

# MAHA 四元共聚物的合成及其阻垢性能

刘 祥, 李俊莉, 南粉益

(西安石油大学化学化工学院, 陕西 西安 710065)

**摘要:** 在水溶液中以马来酸酐(MA)、丙烯酸(AA)、丙烯酸羟丙酯(HPA)及 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)为原料, 通过自由基聚合反应合成了马来酸酐/丙烯酸/丙烯酸羟丙酯/2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸四元共聚物 MAHA。当单体 MA、AA、HPA 和 AMPS 的质量比为 2:6:1:1、引发剂用量为单体质量的 2.4%、反应时间为 4 h 时, 合成的 MAHA 在较宽的 pH 范围内对 BaSO<sub>4</sub> 垢有良好的阻垢效果, 且对 CaCO<sub>3</sub> 有着优异的阻垢性能。

**关键词:** MAHA 四元共聚物; 合成; 硫酸钡; 碳酸钙

中图分类号: O631.5

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2009)07-0042-03

## Tetra-copolymer MAHA: Synthesis and its scale inhibition performance

LIU Xiang, LI Jun-li, NAN Fen-yi

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an Shiyu University, Xi'an 710065, China)

**Abstract:** A tetra-copolymer MAHA is prepared from maleic anhydride (MA), acrylic acid (AA), hydroxypropyl acrylate (HPA) and 2-acryloylamino-2-methyl-propanesulfonic acid (AMPS) by the radical polymeric reaction in aqueous solution. The synthesized MAHA has good inhibitive effect on BaSO<sub>4</sub> scale in wider pH value ranges when the monomer's mass ratio of MA/AA/HPA/AMPS is 2:6:1:1, the amount of initiator is 2.4% of monomer's mass and the reaction time is 4 h, and it also has excellent inhibitive property on CaCO<sub>3</sub> scale.

**Key words:** tetra-copolymer MAHA; polymerization; barium sulfate; calcium carbonate

共聚物阻垢剂是 20 世纪 80 年代后开发的一类新型水处理剂, 它具有阻垢性能优异、热稳定性好、无污染、可与有机膦酸盐产生协同作用和对钙、钡等离子有较好络合作用等优点, 现已成为水处理剂研究的热点<sup>[1-7]</sup>。已有文献报道的三元共聚物阻垢剂体系在成垢离子含量较高, 特别是在体系中 Ba<sup>2+</sup> 和 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 含量较高时, 阻垢效果不够理想。本文以马来酸酐、丙烯酸、丙烯酸羟丙酯及 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸为原料, 合成了在较高成垢离子浓度下对硫酸钡垢和碳酸钙垢均有较好阻垢效果的马来酸酐/丙烯酸/丙烯酸羟丙酯/2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸四元共聚物阻垢剂(简称 MAHA), 并初步探讨了其阻垢机理。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器和试剂

JSM-840 型扫描电镜, 日本 JEOL 公司。马来酸酐(MA)、丙烯酸羟丙酯(HPA)、丙烯酸(AA)和 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS), 均为工业品; 氯化钠、无水硫酸钠、氯化镁、氯化钡等, 均为分析纯。

### 1.2 MAHA 的合成与评价

在装有搅拌器、平衡滴液漏斗和冷凝管的四口烧瓶中, 先加入一定量的水、催化剂(硫酸亚铁/硫酸镍)、MA 和 AMPS, 在不断搅拌下加热至约 70℃, 待加入的固体溶解后, 再同时从 2 个分别盛有引发剂过氧化氢和 AA 与 HPA 混合溶液的滴液漏斗中缓慢地向反应瓶中滴加引发剂及反应单体, 维持反应温度为 70℃, 继续反应 4 h, 得质量分数约为 50% 的橙色透明 MAHA 共聚物溶液。用 EDTA 络合滴定法测定其静态阻垢性能。

## 2 结果与讨论

### 2.1 MAHA 合成工艺条件优化

以 MA、AA、HPA、AMPS 为单体合成的 MAHA 分子上的羧基、酯基、羟基和磺酸基不仅对 Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Fe<sup>2+</sup>、Ba<sup>2+</sup> 等离子具有较强的螯合能力和分散作用, 还能在成垢离子成垢过程中干扰晶格的正常排列, 使“晶格畸变”或“晶格歪曲”而起到阻垢作用。以单体配比、引发剂用量和反应时间作为考察因素, 以合成 MAHA 阻 BaSO<sub>4</sub> 垢的性能作为评价指标, 按 L<sub>9</sub>(3<sup>4</sup>) 正交表安排了正交实验。结果显示, 影

