]：比例共混、聚合物改性、荧光单体共聚3类。其中比例共混的方法相对简单、成本低，合适的荧光示踪剂不会对水处理剂的阻垢性能产生不良影响，是目前工业循环冷却水处理药剂控制采用的主要方式。而聚合物改性和荧光单体共聚均是对水处理剂本身进行改进，其研发成本和生产成本较高，对于中小规模的循环冷却水系统来说，还不能广泛应用。结合生产实际，本文决定采用将复配水处理剂与荧光示踪剂按照一定比例混合投加到循环冷却水系统的方式，通过实时监控循环冷却水中荧光示踪剂的含量，来确定水处理系统内水处理剂的含量。将荧光发射值与此复配水处理剂的浓度关联起来，从而定量地控制循环冷却水中复配水处理剂的有效浓度。

1 试验方法

1.1 试剂与溶液

荧光示踪剂 FB-351（山西青山化工有限公司—上海分公司）；分子结构式为



复配水处理剂（常州市某水处理剂厂）：主要成分为 HPMA（水解聚马来酸酐），15%—25%；W-118A（聚丙烯酸—聚丙烯酸羟丙酯—AMPS 共聚物），40%—50%；其余成分为缓蚀剂、杀菌剂、去离子水等。

1.2 试验仪器

荧光分光光度计（F-280）；金怡 HH-S 数显恒温水浴槽；金怡 85-2A 双向恒温磁力搅拌器。

1.3 阻垢性能的测定

将荧光示踪剂 FB-351 与复配水处理剂按照

一定的比例（本实验中最佳的比例为 3：500）共混，得到的试剂称为荧光标记复配水处理剂。

用 GB/T 16632—2008 规定的碳酸钙沉积法对荧光标记复配水处理剂的阻碳酸钙性能进行测定，

1.4 荧光测试参数

通过 F-280 荧光分光光度计对实际体系测量条件的摸索，设定其测试条件为：扫描模式为发射波长；数据模式为荧光强度；斩波频率为 40Hz；激发波长为 349.0nm；激发狭缝 5nm；发射狭缝 5nm；扫描速度为 120nm/min；PMT 电压 700V；灵敏度 0.5s。

2 结果与讨论

2.1 激发光谱和发射光谱

按照 1.4 的测试条件，测试荧光标记复配水处理剂的激发光谱和发射光谱，如图 1 所示。

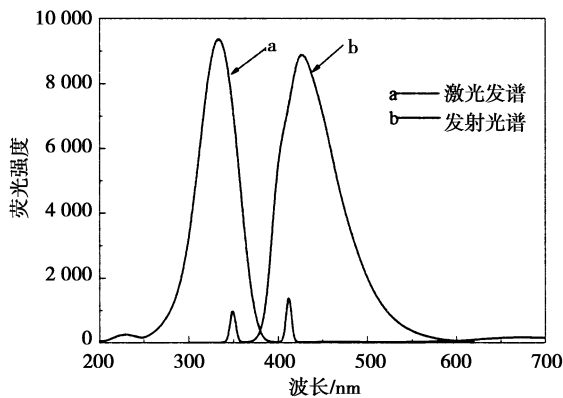


图 1 荧光标记复配水处理剂的激发光谱和发射光谱

Fig. 1 The excited and the emitted spectrum of fluorescently-labeled compound water treatment reagent

由图 1 可得，荧光标记复配水处理剂的激发波长和发射波长分别为 349nm 和 427nm。它们的激发光谱与发射光谱呈较好的镜像对称关系。这说明荧光分子从基态到激发态（ $S_0 \rightarrow S_1$ ），其构型的变化不大，并且振动能级的间隔相同。

