

文章编号: 1674-2869(2016)03-0231-05

含羧基和磺酸基共聚物阻垢剂的合成及阻垢性能

王 娅, 冯 露, 潘志权, 周 红*

武汉工程大学化学与环境工程学院, 湖北 武汉 430074

摘 要: 为了抑制在工业设备中的硫酸钙沉淀, 各类新型阻垢剂被投入生产使用. 以马来酸酐(MA)、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)为原料, 过二硫酸钾($K_2S_2O_8$)为引发剂合成二元共聚物马来酸酐-2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(PMA-PAMPS). 采用FT-IR、元素分析等技术对其结构进行了表征. 并分析测定了PMA-PAMPS在不同浓度、温度条件下的阻垢性能. 结果表明, 在恒温60℃下, 钙离子含量为1.510 g/L的液体中加入3 mg/L的阻垢剂, 其阻垢率达到92.09%, 且在60~80℃环境下也具备良好的阻垢性能. 硫酸钙晶体的电镜扫描结果表明PMA-PAMPS对硫酸钙有良好的阻垢效果.

关键词: 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸; 聚合物; 阻垢剂; 硫酸钙

中图分类号: TQ420

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.1674-2869.2016.03.005

Synthesis of Anhydride-2-Acrylamido-2-Methyl-Propane Sulfonic Acid Copolymers and Its Scale Inhibition Performances Toward Calcium Sulfate

WANG Ya, FENG Lu, PAN Zhiquan, ZHOU Hong*

School of Chemical and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China

Abstract: Some kinds of new scale inhibitors have been used in production for the inhibition of the precipitation of calcium sulfate in industrial equipment. The copolymer maleic anhydride-2-acrylamido-2-methyl-propane sulfonic acid (PMA-PAMPS) were synthesized by using maleic anhydride (MA) and 2-acrylamido-2-methyl-propane sulfonic acid (AMPS) as raw materials and potassium persulfate as initiator. The copolymer was characterized by FT-IR and elemental analysis, and the scale inhibition performance of it was analyzed at different concentrations and temperatures. The results show that the scale inhibition rate of PMA-PAMPS is 92.09% after 3 mg/L of the scale inhibitors was added into the solution with the mass concentration of calcium of 1.510 g/L at 60℃. The PMA-PAMPS has good scale inhibition performance even at 60℃-80℃. The scan electron microscope of the sample crystals also demonstrates that the polymer has higher scale inhibition efficiency.

Keywords: 2-acrylamide-2-methyl-propane sulfonic acid; polymer; scale inhibitors; calcium sulfate

1 引 言

在工业循环冷却系统以及其他工业管道中普遍存在结垢问题, 导致了生产效率降低和能量损耗等问题^[1-7], 阻垢剂在工业循环冷却水和油田采油过程中具有重要作用, 使用阻垢剂已经成为目

前控制结垢的最常用方法之一^[8]. 为了降低对环境的污染, 目前绿色无污染且高效的聚合物阻垢剂得到了广泛关注.

2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)是一种多功能性的水溶性单体, 极易于其他烯类单体共聚^[9], 并且在整个pH范围内其较强的增溶性能、稳

收稿日期: 2015-12-30

基金项目: 湖北省科技支撑计划项目(2015BCA245)

作者简介: 王 娅, 硕士研究生. E-mail: 821722413@qq.com

*通讯作者: 周 红, 博士, 教授, 博士研究生导师. E-mail: hzhouh@126.com

定溶液中的凝聚体和颗粒,对钙离子有很好的螯合性能^[10]. Tremel等以AMPS和丙烯酸为单体通过聚合反应得到了含羧基和磺酸基的共聚物,它对碳酸钙垢具有较好的阻垢性能^[10]. 聚马来酸酐由于其分子上带有大量的羧基,对水中的金属离子具有很强的螯合作用,提高了其阻垢性能^[11],据冯素敏等人报道,以马来酸酐(MA)为原料合成环氧琥珀酸,再以环氧琥珀酸、丙烯酸以及AMPS为原料合成三元共聚物阻垢剂,当加入量低于40 mg/L时,其阻垢效率低于80%^[12]. 本研究结合两者的优点,以过二硫酸钾为引发剂,合成了一种水溶性较好的新型共聚物阻垢剂聚马来酸酐-2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(PMA-PAMPS),并表现出了优异的阻垢效果.

2 实验部分

2.1 原料及仪器

原料:马来酸酐(MA)、2-丙烯酰胺基-2-甲基

丙磺酸(AMPS)、乙醇、过硫酸钾、氢氧化钠,均为分析纯.

