

文章编号:1004-4736(2008)01-0010-03

多功能水处理剂的合成及性能研究

郑净植,张成高,陈涛,曾世强

(武汉工程大学化工与制药学院,绿色化工过程省部共建教育部重点实验室,
湖北省新型反应器与绿色化学工艺重点实验室,湖北 武汉 430074)

摘要:以水为溶剂,过硫酸铵为引发剂,丙烯酸(AA)、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)和次磷酸钠为原料,合成了一种含膦基、羧基和磺酸基的多功能水处理剂,以共聚物阻垢性能为评价指标,确定了最佳合成条件,AA:AMPS=3:1,(NH₄)₂S₂O₈:NaH₂PO₂:(AA+AMPS)=2.5:15:100(质量比),反应温度100℃,反应时间4h,当水样中阻垢剂质量浓度达到16mg/L时,阻碳酸钙、磷酸钙垢率分别达到92.4%和73.8%。

关键词:水处理剂;2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS);阻垢性能
中图分类号:O 632.5;TQ 317.9 文献标识码:A

0 引言

冷却水在循环使用过程中会出现结垢、腐蚀和微生物滋生等危害,而目前的水处理剂性能单一,不能完全满足对水处理的要求,研制性能优良的低磷、无磷环保型水处理剂已成为研究开发的热点^[1]。本文以水为溶剂,过硫酸铵为引发剂,丙烯酸(AA)、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)和次磷酸钠为原料,合成了一种含膦基、羧基和磺酸基的多功能水处理剂共聚物。该聚合物具有较高的钙容忍度,特别适用于高钙、高硬、高pH的苛刻型水质的处理;含磷量低,符合可持续发展和绿色环保的要求。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

丙烯酸(AA)、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS),次磷酸钠,过硫酸铵,碳酸钙,磷酸钙。以上均为市售分析纯试剂。

傅立叶变换红外光谱仪(FT-IR, EQUINOX55型,德国Bruker公司)

1.2 共聚物合成

在三口瓶中加入丙烯酸(AA)、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)和次磷酸钠,加热至所需温度,在搅拌下,开始滴加引发剂,控制滴加时间,滴加完毕后,继续保温反应一定时间,冷却至室温出料,得到无色透明粘状液体。转化率的测定采用碘量法,固含量的测定采用称重法;产品经提纯后进

行红外测试。

1.3 阻垢性能测试

通过静态阻垢测试法^[2]来评价共聚物对碳酸钙、磷酸钙垢的阻垢性能。

配制一定浓度磷酸钙、碳酸钙的水溶液,然后放入80±1℃的水浴锅中,恒温10h后取出,冷却至室温,过滤,滤液用EDTA滴定。阻垢率计算式如下:

$$\gamma = \frac{V_1 - V_2}{V_0 - V_2}$$

式中: γ 为阻碳酸钙垢率;阻磷酸钙垢率; V_0 为实验前一定体积溶液所消耗的EDTA体积(mL),即空白实验; V_1 为加阻垢剂加热10h后一定滤液消耗的EDTA体积(mL); V_2 为不加阻垢剂加热10h后一定滤液消耗的EDTA体积(mL)。

1.4 缓蚀性能测定

采用旋转挂片实验法进行缓蚀性能测定^[2]。

2 结果与讨论

2.1 最佳合成条件的选择

由于该共聚物结构和组成的复杂性和多样性,因此以主要阻垢性能如阻CaCO₃、Ca₃(PO₄)₂垢为考核指标来探索其最佳合成条件。根据化工部标准规定的性能评定实验条件^[2],Ca²⁺质量浓度为250mg/L、HCO₃⁻质量浓度为250mg/L(均以CaCO₃计),PO₄³⁻质量浓度为5mg/L,加入一定浓度(8mg/L,有效浓度)的共聚物,不调pH值,改变单体配比、引发剂用量、反应温度、反应时间,

以阻垢率为评价标准,得到最佳合成条件为 AA : Λ MPS=3 : 1, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$: NaH_2PO_2 : $(\Lambda\Lambda + \text{AMPS}) = 2.5 : 15 : 100$ (质量比), 反应温度 100°C , 反应时间 4 h. 此条件下, 阻垢率分别达到

91.9% 和 87.0%. 此时共聚物转化率 95.8%, 固含量 30.2%.

合成的产品经提纯^[4]后, 测得其 IR 谱图如图 1 所示.

