

一种新型四元聚合缓蚀阻垢剂的合成和运行性能评价

金乐娟,王平,王芳,王小祥

(南京林业大学化学工程学院,江苏南京210037)

摘要:以马来酸酐(MA)、丙烯酸(AA)、烯丙基磺酸钠(SAS)和丙烯酸羟丙酯(HPA)为单体,水为溶剂,过氧化氢/次磷酸钠为引发剂,合成了四元聚合缓蚀阻垢剂PMASH。并采用临界pH法、极限碳酸盐法考察了PMASH在不同水质中的运行情况。实验结果表明:当 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 均为4 mmol/L时,PMASH的pHc最高可达到9.80,极限碳酸盐硬度可达到7.1 mmol/L,极限碳酸盐碱度可达到6.0 mmol/L,最佳投加量为15 mg/L。热重分析结果显示PMASH耐高温、热稳定性好,可应用于高温水处理系统。

关键词:缓蚀阻垢剂;运行性能;临界pH法;极限碳酸盐法;热重分析

中图分类号:TQ085.4

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2011)08-0038-04

Synthesis and running performance of a new type quadripolymer scale and corrosion inhibitor PMASH

JIN Le-juan, WANG Ping, WANG Fang, WANG Xiao-xiang

(Department of Chemical Engineering, Nanjing Forest University, Nanjing 210037, China)

Abstract: With water as solvent and sodium hypophosphite/hydrogen peroxide as initiator, a novel quadripolymer scale and corrosion inhibitor, denoted as PMASH, is synthesized with maleic anhydride(MA), acrylic acid(AA), sodium acrylsulfonate(SAS) and hydroxyl propyl acrylic(HPA). Its running performance is studied by pH shift method and limited carbonate hardness method. The results indicate that when both $[\text{Ca}^{2+}]$ and $[\text{HCO}_3^-]$ concentrations are 4 mmol/L, the pHc, limited carbonate hardness and limited carbonate basicity can reach 9.80, 7.1 mmol/L and 6.0 mmol/L, respectively. The optimal dosage of PMASH is 15 mg/L. Moreover, the thermogravimetric analysis shows that PMASH has high refractoriness. It can be used in a water treatment system under higher temperature.

Key words: quadripolymer scale and corrosion inhibitor; running performance; pH shift method; limited carbonate hardness method; thermogravimetric analysis

为解决工业循环冷却水运行过程中出现的问题^[1],需要根据水质条件以及阻垢剂应用范围合理地选择药剂^[2],阻垢剂的运行性能受原水水质影响较大,阻垢剂在实际运行中常表现出同一种药剂在不同循环水系统中处理效果相差甚远,同一种药剂在同一循环水系统不同时期处理效果相差也很大,不能取得理想的运行效果。目前,对阻垢剂运行性能的系统评价未见报道。

影响阻垢剂运行性能的主要因素有pH、硬度、碱度和温度。笔者采用临界pH和极限碳酸盐法评价缓蚀阻垢剂PMASH,研究其在不同水质条件下碳酸盐能以亚稳态状态长期保持而基本不成垢的限度,获取pHc、极限碳酸盐硬度、极限碳酸盐碱度和适用水质范围^[4-5]。采用热重分析法研究PMASH温度特性。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

马来酸酐(MA)、丙烯酸(AA)、烯丙基磺酸钠(SAS)、丙烯酸羟丙酯(HPA)和次磷酸钠(NaH_2PO_2),均购自常州源泉红光化工有限公司;水处理剂N-309和T-225均由南京工业大学提供。PB-20型pH计;HH-2型恒温水浴锅;华岩仪器设备有限公司76-1型恒温玻璃水浴电动搅拌机;日本岛津公司DTG-60AH型微机差热天平。

1.2 PMASH合成^[3]

称取适量MA和适量水置于反应釜中,加热升温(85 ± 5) $^{\circ}\text{C}$,搅拌条件下MA完全溶解后,加入适量异丙醇;再配制HPA和AA混合水溶液(I),SAS、 H_2O_2 和 NaH_2PO_2 混合水溶液(II);然后在搅拌、温控(85 ± 5) $^{\circ}\text{C}$ 条件下,同时滴加溶液I和