仪器:集热式恒温加热磁力搅拌器、循环水式真空泵、电热恒温鼓风干燥箱、真空干燥箱、旋转蒸发器、FR-IR红外光谱仪(型号:1601,生产厂家:日本 Shimadzu)、元素分析仪(型号:vario EL cube,生产厂家:德国 Elementar).

2.2 PMA-PAMPS的合成

在三口烧瓶中加入50 mL去离子水、马来酸酐(MA)4.9 g(0.05 mol)及2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)8.288 8 g(0.04 mol),通入氩气,搅拌使其溶解,氩气通入半小时后氧气除尽,分次缓慢加入引发剂0.196 4 g(质量分数4%)K₂S₂O₈(为聚合反应最常用引发剂之一),加入完毕后,升温至85℃,恒温反应3 h. 反应结束后旋蒸除去去离子水,加入乙醇重结晶多次,最终得到白色颗粒物,真空干燥称重12.2 g,其合成路线见图1.

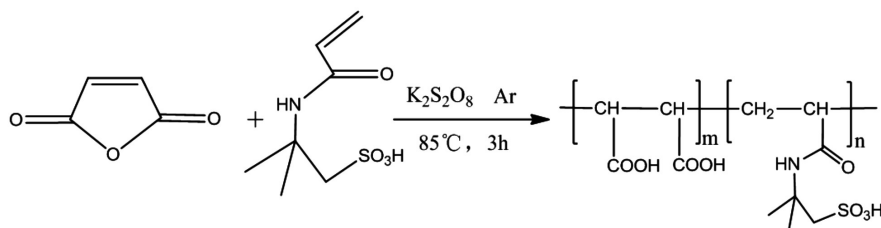


图1 PMA-PAMPS的合成路线
Fig.1 Synthesis route of PMA-PAMPS

在合成PMA-PAMPS的实验过程中,对反应物的摩尔比进行了控制和试验,当AMPS/MA摩尔比偏小时(物质的量比0.5:1)磺酸基因为接枝较少,合成产物溶解性有所降低;当AMPS/MA的比值过大时(物质的量比1:1),合成出来的聚合物粘稠,黏性大,不易流动,处理起来十分困难,因此合理降低比例,最终以合适比例(物质的量比0.8:1)进行实验得到最终产物.

2.3 硫酸钙阻垢性能的评定

阻垢剂对硫酸钙的阻垢性能的评定参照国标SY/T-5673《油田用防垢剂性能评定方法》,通过人工合成硫酸钙沉淀测定阻垢剂的阻垢性能,在去离子水中溶解一定量的氯化钠,硫酸钠,氯化钙,配制含Ca²⁺和SO₄²⁻的质量浓度分别为1.510 g/L和3.605 g/L的溶液. 含有不同量PMA-PAMPS的溶液的广口瓶分别在恒温水浴50, 60, 70, 80℃,保持10 h. 为了避免溶剂在水浴过程中损失,定量添加少量去离子水使水浴前后质量维持不变.

Ca²⁺浓度的测定参照国标GB-7476《水质钙的测定EDTA滴定法》进行. 阻垢性能由阻垢率表示,阻垢率越大表明阻垢性能越好,阻垢率E按下列公式计算:

$$E = \frac{M_2 - M_1}{M_0 - M_1} \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中:M₀—A溶液中测得的钙离子质量浓度的一半,mg/L;(A溶液为按国标所配制的Ca²⁺溶液)

M₁—未加阻垢剂混合溶液中钙离子质量浓度,mg/L;

M₂—加阻垢剂后混合溶液中钙离子质量浓度,mg/L.

3 结果与讨论

3.1 红外谱图分析

PMA-PAMPS的红外光谱如图2所示. 从图中可以看出,图中未出现—C=C—的伸缩振动吸收

峰,说明马来酸酐(MA)和2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)的自由基聚合完全. 曲线中的 $1\,639\text{ cm}^{-1}$ 归属于 $\text{C}=\text{ONHR}$ 的振动吸收峰. 其中 $1\,727\text{ cm}^{-1}$ 是羧基的强吸收峰, $1\,171\text{ cm}^{-1}$ 为 $\text{S}=\text{O}$ 的振动吸收峰, $1\,029\text{ cm}^{-1}$ 是 $\text{S}-\text{O}$ 的吸收峰,其中 516 cm^{-1} 是 $\text{C}-\text{S}$ 吸收峰^[13]. 上述归属峰证明所合成的产品为PMA-PAMPS.

