

Synthesis and Properties of a Polyether-Based Scale Inhibitors

Qiaoling Zhang^{1,2*}, Changbing Qiao^{1,2}, Xiaolong Zhang², Yan Zhang², Yujiao Zhang², Dong Fu¹, Lvshan Zhou¹, Wan Gou¹, Chuan Lai¹

¹Eastern Sichuan Sub-Center of National Engineering Research Center for Municipal Wastewater Treatment and Reuse, Sichuan University of Arts and Science, Dazhou Sichuan

²Sichuan Yuge Qintian Environmental Protection Technology Co., Ltd., Dazhou Sichuan

Email: *739931717@qq.com

Received: Feb. 4th, 2020; accepted: Feb. 18th, 2020; published: Feb. 25th, 2020

Abstract

In this experiment, fatty alcohol polyoxyethylene ether (AEO-7), maleic anhydride (MA), and sodium hydroxide were used as precursor materials, and potassium persulfate was used as an initiator to synthesize a new type of polyether scale inhibitor (PMAEO). The effects of the amount of scale inhibitors, the concentration of calcium ions in the solution, and the pH value on the performance of calcium carbonate scale inhibition were studied by a static test. The results show that when the amount of scale inhibitor is 2 mg/L, the PMAEO inhibition efficiency of calcium carbonate can reach 98%; as the addition amount is constant, the scale inhibition rate gradually decreases with the calcium ion concentration increasing; the performance of PMAEO inhibiting calcium carbonate scale decreased significantly with pH increasing; compared with the commercially available scale inhibitor hydrolyzed polymaleic anhydride (HPMA), the scale inhibition efficiency perform well.

Keywords

PMAEO, Scale Inhibitor, Scale Inhibition Performance, Scale Inhibition Rate

一种聚醚类阻垢剂的合成与性能研究

张巧玲^{1,2*}, 乔昌兵^{1,2}, 章小龙², 张艳², 张裕蛟², 符东¹, 周绿山¹, 苟万¹, 赖川¹

¹四川文理学院, 国家城市污水处理及资源化工程技术研究中心川东分中心, 四川 达州

²四川雨阁秦天环保科技有限公司, 四川 达州

Email: *739931717@qq.com

收稿日期: 2020年2月4日; 录用日期: 2020年2月18日; 发布日期: 2020年2月25日

*通讯作者。

文章引用: 张巧玲, 乔昌兵, 章小龙, 张艳, 张裕蛟, 符东, 周绿山, 苟万, 赖川. 一种聚醚类阻垢剂的合成与性能研究[J]. 化学工程与技术, 2020, 10(2): 65-72. DOI: 10.12677/hjct.2020.102010

摘要

实验以脂肪醇聚氧乙烯醚(AEO-7), 马来酸酐(MA), 氢氧化钠为原料, 用过硫酸钾作引发剂, 合成了一种新型聚醚类阻垢剂(PMAEO)。通过静态实验研究了阻垢剂用量、溶液钙离子浓度、pH值等对PMAEO阻碳酸钙垢性能的影响, 结果表明: 当阻垢剂用量为2 mg/L时, PMAEO阻碳酸钙效率可达98%; 当添加量恒定时, 随着钙离子浓度的增加, 阻垢率逐渐下降; PMAEO阻碳酸钙垢的性能随pH值的增大而显著降低; 与市售的阻垢剂水解聚马来酸酐(HPMA)相比, 阻垢性能良好。