收稿日期:2011-04-22

基金项目:国家自然科学基金(30771696)

作者简介:金乐娟(1986-),女,硕士生;王平(1962-),女,博士,教授,博士生导师,主要从事工业水处理剂研制与开发,通讯联系人,wp_lh@yahoo.com.cn。

II,滴速控制在1 h内同时滴加完毕,再恒温反应3即缓蚀阻垢剂 PMASH。

1.3 PMASH 运行性能的评价

1.3.1 临界 pH 法^[5]

配制不同浓度 CaCl_2 和 NaHCO_3 储备液,两者等摩尔混合于烧杯中,插入 pH 计探头和装有一定浓度 NaOH 溶液的滴定管,60℃ 恒温搅拌,用 NaOH 溶液滴定。随着 NaOH 滴入,溶液 pH 逐渐升高,继续滴入,出现 pH 开始下降的那一点就是临界 pH (pHc)。

1.3.2 极限碳酸盐法^[6-7]

取适量 CaCl_2 与 NaHCO_3 溶于水,根据实验要求,配制不同浓度试验用水 I。取试验用水 I 2 000 mL,加入一定量阻垢剂,混匀,配制试验用水 II。量取 1 000 mL 试验用水 II 于 2 000 mL 烧杯中,置于恒温水浴(60℃)中,在烧杯上标注液位刻度。在搅拌条件下,每隔一定时间分析试液中总碱度 M、 Ca^{2+} 和 Cl^- 。由于蒸发作用,应不断向烧杯补充试验用水 I,维持液位恒定。取样分析后,需添加等量的试验用水 II,以维持烧杯中阻垢剂浓度不变。

以 Cl^- 浓缩倍率为横坐标, M 和 $[\text{Ca}^{2+}]$ 为纵坐标,绘制曲线;随着实验进行, Cl^- 浓缩倍率逐渐升高, M、 $[\text{Ca}^{2+}]$ 数值呈线性增加;当 M、 $[\text{Ca}^{2+}]$ 数值

增长与浓缩倍数升高不再呈线性关系时,该点对应的 M、 $[\text{Ca}^{2+}]$ 值,即为极限碳酸盐碱度、极限碳酸盐硬度。

1.3.3 热重分析

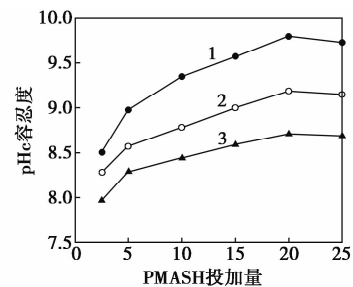
采用 DTG-60AH 微机差热天平测定热失重性能。

2 结果与讨论

2.1 PMASH 的 pHc

2.1.1 PMASH 加入量与 pHc 关系

60℃ 运行温度下,在不同 Ca^{2+} 及 HCO_3^- 浓度的模拟循环冷却水中, PMASH 质量浓度与 pHc 关系见图 1。



1— Ca^{2+} 、 HCO_3^- :4 mmol/L; 2— Ca^{2+} 、 HCO_3^- :5 mmol/L;
3— Ca^{2+} 、 HCO_3^- :6 mmol/L

图 1 PMASH 投加量与 pHc 关系

(上接第 37 页)

表 7 不同氨基乙酸与硝酸根离子比制得新鲜催化剂的性能评价

催化材料 LaFeO_3	CH_4 转化率/%	CO 选择性/%	CO_2 选择性/%
离子比为 1:3	82.7	88.0	3.1
离子比为 1:2	72.1	88.7	4.1
离子比为 1:1	76.4	95.1	4.9
离子比为 4:3	74.3	98.3	1.7

注:催化材料在 900℃ 下用体积分数 10% CH_4/Ar 处理;反应条件为 $m_{\text{催}}=0.50$ g, 气体流速 21 mL/min, 反应 3 min。