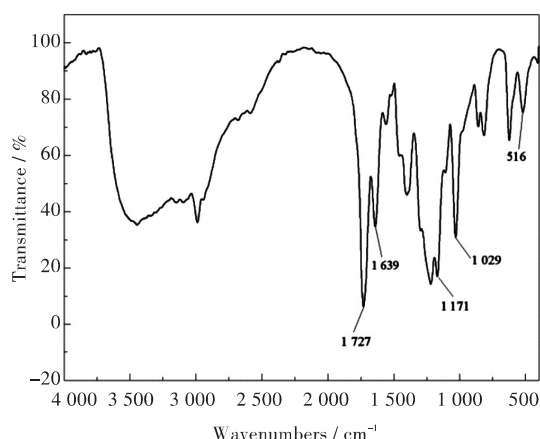


图2 PMA-PAMPS的红外谱图

Fig. 2 FT-IR spectrum of PMA-PAMPS

3.2 元素分析

PMA-PAMPS的元素测定结果见表1,由表1可知聚合物中元素的百分含量,按照上述的目标产物的结构式,(在假设纯物质的基础上)可以通过计算出其聚合物的聚合度 m/n 值有酰胺键和磺酸基团所需的N元素和S元素,且含量与产物分子式相对应,按相对原子含量方法计算得到聚合物聚合度 m/n 值介于0.858~1.663之间.

表1 PMA-PAMPS的元素质量分数				
Tab. 1 Element content of PMA-PAMPS				%
name	C	H	S	N
PMA-PAMPS	37.36	5.865	9.550	4.44

3.3 PMA-PAMPS质量浓度对硫酸钙阻垢性能的影响

按硫酸钙性能评价测定方法(1.3)对不同浓度的PMA-PAMPS进行了硫酸钙阻垢性能的测定,含有不同浓度PMA-PAMPS的广口瓶在恒温 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的水浴条件下对其进行阻垢性能的测定,其结果如图3所示.从图3可以看出,PMA-PAMPS的质量浓度对硫酸钙的阻垢性能有较大的影响.随着阻垢剂质量浓度的增加,其阻垢率也在升高,质量浓度为 3 mg/L 时其阻垢率达到最大,为 92.09% .而质量浓度高于 3 mg/L 后则表现出下降的趋势,体现了阻垢剂的阈值效应^[1].

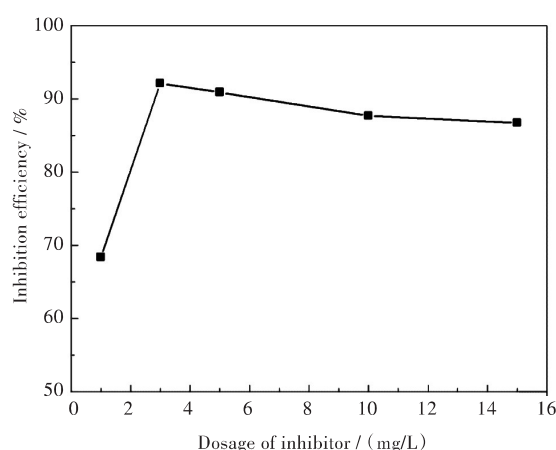


图3 PMA-PAMPS质量浓度对硫酸钙阻垢性能的影响

Fig. 3 Effect of mass concentrations of PMA-PAMPS on scale inhibition of calcium sulfate

3.4 温度对其阻垢性能的影响

对同等浓度、不同温度下的PMA-PAMPS对硫酸钙的最佳阻垢效率进行了比较,结果见图4.由图4可知,在 $50\sim 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度范围内,其阻垢效率先升高后下降. $50\sim 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 内,温度升高有利于PMA-PAMPS对钙离子的络合,促进其对硫酸钙微晶的吸附作用,使阻垢率增加,当温度为 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时阻垢率达 92.09% ,当温度大于 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,硫酸钙微晶生成速度加快,导致阻垢率下降^[14].