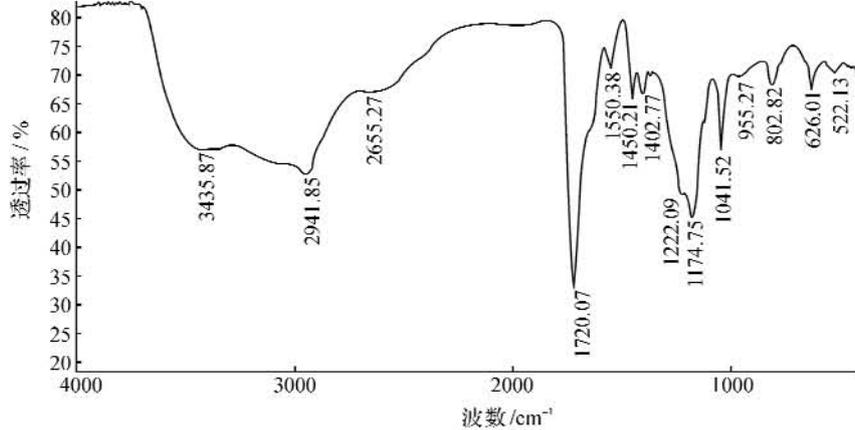


图 1 产品的红外光谱图

Fig. 1 FT-IR Spectra of the product

可以清晰的看到该聚合物具有如下特征: 波数为 $1\ 174\ \text{cm}^{-1}$ 时, 可观察到 $\text{P}=\text{O}$ 基伸缩振动, 波数为 $1\ 041\ \text{cm}^{-1}$ 时, 可观察到 $\text{P}-\text{O}-\text{II}$ 中 $\text{P}-\text{O}$ 基的伸缩振动, 波数为 $1\ 450\ \text{cm}^{-1}$ 时, 可观察到 $\text{P}-\text{CH}_2$ 中 $\text{C}-\text{H}$ 基伸缩振动, 波数为 $1\ 720\ \text{cm}^{-1}$ 时, 可观察到 $\text{C}=\text{C}$ 共轭的 $\text{C}=\text{O}$ 基伸缩振动, 波数为 $1\ 550\ \text{cm}^{-1}$ 时, 可观察到 $\text{N}-\text{II}$ 弯曲振动, 波数为 $1\ 402\ \text{cm}^{-1}$ 时, 可观察到 $\text{C}-\text{N}$ 伸缩振动, 波数为 $626\ \text{cm}^{-1}$ 时, 可观察到 $\text{S}-\text{O}$ 基伸缩振动, 波数为 $1\ 222\ \text{cm}^{-1}$ 时, 可观察到 $\text{S}=\text{O}$ 基伸缩振动. 这些特征吸收峰表明: AA、AMPS 在过硫酸铵的存在下, 与次磷酸钠反应合成了一种含有膦基、羧基、酰胺基及磺酸基的共调聚物. 共调聚物中羧酸官能团是阻碳酸钙垢、硫酸钙垢的主要官能团; 羟基、酰胺基、磺酸基等对磷酸钙垢有良好的抑制能力, 能有效的分散金属氧化物、稳定金属离子和有机膦; 无机单体次磷酸钠(在聚合反应中也起引发剂作用)的引入, 使得羧基与磷酸基结合在一个分子上, 因而具有较好的阻垢性能和一定的缓蚀性能.

2.2 阻垢剂用量对阻垢性能的影响

Ca^{2+} 浓度为 $250\ \text{mg/L}$ 、 HCO_3^- 浓度为 $250\ \text{mg/L}$ (均以 CaCO_3 计), PO_4^{3-} 质量浓度为 $5\ \text{mg/L}$, 改变共聚物用量, 得到共聚物用量对阻垢性能的影响如图 2 所示. 由图 2 可以看出, 阻垢率先随着共聚物用量的增大而增大, 当共聚物用量在水中的质量浓度达到 $16\ \text{mg/L}$, 阻碳酸钙垢率、阻磷酸钙垢率近乎稳定, 分别达到 92.4% 和 73.8%.

2.3 钙硬度对阻垢性能的影响

由图 3 可以看出, 阻碳酸钙垢率、阻磷酸钙垢

率都随水样中 Ca^{2+} 含量的增加而呈下降趋势, 但是即使在 Ca^{2+} 浓度为 $350\ \text{mg/L}$ 时, 其耐硬水的能力依然很强, 阻碳酸钙垢率达到 79.3%, 阻磷酸钙垢率达到 47.6%. 可见, 此共聚物完全可以用作高浓缩倍数的循环冷却水系统的阻垢剂.