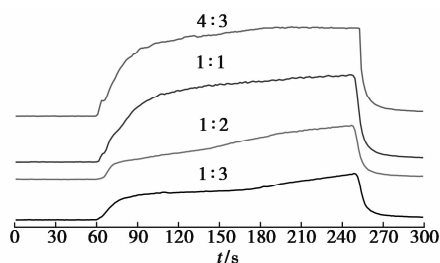


图 3 不同氨基乙酸与硝酸根摩尔比制得 LaFeO_3 催化剂上甲烷反应过程的 H_2 曲线

从表 7 可以看出,当氨基乙酸过量,与硝酸根离子比为 4:3 时,催化材料的选择氧化性能最好,但甲烷转化率较低,当氨基乙酸与硝酸根离子之比最小时,甲烷转化率最高。笔者把这一系列催化剂上甲烷反应过程生成 H_2 的曲线放在一起进行了对比,见图 3。定性地来讲,从图 3 可以看出随着制备过程氨基乙酸与硝酸根摩尔比的增加,甲烷选择氧化反应过程中的催化剂初始供氧速率增大。氨基乙酸量不足时,制得的催化剂的初始供氧速率较小。

3 结语

催化剂最佳制备条件为:凝胶形成温度 75 ~ 85℃;焙烧温度在 900℃;焙烧时间 10 h;氨基乙酸作络合剂; La_2O_3 作为镧源;氨基乙酸与硝酸根离子比 4:3。

参考文献

- [1] 李孔斋,王华,魏永刚,等. 晶格氧部分氧化甲烷制合成气[J]. 化学进展,2008,20(9):1306-1314.
- [2] 尹学交. 甲烷制合成气工艺进展[J]. 中国医药卫生,2005,6(8):96-97. ■

图 1 可见, Ca^{2+} 及 HCO_3^- 浓度越高, 结垢倾向越大, PMASH 的 pHc 越低。PMASH 在 $[\text{Ca}^{2+}]$ 和 $[\text{HCO}_3^-]$ 均为 4 mmol/L 的水中, 随着 PMASH 投加量增加, pHc 迅速升高, 最高为 9.80; 而在高硬高碱度水质中, pHc 上升较平缓, 最高值只有 8.71。在实际运行中, 只有将冷却水的操作条件控制在 pHc 以内才能起到阻垢效果。这主要源于溶液 pH 的变化改变了水溶液的碳酸平衡。随着 pH 升高, CO_3^{2-} 浓度随之增大, 碳酸钙过饱和度升高, 更容易析出。PMASH 的加入, 或通过晶体畸变作用控制沉积, 或通过物理化学作用阻止颗粒碰撞积聚成垢。

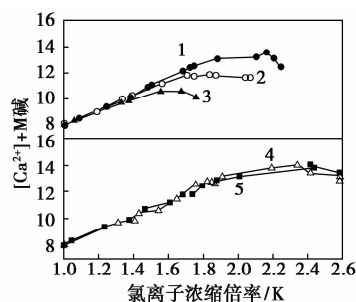
2.1.2 对比实验

选用商业水处理剂 T-225 (丙烯酸-丙烯酸羟丙酯共聚物)、N-309 (丙烯酸/2-丙烯酰胺-2-甲基丙烷磺酸/丙烯酸羟丙酯三元共聚物) 及 PMASH, 相同条件下 (Ca^{2+} 、 HCO_3^- : 3 mmol/L) 比较 pHc。结果显示: PMASH、T-225 和 N-309 的 pHc 分别是 10.02、9.17 和 10.00。PMASH 的 pHc 高于 T-225 和 N-309。

2.2 极限碳酸盐硬度和极限碳酸盐碱度

2.2.1 PMASH 加入量与极限碳酸盐硬度、碱度的关系

用极限碳酸盐法测定循环试验水中阻垢剂投加量不同时极限碳酸盐硬度和碱度, 见图 2。水质条件: CaCl_2 4 mmol/L, NaHCO_3 4 mmol/L; 温度 60°C 。