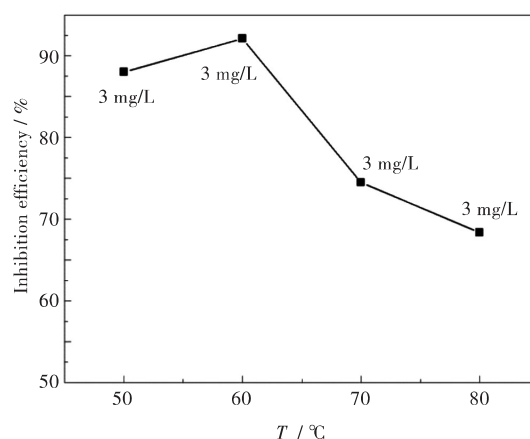


图4 温度对硫酸钙阻垢性能的影响

Fig. 4 Effect of temperatures on scale inhibition of calcium sulfate

3.5 不同温度下阻垢剂浓度对其阻垢性能的影响

对不同温度下阻垢剂浓度对阻垢性能的影响进行了研究,其结果见图5.由图5可知,当温度升高时,阻垢率达到峰值的浓度也相应增加. $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时最佳阻垢剂质量浓度为 5 mg/L ,阻垢率为 88.2% . $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时最佳阻垢剂浓度为 10 mg/L ,阻垢率达到了 85.96% .随着实验温度的升高,最佳阻垢率也略有下降,达到最佳阻垢率的阻垢剂添加浓度也相应

增加,说明温度的升高对阻垢剂的阻垢效果略有影响,但并不妨碍此阻垢剂的良好阻垢效果.

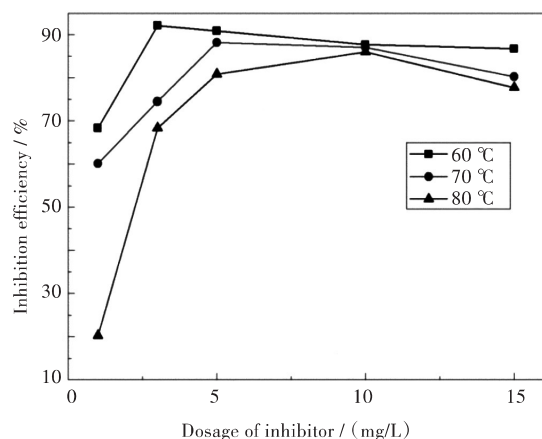


图5 不同温度下质量浓度对硫酸钙阻垢性能的影响

Fig. 5 Effect of mass concentrations on scale inhibition of calcium sulfate at different temperatures

3.6 SEM电镜扫描分析

图6为按2.3方法测定阻垢性能后残留在广口瓶内的固体样品的SEM图.从图6中可以看出,PMA-PAMPS的加入对硫酸钙晶体有显著的影响.没有加入PMA-PAMPS时,硫酸钙是表面光滑的柱状体,如图6(a)所示;而加入PMA-PAMPS后,硫酸钙表面变得凹凸不平,如图6(b)所示.说明PMA-PAMPS对硫酸钙晶体有侵蚀作用.

4 结 语

本研究采用自由基聚合反应以过二硫酸钾为引发剂一步合成了共聚物阻垢剂PMA-PAMPS,对其做了相关表征,并测定其对硫酸钙的阻垢性能,结果表明:1)在60 °C时,当加入3 mg/L阻垢剂时阻垢率达到92.09%;2)当温度范围在50~60 °C时,阻垢率随温度增加而增加,温度高于60 °C,在60~80 °C范围内,则呈现降低的趋势,但依然具有良好的阻垢效果;3)温度升高达到最佳阻垢率所添加的阻垢剂要相应增加.该阻垢剂合成方法简单,阻垢效率优异,具有潜在的工业应用价值.

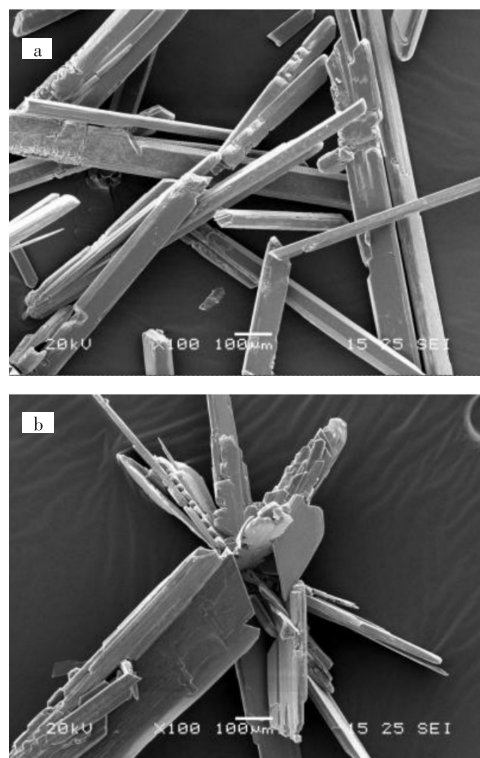


图6 硫酸钙电镜扫描

Fig. 6 SEM images of CaSO_4 crystal without and with PMA-PAMPS
(a) Without PMA-PAMPS; (b) With PMA-PAMPS