响合成 MAHA 的阻垢性能的各因素主次顺序为:单体配比 > 引发剂用量 > 反应时间,最优条件为:单体 MA、AA、HPA 和 AMPS 质量比为 2:6:1:1、反应时间为 4 h、引发剂用量为单体质量的 2.4%。此条件下合成的 MAHA 共聚物在 MAHA 加量为 25 mg/L、 $Ba^{2+}$  和  $SO_4^{2-}$  (以  $BaSO_4$  计)质量浓度分别为 630 mg/L 和 1 313 mg/L、pH 7.5、70℃时,对  $BaSO_4$  的平均阻垢率为 92.16%。

## 2.2 MAHA 阻硫酸钡垢性能评价

### 2.2.1 pH 与 MAHA 阻垢性能的关系

在  $Ba^{2+}$  质量浓度 630 mg/L、 $SO_4^{2-}$  质量浓度 1 313 mg/L、MAHA 加量为 25 mg/L、70℃时测定了不同 pH 下 MAHA 的阻  $BaSO_4$  垢性能,结果如图 1 所示。当 pH 小于 8.0 时,MAHA 对  $BaSO_4$  垢的阻垢率随体系 pH 的升高而增加;当体系的 pH 大于 8.0 时,随着 pH 的进一步增加,MAHA 对  $BaSO_4$  的阻垢率又呈现轻微下降的趋势。造成这一结果的原因主要是随体系 pH 的升高,MAHA 中的羧基则以  $-COO^-$  的形式存在,与  $Ba^{2+}$  的螯合作用增强,因此阻垢效果提高,但在碱性条件下可能会引起 MAHA 分子的轻微降解,使其阻垢性能出现轻微降低。

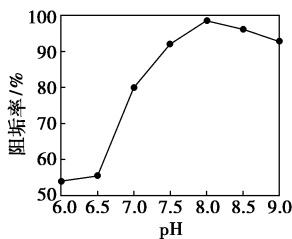


图 1 pH 与阻垢性能的关系

### 2.2.2 MAHA 加量与其阻 $BaSO_4$ 垢性能的关系

在  $Ba^{2+}$  质量浓度 630 mg/L、 $SO_4^{2-}$  质量浓度 1 313 mg/L、pH 7.5、70℃时测定了 MAHA 加量对其阻  $BaSO_4$  垢性能的影响,结果见图 2。随着 MAHA 用量的增加,MAHA 的阻垢性能增加,当 MAHA 质量浓度大于 50 mg/L 时,对  $BaSO_4$  垢的阻垢率达 97%,且随着 MAHA 用量进一步增加无明显改变。

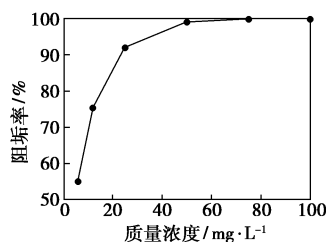


图 2 MAHA 加量与阻垢性能的关系

### 2.2.3 温度与 MAHA 阻垢性能的关系

在  $Ba^{2+}$  质量浓度 630 mg/L、 $SO_4^{2-}$  质量浓度 1 313 mg/L、pH 7.5、MAHA 加量为 25 mg/L 时测定了温度对 MAHA 阻  $BaSO_4$  垢性能的影响,结果如图 3 所示。随着温度升高,MAHA 对  $BaSO_4$  垢的阻垢率降低。因为随着温度的升高,水中的成垢离子容易碰撞形成  $BaSO_4$  垢微晶,微晶粒子运动加快,碰撞的几率增大,易于形成大块  $BaSO_4$  垢;同时,随着温度的升高,MAHA 在垢物表面的吸附力减弱,吸附量减少,对成垢微晶晶格的干扰减少。因此阻垢率随着温度的升高呈现下降的趋势。