2.2 质量浓度与荧光强度的关系

按照 1.4 所示参数，用 F-280 荧光分光光度计分别测试质量浓度为 0—50mg/L 的荧光标记复配水处理剂的荧光强度，测试结果如图 2 所示。

由图 2 可以看出，荧光标记复配水处理剂的相对荧光强度随着其质量浓度的增加而增加，呈很好的线性关系，线性拟合方程为 $Y = 208.6 +$

175.4X, 线性相关系数达到 0.999 7, 可以进行常

规的荧光定量分析。

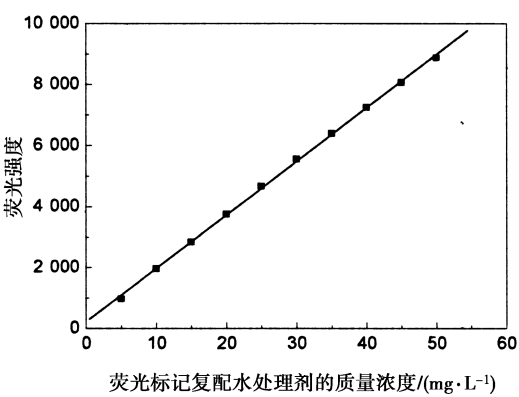
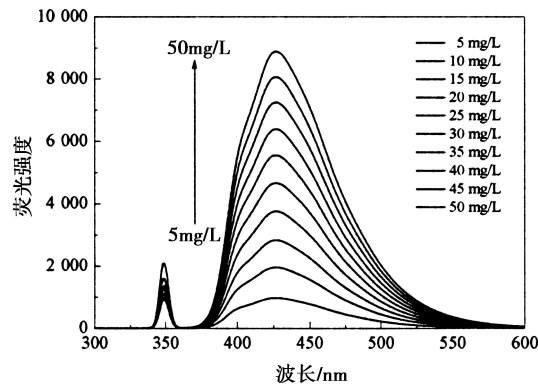


图 2 荧光强度与荧光标记复配水处理剂质量浓度的关系

Fig. 2 The relationship between fluorescence intensity and the mass concentration of fluorescently-labeled compound water treatment reagent

2.3 阻垢性能

图 3 为荧光标记复配水处理剂的阻垢性能曲线。从图中可以看出, 在一定的质量浓度范围内, 荧光标记复配水处理剂的阻垢率随着其质量浓度的增大而增大, 在 30mg/L 时, 其阻垢率达到了 70%, 此后随着药剂质量浓度的增加, 阻垢率缓慢增长, 趋近平缓。同时对比复配水处理剂的阻垢性能曲线, 可以发现荧光标记复配水处理剂的阻垢性能与复配水处理剂的阻垢性能基本一致, 也即说明荧光示踪剂对复配水处理剂阻垢性能的影响不大。结合工厂生产实际, 荧光标记复配水处理剂的质量浓度选择 50mg/L。

光示踪剂荧光强度的影响。由图 4 可知, 不同质量浓度的复配水处理剂对荧光示踪剂 FB-351 荧光强度的影响不大, 荧光示踪剂 FB-351 初始荧光强度值与放置 20h 之后的荧光强度值变化仅为 2%。因此可以认为复配水处理剂对荧光示踪剂 FB-351 的荧光强度基本无影响。

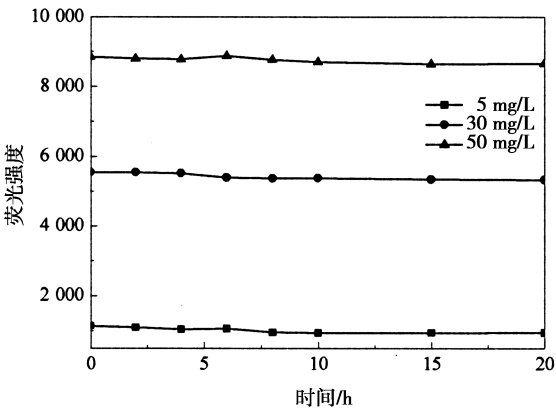
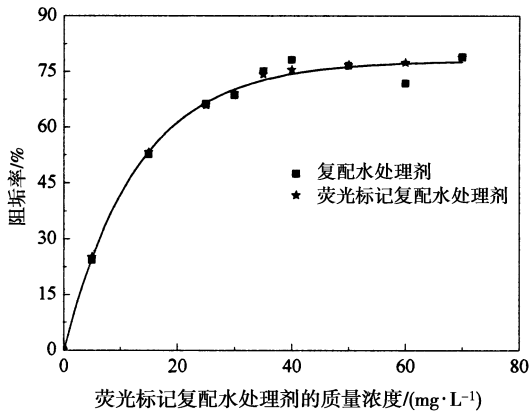