参考文献:

- [1] FU C E, ZHOU Y M, LIU G Q, et al. Inhibition of $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, CaCO_3 and CaSO_4 precipitation for industrial recycling water[J]. Industrial and engineering chemistry research, 2011, 50 (18): 10393–10399.
- [2] OUYANG X P, QIU X Q, LOU H M, et al. Corrosion and scale inhibition properties of sodium lignosulfonate and its potential application in recirculating cooling water system[J]. Industrial and engineering chemistry research, 2006, 45(16): 5716–5721.
- [3] JENNINGS D W, BREITIGAM J. Paraffin inhibitor formulations for different application environments: from heated injection in the desert to extreme cold arctic temperatures[J]. Energy fuels, 2010, 24: 2337–2349.
- [4] ZHELUDKEVICH M L, SHCHUKIN D G, YASAKAU K A, et al. Anticorrosion coatings with self-healing ef-

- fect based on nanocontainers impregnated with corrosion inhibitor[J]. Chemistry of materials, 2007, 19(3): 402-411.
- [5] KAVITSKAYA A, SKILSKAYA M, KUCHERUK D, et al. Inhibition of calcium sulfate scale formation during pulsation dead-end ultra filtration[J]. Industrial and engineering chemistry research, 2007, 46(8): 2243-2248.
- [6] PRISCIANDARO M, OLIVIERI E, LANCIA A, et al. Gypsum scale control by nitrilotrimethylenephosphonic acid[J]. Industrial and engineering chemistry research, 2009, 48(24): 10877-10883.
- [7] PRISCIANDARO M, LANCIA A, MUSMARRA D. The retarding effect of citric acid on calcium sulfate nucleation kinetics[J]. Industrial and engineering chemistry research, 2003, 42(25): 6647-6652.
- [8] 孙咏红,周晓慧,马磊,等. 绿色阻垢剂聚环氧琥珀酸钠的合成[J]. 大连铁道学院学报, 2004, 25(1): 93-95.
- SUN Y H, ZHOU X H, MA L, et al. Synthesis of polyepoxysuccinate as green scale inhibitor[J]. Journal of Dalian railway institute, 2004, 25(1): 93-95.
- [9] 王中华. 近期国内 AMPS 聚合物研究进展[J]. 精细与化学专用品, 2011, 19(8): 42-47.
- WANG Z H. The recent advances in study of AMPS polymer in China[J]. Fine and specialty chemicals, 2011, 19(8): 42-47.
- [10] MICHAEL D, MATTHIAS B, TIMO S, et al. PAA-PAMPS copolymers as an efficient tool to control CaCO_3 scale formation[J]. Langmuir, 2013, 29(9): 3080-3088.
- [11] 常青,李效红. 聚马来酸酐-丙烯酰胺-丙烯酸甲酯阻垢剂开发研究[J]. 兰州铁道学院学报(自然科学版), 2003, 22(3): 21-27.
- CHANG Q, LI X H. Development of copolymaleic anhydride-acrylamide-methyl acrylate scale inhibitor and study on its efficiency and mechanism of scale inhibit[J]. Journal of Lanzhou railway university(natural sciences), 2003, 22(3): 21-27.
- [12] 冯素敏,师艳雪,秦宗仁,等. 新型绿色阻垢剂 ESA/AA/AMPS 的合成及性能研究[J]. 河北科技大学学报, 2012, 33(4): 305-308, 318.
- FENG S M, SHI Y X, QIN Z R, et al. Synthesis and performance of a new type of green scale inhibitor ESA/AA/AMPS copolymer[J]. Journal of Hebei university of science and technology, 2012, 33(4): 305-308, 318.
- [13] 陈馥,杨晓春,刘福梅,等. AM/AMPS/AA 三元共聚物压裂液稠化剂的合成[J]. 钻井液与完井液, 2010, 27(4): 71-73.
- CHEN F, YANG X C, LIU F M, et al. Synthesis of AM/AMPS/AA terpolymer as thickener in fracturing fluids[J]. Drilling fluid and completion fluid, 2010, 27(4): 71-73.
- [14] 李丹丹,周杰,范伟欣,等. 羧甲基改性菊糖阻垢效果研究[J]. 安徽农业科学, 2012, 40(32): 15567-15568, 15584.
- LI D D, ZHOU J, FAN W X, et al. Effect of inulin on the quality of Chinese steamed bread[J]. Journal of Anhui agricultural sciences, 2012, 40(32): 15567-15568, 15584.

本文编辑:张 瑞