1—5 mg/L; 2—10 mg/L; 3—15 mg/L; 4—20 mg/L; 5—25 mg/L

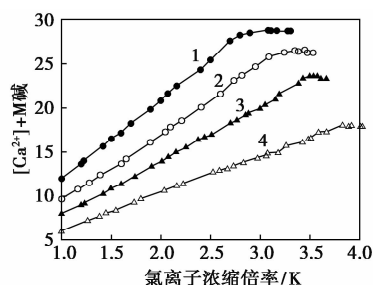
图 2 PMASH 投加量不同时循环试验水的极限碳酸盐曲线

图 2 可见, PMASH 投加量不同, 曲线不再直线上升 (析出沉淀) 时的极限碳酸盐碱度与硬度分别为: 9.90 (4.50 + 5.40)、11.84 (6.00 + 5.84)、13.08 (6.00 + 7.08)、12.62 (6.00 + 6.62)、12.44 (6.00 + 6.44) mmol/L。随着 PMASH 投加量增大, 极限碳酸盐碱度逐渐稳定在 6 mmol/L, 这是由于敞开式循环冷却水在浓缩过程中部分碳酸盐碱度逐渐分解为二氧化碳逸出^[8], 从而使冷却水中总碱度不再随浓缩

倍数增加而增加。极限碳酸盐硬度先升后微降, PMASH 稳定钙离子的最佳质量浓度为 15 mg/L, 极限碳酸盐硬度最大值是 7.1 mmol/L。

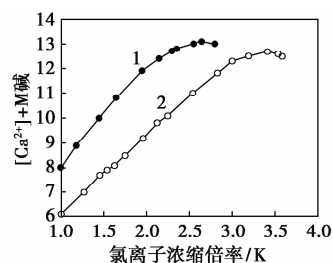
2.2.2 PMASH 水质适用范围

第 1 组实验: 初始 $[\text{HCO}_3^-]$ 2 mmol/L、PBMSH 15 mg/L, 考察不同初始 $[\text{Ca}^{2+}]$ 循环试验水极限浓缩倍率, 见图 3。第 2 组实验: 初始 $[\text{Ca}^{2+}]$ 2 mmol/L、PMASH 15 mg/L, 考察不同初始 $[\text{HCO}_3^-]$ 循环试验水极限浓缩倍率, 见图 4。



1—4 mmol/L; 2—6 mmol/L; 3—8 mmol/L; 4—10 mmol/L

图 3 初始 $[\text{Ca}^{2+}]$ 不同时循环实验的极限碳酸盐曲线



1—4 mmol/L; 2—6 mmol/L

图 4 初始 $[\text{HCO}_3^-]$ 不同时循环试验水的极限碳酸盐曲线

实际应用中, 循环冷却水系统浓缩倍率通常控制在 3.0 左右。图 3 可见, $[\text{Ca}^{2+}]$ 为 4、6、8 mmol/L 和 10 mmol/L 时浓缩倍率是 3.8、3.5、3.2、2.9。循环水浓缩倍率随着初始 $[\text{Ca}^{2+}]$ 增大而下降, 因此, 要使循环水浓缩倍率不小于 3, $[\text{Ca}^{2+}]$ 不宜超过 10 mmol/L。图 4 可见, $[\text{HCO}_3^-]$ 是 4 mmol/L 和 6 mmol/L 时浓缩倍率分别是 3.0 和 2.6。循环水浓缩倍率随着初始 $[\text{HCO}_3^-]$ 增大而下降。要使循环水浓缩倍率不小于 3, $[\text{HCO}_3^-]$ 不宜超过 4 mmol/L。

2.2.3 对比实验

选用商业水处理剂 T-225、N-309 与 PMASH, 相同条件下比较极限碳酸盐硬度、碱度, 见图 5。

图 5 可见, 分别加入 T-225、N-309 和 PMASH, 水样浓缩曲线偏离直线 (析出沉淀) 时 K_{Cl} 是 1.24

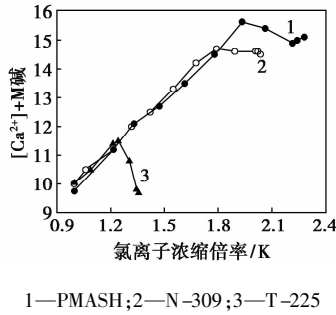


图5 阻垢剂的极限碳酸盐曲线

(T-225)、1.89(N-309)、1.93(PMASH), 对应极限碳酸盐碱度分别是 4.5、5.0、5.0 mmol/L, 对应极限碳酸盐硬度分别是 7.0、9.5、10.6 mmol/L。在循环水体系中, PMASH 较 T-225 和 N-309 能稳定更多钙离子, PMASH 阻垢性能优于 N-309 和 T-225。