图 4 复配水处理剂对荧光示踪剂 FB-351 荧光强度的影响

Fig. 4 The effect of compound water treatment reagent on fluorescence intensity of FB-351

图 3 荧光标记复配水处理剂质量浓度对阻垢率的影响
Fig. 3 The effect of the mass concentration on scale inhibition ratio of fluorescently-labeled compound water treatment reagent

2.5 pH 的影响

2.4 复配水处理剂的影响

循环冷却水中, 复配水处理剂的质量浓度一般在 30-50mg/L, 因此需要考察复配水处理剂对荧

循环冷却水运行时的 pH 变化范围一般在 pH 为 5-9。因此需要考察荧光标记复配水处理剂溶液在 pH 为 5-9 时荧光强度的变化。由图 5 可知, 随着溶液 pH 的增加, 荧光标记复配水处理剂溶液的荧光强度值几乎没有变化, 相对标准偏差仅为 0.7%, 由此可见, 循环冷却水中 pH 的变化不对荧光标记复配水处理剂的荧光强度产生可视的影响。

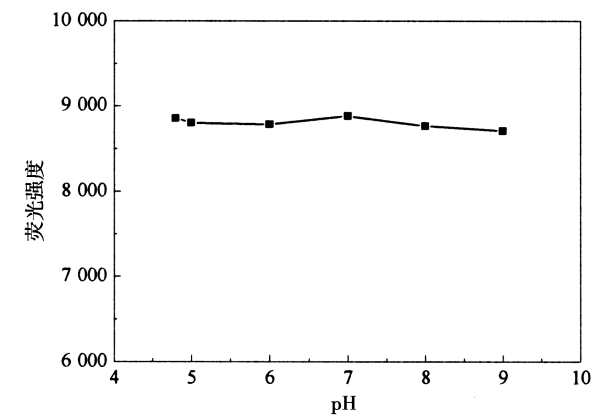


图 5 pH 对荧光标记复配水处理剂荧光强度的影响

Fig. 5 The effect of pH on fluorescence intensity of fluorescently-labeled compound water treatment reagent

2.6 温度的影响

循环冷却水运行时，水温一般在 30—50℃，但是在换热器内部，冷却水会在数秒内短暂接触高温的换热器管壁而导致温度的上升，故需考察荧光标记复配水处理剂在不同温度下荧光强度的变化。由图 6 可知，质量浓度为 50mg/L 的荧光标记复配水处理剂溶液随着温度的升高，其荧光强度略有降低，相对标准偏差为 2.7%。这是因为当温度升高时，分子间的运动加剧，而分子间能量的转换主要

是通过碰撞实现的，因此荧光标记复配水处理剂溶液的荧光强度会略有降低。

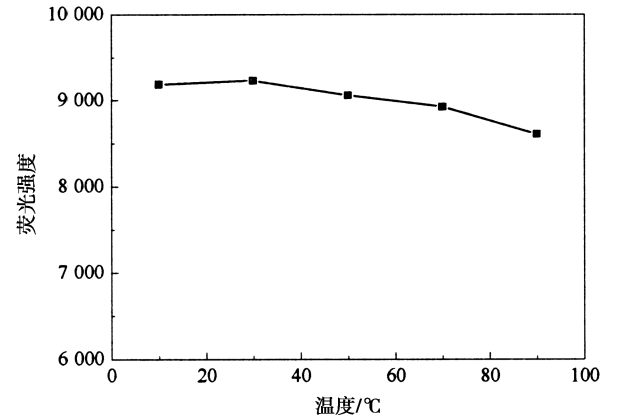


图 6 温度对荧光标记复配水处理剂荧光强度的影响

Fig. 6 The effect of temperature on fluorescence intensity of fluorescently-labeled compound water treatment reagent