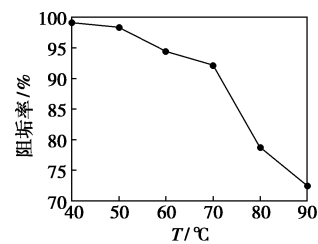
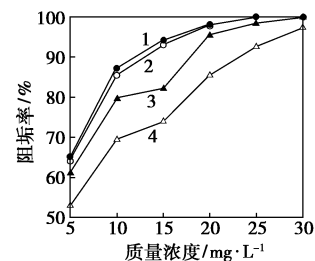


图 3 温度与阻垢性能的关系

综上,在优化工艺条件下合成的 MAHA 在 pH = 7~9 范围内对  $BaSO_4$  垢有良好的阻垢效果,其阻垢率随 MAHA 用量增加而增加,随着温度升高而逐渐降低。

## 2.3 MAHA 对 $CaCO_3$ 垢的阻垢性能

在  $Ca^{2+}$  质量浓度 800 mg/L、 $HCO_3^-$  质量浓度 1 200 mg/L、pH 7.0、70℃时测定了 MAHA 与常用阻垢剂 HEDP、PESA、PBTCA 对  $CaCO_3$  的阻垢效果,结果如图 4 所示。MAHA 对  $CaCO_3$  的阻垢率随其质量浓度的增加明显增大,MAHA 质量浓度为 25 mg/L 时达到 100%;在相同实验条件下,MAHA 对碳酸钙的阻垢效果优于 HEDP 和 PESA,略优于 PBTCA,表明 MAHA 具有良好的阻  $CaCO_3$  垢的能力。



1—MAHA;2—PBTCA;3—PESA;4—HEDP

图 4 MAHA 对  $CaCO_3$  垢的阻垢性能

## 2.4 阻垢机理探讨

取经 MAHA 处理前后形成的  $BaSO_4$  垢样和  $CaCO_3$  垢样,用 JSM-840 型扫描电镜观察 MAHA 加

入前后  $\text{BaSO}_4$  垢的晶体形态和  $\text{CaCO}_3$  垢的晶体形态(见图 5)。未加 MAHA 时  $\text{BaSO}_4$  垢样呈椭球状, 晶体颗粒细小, 质地规整紧密; 加入 MAHA 后的  $\text{BaSO}_4$  垢样形状显著改变, 结构疏松, 晶型紊乱。表明 MAHA 与  $\text{Ba}^{2+}$  发生了螯合作用, 在  $\text{BaSO}_4$  垢结晶形成过程中干扰其结晶不再按晶格排列正常规则增长, 从而使其发生很大的畸变<sup>[8]</sup>。从图 2 看出, 在阻垢剂用量逐渐增加的过程中, 阻垢率有明显增加的现象, 如当阻垢剂质量浓度由 6 mg/L 增至 25 mg/L 时, 阻垢率从 55.04% 升至 92.16%, 这符合低剂量效应的阻垢机理<sup>[9]</sup>。MAHA 属阴离子型阻垢剂, 分子中自带的  $\text{COO}^-$  负离子与  $\text{BaSO}_4$  微晶碰撞时, 会发生物理化学吸附现象而使  $\text{BaSO}_4$  微晶表面带负电, 微晶之间的静电斥力可阻止它们的相互碰撞, 从而将  $\text{BaSO}_4$  分散稳定在水溶液中<sup>[8]</sup>。由以上分析可得, MAHA 对  $\text{BaSO}_4$  垢的作用机理主要是晶格畸变、低剂量效应和电荷分散作用。