2.3 耐高温性能

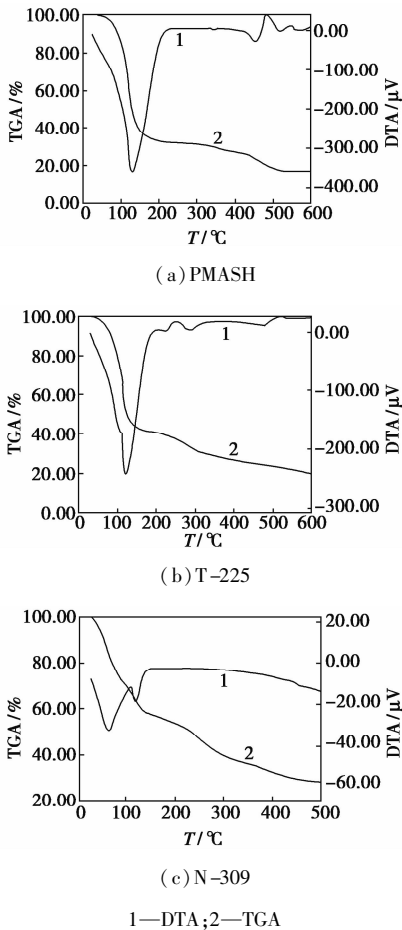


图6 PMASH、T-225 和 N-309 热重分析图

采用 DTG-60AH 微机差热天平, 在相同条件下测定 T-225、N-309 和 PMASH 的热失重性能, 见图 6。

图 6 可见, 138°C 之前, PMASH (含水率 61%) 失重迅速, 热重分析曲线有明显吸热峰, 表明 PMASH 中水份大量汽化。138 ~ 317°C, PMASH 干燥完全, 失重平缓, 可能是分子结晶水外逸。317 ~ 500°C, PMASH 失重加速, 处于不稳定状态, PMASH 可能分解。综上, PMASH 耐温值为 317°C。同样, 由图 6 判断 T-225 (含水率 60%) 和 N-309 (含水率 64%) 耐温值是 298°C 和 232°C。PMASH 耐温值高可能源于分子含强极性酸酐和磺酸基团, 相互间作用力较大, 使单键内旋转阻力增大, 链刚性增强, 热稳定增强。

3 结语

(1) PMASH 应用于 $[Ca^{2+}]$ 和 $[HCO_3^-]$ 均为 4 mmol/L 循环冷却水时, pHc 最高为 9.80, 极限碳酸盐硬度与碱度为 7.1 mmol/L 与 6 mmol/L, 最佳投加量 15 mg/L。

(2) 随着冷却水硬度 $[Ca^{2+}]$ 和碱度 $[HCO_3^-]$ 增加, 循环水浓缩倍率均降低, 其中碱度对浓缩倍率的影响较明显。结合热重分析图, PMASH 适合处理高温、高硬低碱的水。

参考文献

[1] 吴绍祖. 水质稳定剂[M]. 兰州: 兰州大学出版社, 1993: 43-47.
 [2] Beverly B C, Leonard J P, Raymond J S. Multifunctional scale inhibitors: US, 5087378[P]. 1992-02-01.
 [3] 王平. 一种新型四元聚合缓蚀阻垢剂的合成和性能评价[J]. 工业水处理, 2009, 29(3): 43-46.
 [4] 金春野. 黄河水作循环水补充水在发电厂的应用[J]. 内蒙古环境科学, 2008, 20(2): 53-56.
 [5] 张青, 吴文辉. 临界 pH 在阻垢剂研究中的应用[J]. 工业水处理, 1997, 17(1): 33-34.
 [6] 张曙光, 雷武, 陈卓, 等. 极限碳酸盐硬度法评定阻垢剂的阻垢性能[J]. 工业水处理, 2004, 24(4): 27-29, 73.
 [7] 牛丽, 刘金武, 牛宁一. 用极限碳酸盐碱度法筛选水处理用阻垢剂[J]. 大氮肥, 2002, 25(3): 210-212.
 [8] 金熙. 工业水处理技术问答[M]. 3 版. 北京: 化学工业出版社, 2003: 497-501. ■

《现代化工》欢迎广大作者踊跃投稿, 投稿系统: <http://www.chemmedia.com.cn/GOTOWEB/contribute.html>.