2.7 荧光标记复配水处理剂重复性试验

在其他条件不变的情况下，按照碳酸钙沉积法分别配制质量浓度为 15、30、50mg/L 的荧光标记复配水处理剂试样进行实验，反应结束后测其荧光强度与阻垢率，并对剩余试样各种物质含量进行物料衡算，补充试样中各物质质量浓度至初始浓度后，重复上述反应，测试结果见表 1。

表 1 重复性试验结果								
Table 1 Repeatability tests results								
荧光标记复配水处理剂的质量浓度/ (mg·L ⁻¹)	15			30			50	
	1	2	3	1	2	3	1	3
阻垢率/%	63.3	64.2	63.5	77.6	78.2	78.9	83.6	84.2
荧光强度	1 850	1 947	1 897	3 831	3 876	3 954	5 534	5 645

由表 1 可知，对上述试样进行重复 3 次实验后，其阻垢率与荧光强度的变化均不大，在允许的误差范围内。说明该荧光标记复配水处理剂具有较好的稳定性，荧光指示剂 FB-351 可对该复配水处理剂进行示踪，且荧光指示剂与复配水处理的比例适当。

2.8 动态模拟试验

配制 $\rho(\text{Ca}^{2+}) = 240\text{mg/L}$ 、 $\rho(\text{HCO}_3^-) = 732\text{mg/L}$ 、荧光标记复配水处理剂的质量浓度为 50mg/L 的 2L 试样于烧杯中，控制恒温水浴的温度为实验温度（40℃），达到指定温度后，在烧杯上标注液位刻度。开动搅拌机，在连续搅拌下让其蒸发浓缩。由于蒸发，应不断补充去离子水，尽量维持液位的刻度。在蒸发实验过程中，每隔 6h 取

样 50mL，以监测试样钙离子质量浓度与荧光强度的变化情况。每次取样前应先用去离子水补充至刻度，然后取样，并且在取样后标画新的刻度作为下次补充去离子水的刻度。钙离子质量浓度与荧光强度的变化情况如图 7 所示。

由图 7 可知，随着反应时间的增加，钙离子质量浓度与荧光强度均不断降低，且在一定时间范围内呈良好的线性关系，其线性相关系数达 0.99 以上，也即表明在一定时间范围内试样的荧光强度与钙离子质量浓度成良好的线性关系，如图 8 所示。其中线性拟合方程为 $Y = 46\,021.7X - 3\,510.9$ ，线性相关系数为 0.994 7。由于试样的荧光强度表现为荧光示踪剂的浓度，而试样中钙离子质量浓度表现为复配水处理剂的阻垢性能，因此可以认为荧光示踪剂 FB-351 与复配水处理剂基本上同步消耗。