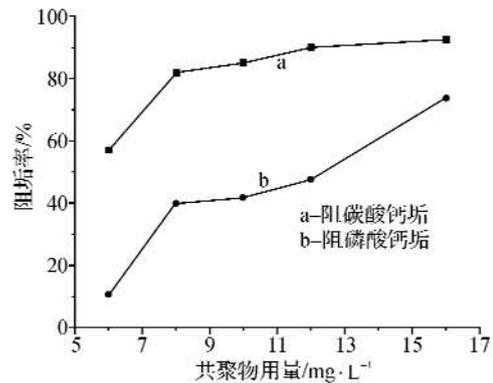


图 2 产品用量对阻垢效果的影响

Fig. 2 The effects of the amounts of water treatment reagent on the scale inhibition capacity

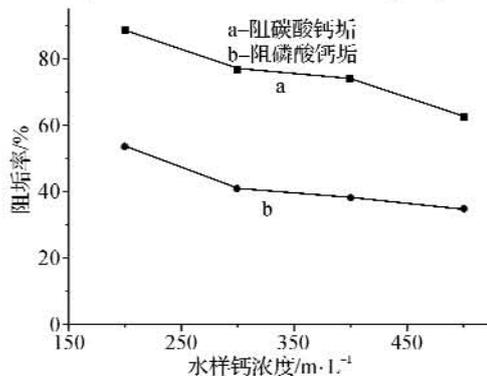


图 3 水样中钙硬度对阻垢效果的影响

Fig. 3 The effects of calcium hardness in water on the scale inhibition capacity

2.4 水样 pH 值对阻垢性能的影响

pH 值对阻垢效果的影响如图 4 所示,由图 4 可以看出,共聚物阻碳酸钙垢率随着水样 pH 值的增加而下降,而水样 pH 值对共聚物阻磷酸钙垢能力影响则不是很大。

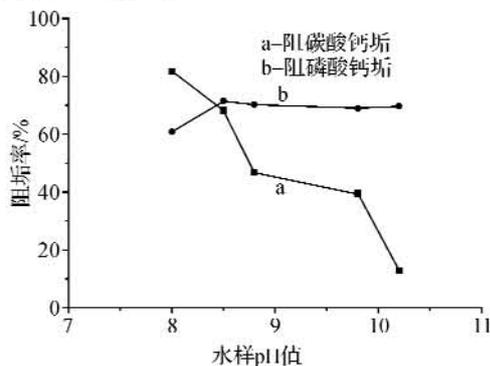


图4 水样 pH 对阻垢效果的影响

Fig. 4 The effects of pH in water on the scale inhibition capacity

3 结 语

a. AA : AMPS = 3 : 1, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$: NaH_2PO_2 : $(\text{AA} + \text{AMPS}) = 2.5 : 15 : 100$ (质量比),

反应温度 100°C , 反应时间 1 h, 此条件下合成的物质对阻碳酸钙垢、磷酸钙垢综合效果最佳。

b. 当阻垢剂用量达到 16 mg/L (有效浓度) 时, 阻碳酸钙、磷酸钙垢率达到 92.4% 和 73.8% 。

c. 水样的 pH 值对于阻碳酸钙垢率的影响较大, 而对阻磷酸钙垢率影响则不是很明显。

d. 产品阻垢效果虽然随着水样钙离子硬度的增加而有所下降, 但是当 Ca^{2+} 浓度为 350 mg/L 时, 阻碳酸钙垢率和阻磷酸钙垢率仍分别达到 79.3% 和 47.6% 。

参考文献:

- [1] 徐丽英. 低磷酸型缓蚀阻垢剂的研究[J]. 精细化工, 2000, 17(11): 647-648.
- [2] 唐受印, 戴友芝. 工业循环冷却水处理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 107~109.
- [3] 陆婉珍, 李本高, 李永存. 工业水处理技术(第四册)[M]. 北京: 中国石化出版社, 2000: 148~149.
- [4] 夏明珠, 雷武, 王风云. 环保型多功能水处理剂的合成[J]. 化工环保, 2001, 21(5): 297-299.

The synthesis of multifunctional water treatment reagent and its properties

ZHENG Jing-zhi, ZHANG Cheng-gao, CHEN Tao, ZENG Shi-qiang

(School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology;

Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, Hubei Key Lab of

Novel Reactor and Green Chemical Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: The multifunctional water treatment reagent is prepared from the monomers of acrylic acid (AA), 2 acrylamido 2 methyl propanesulfonic acid (AMPS) and sodium hypophosphite in water solvent, initiated by ammonium persulfate. It contains phosphonic acid, carboxylic acid and sulphonic acid groups. The optimal synthetic conditions are identified by the evaluation of scale inhibition capacity. The optional conditions are as follows: $m(\text{AA}) : m(\text{AMPS}) = 3 : 1$, $m(\text{NaH}_2\text{PO}_2) : m((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8) : m(\text{AA} + \text{AMPS}) = 15 : 2.5 : 100$, reaction temperature 100°C , reaction time 4 h. When the mass concentration of the product is 16 mg/L , the scale inhibition capacities of the product for CaCO_3 and $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ are 92.4% and 73.8% , respectively.

Key words: water treatment reagent; 2-acrylamido-2-methyl-propanesulfonic acid; scale inhibition capacity

本文编辑:陈晓苹