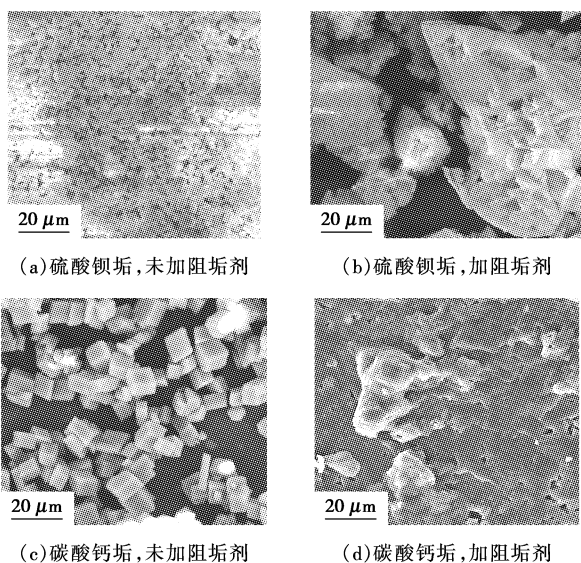


图 5 硫酸钡垢和碳酸钙垢的 SEM 形貌

未加 MAHA 的  $\text{CaCO}_3$  垢样呈长方体, 表面光滑, 晶胞堆积紧密、排列规则; 加有 MAHA 的  $\text{CaCO}_3$  垢外观呈较大的扁平状, 无明显棱角, 垢质结构比较疏松,  $\text{CaCO}_3$  晶体发生了畸变。这说明, 一方面在  $\text{CaCO}_3$  微晶成长过程中, MAHA 结构中的一  $\text{COOH}$ 、一  $\text{OH}$  基团通过吸附等作用掺杂在  $\text{CaCO}_3$  的晶格点阵中, 对  $\text{CaCO}_3$  垢的结晶形成干扰, 使晶体

内部的应力增大, 从而使晶体易于破裂, 阻碍了垢的生长<sup>[10]</sup>; 另一方面, MAHA 分子中聚羧酸盐的链状结构可吸附多个相同电荷的微晶, 它们之间的静电斥力可阻止微晶的相互碰撞, 使微晶呈分散状态, 进而将  $\text{CaCO}_3$  稳定在水溶液中, 从而避免了大晶体的形成; 同时, MAHA 分子中的羧酸基团在水中能够与钙离子形成稳定的可溶性螯合物, 将钙离子稳定在水中, 增大钙盐的溶解度, 从而抑制了  $\text{CaCO}_3$  垢的生成。由以上分析可得, MAHA 对  $\text{CaCO}_3$  垢的作用机理主要是晶格畸变作用、电荷分散作用和螯合增溶作用。

### 3 结语

以水为溶剂, 马来酸酐、丙烯酸、丙烯酸羟丙酯、2-丙烯酸酰胺基-2-甲基丙磺酸(质量比为 2:6:1:1)为原料、引发剂用量为单体质量的 2.4%, 反应时间为 4 h 时, 合成的 MAHA 对  $\text{BaSO}_4$  垢和  $\text{CaCO}_3$  垢均有良好的阻垢性能。MAHA 对  $\text{BaSO}_4$  垢的阻垢机理主要是晶格畸变、低剂量效应和电荷分散作用; 对  $\text{CaCO}_3$  垢的阻垢机理则主要是晶格畸变作用、电荷分散作用和螯合增溶作用。

### 参考文献

- [1] 盖军. 油田用水溶性聚合物防垢剂[J]. 工业水处理, 1996, 16(5): 7-10.
- [2] 郑承超, 李海风. 水为溶剂合成的马-丙共聚物的阻垢性能研究[J]. 工业水处理, 1994, 14(5): 17-19.
- [3] 刘祥, 于洪江. 新型高效  $\text{Ba}^{2+}$  稳定剂 LZG-I 的合成及性能评价[J]. 石油与天然气化工, 2003, 32(1): 46-47.
- [4] 梁海燕, 路嫫. 聚合物阻垢分散剂研究进展[J]. 化学工程师, 2002, 88(1): 40-41.
- [5] 尹宝霖, 秦增全. AA-AM-SAS 三元共聚物的合成及其阻垢性能[J]. 高分子材料科学与工程, 1995, 11(4): 57-60.
- [6] 刘丽慧, 赵景茂, 左禹, 等. 硫酸钡垢阻垢剂 AA-MA-HPA 共聚物的合成[J]. 精细化工, 2004, 21(1): 58-66.
- [7] 郑承超. 丙烯酸羟丙酯-马来酸酐-丙烯酸甲酯三元共聚物的合成及其阻垢性能研究[J]. 工业水处理, 1993, 13(2): 28-29.
- [8] 由庆, 赵福麟. 环境友好型阻垢剂聚环氧琥珀酸的研究进展[J]. 现代化工, 2007, 27(2): 88-91.
- [9] 白义珍. 阻垢剂在锅炉给水处理中的应用[J]. 工业水处理, 1993, 13(6): 24-26.
- [10] 郑邦乾, 朱清泉. 高分子阻垢剂及其阻垢机理[J]. 油田化学, 1984(2): 181-186. ■