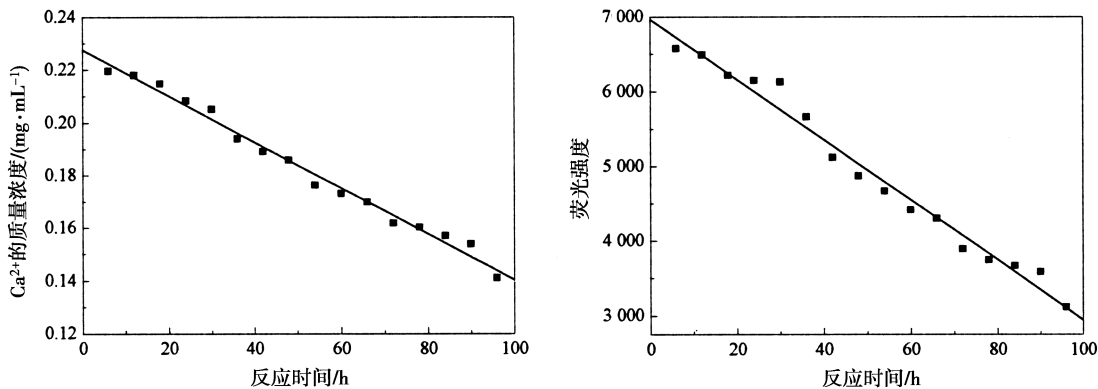


图 7 反应时间与试样中 Ca^{2+} 质量浓度和荧光强度的关系

Fig. 7 The relationship between reaction time and the mass concentration of Ca^{2+} or fluorescence intensity

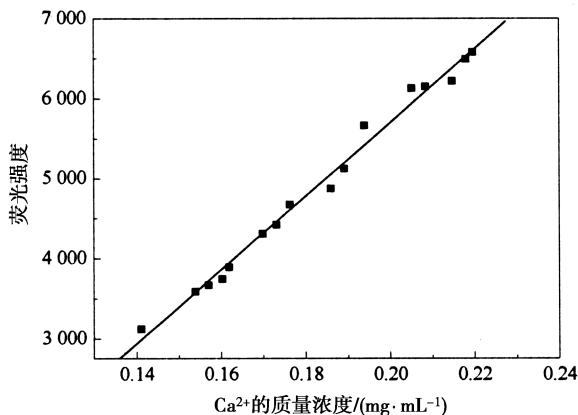


图 8 试样荧光强度与 Ca^{2+} 质量浓度的关系

Fig. 8 The relationship between fluorescence intensity and the mass concentration of Ca^{2+}

3 结 论

采用物理共混的办法, 将荧光示踪剂 FB-351 与复配水处理剂按照一定的比例混合制得的荧光标记复配水处理剂具有较好的荧光性能和阻垢性能。

荧光标记复配水处理剂的激发波长和发射波长分别为 349nm 和 427nm, 它的荧光强度与其质量浓度呈良好的线性关系, 检测下限低。同时具有较好的温度性, 其荧光强度不受复配水处理剂、pH、

温度等试验条件的影响。

根据生产实际, 由动态模拟试验可知, 试样的荧光强度与其钙离子质量浓度呈良好的线性关系, 表明随着阻垢反应的进行, 荧光示踪剂 FB-351 可以与复配水处理剂同步消耗, 因此该荧光示踪剂的荧光强度可以用来指示复配水处理剂有效浓度。

参考文献:

- [1] 齐新. 循环冷却水处理工艺与运行管理 [J]. 齐鲁石油化工, 2006, 34 (2): 154-156.
- [2] Hoot J E, Godfrey M B. Monitoring Water Treatment Agent In-System Concentration and Regulating Dosage: US, 5435969 [P]. 1995-03-29.
- [3] 陈小华. 一种新型荧光示踪剂的合成及其研究 [D]. 南京: 南京工业大学, 2002.
- [4] 章臻. 循环冷却水中水处理剂在线监测方法的建立及相应仪器的研发 [D]. 厦门: 厦门大学, 2009.
- [5] 张其平, 朱西挺, 张跃华, 等. 荧光标记马来酸酐-丙烯酸酰胺水处理药剂性能研究 [J]. 精细石油化工进展, 2009, 10 (11): 46-51.
- [6] 蔡超, 吴大成, 郭睿威. 荧光标识水处理剂的研究进展 [J]. 工业水处理, 2003, 23 (11): 5-8.
- [7] 武照强, 孟令芝. 荧光聚合物研究进展 [J]. 化学进展, 2007, 19 (9): 1381-1392.