关键词

PMAEO, 阻垢剂, 阻垢性能, 阻垢率

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

聚醚类阻垢剂是通过分子中的醚键(-C-O-C-)与水中的氢原子结合形成氢键, 增强阻垢剂分子的水溶性, 进而大幅提高其对污垢的抑制作用[1]。聚醚阻垢剂毒性较小, 能够分散溶液中的离子, 并起到乳化和增溶的作用, 常用作表面活性剂、分散稳定剂等。孙绪兵等人在水溶液中用丙烯酸和聚乙二醇单甲醚酸酯合成了两种聚合度不同的聚醚共聚物[2], 其相对分子量分别为 400 和 1000 g/mol, 并通过实验发现这类阻垢剂具有良好的阻磷酸钙性能, 而且对 Ca^{2+} 的容忍度高, 侧链上醚键的聚合度与该阻垢剂阻磷酸钙的性能基本无关。姚清照课题组研究了一系列新型聚醚阻垢剂[3] [4] [5], 这类阻垢剂含有羧基和乙氧基两种亲水性官能团, 对碳酸钙和硫酸钙垢抑制效果良好, 对 A3 碳钢也具有良好的缓蚀性, 且配伍性强。羧基是目前阻垢剂中普遍应用的绿色环保官能团, 它的抑制作用与阻垢剂分子的结构、分子量的大小以及官能团的数目等因素有关。此外, 还受循环水水质、温度、压力及 pH 值等条件的影响[6] [7]。本课题组以马来酸酐和脂肪醇聚氧乙烯醚为原料合成一种新型的聚醚类阻垢剂, 并研究阻垢剂添加量、钙离子浓度和 pH 等条件对 CaCO_3 污垢的影响, 为羧酸类阻垢剂的应用提供一定的理论指导[8]。

2. 实验部分

2.1. 实验试剂和仪器

试剂: 脂肪醇聚氧乙烯醚(AEO-7)、顺丁烯二酸酐、氢氧化钠、过硫酸钾、酚酞、氯化钙、碳酸氢钠、乙二醇四乙酸二钠、无水硫酸钠、缓冲溶液、钙羧酸指示剂, 试剂均为分析纯。

仪器: 三口烧瓶、分析天平、数显恒温水浴锅、定时搅拌器、傅里叶红外光谱仪、干燥器。

2.2. 实验合成过程

2.2.1. 聚醚大单体的制备

向装有搅拌器和温度计的圆底烧瓶中加入 24.7 g AEO-7 (0.05 mol)和 5.39 g 马来酸酐, 加热至 $65^{\circ}\text{C}\sim 70^{\circ}\text{C}$ 进行酯化反应, 每隔 30 min 测量产物酸值, 待酸值基本保持不变时停止反应, 然后向其中快速加入 85 mL

2.4% NaOH 水溶液, 将酯化产物皂化成固含量为 25% 的水溶液, 得到黄色透亮的聚醚大单体脂肪醇聚氧乙烯醚马来酸单酯备用。反应方程式及产物结构如图 1 所示:

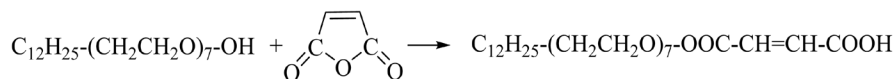


Figure 1. Schematic diagram of polyether macromonomer

图 1. 聚醚大单体结构示意图

2.2.2. 聚醚阻垢剂的制备

向装有磁子、温度计和恒压滴液漏斗的三口烧瓶中加入 9.8 g 马来酸酐, 然后加入 40 mL 20% NaOH 水溶液使其形成固含量为 25% 的溶液, 升温至 $85^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 后将 3.14 g 25% 过硫酸钾引发剂水溶液和 57.4 g 聚醚大单体匀速滴入反应器, 1 h 内滴完, 并在 85°C 下恒温反应 5 h, 即得聚醚阻垢剂 PMAEO, 其反应方程式及产物结构如图 2 所示:

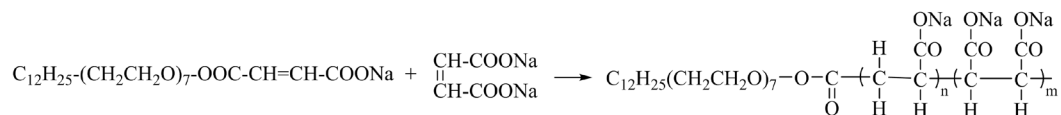
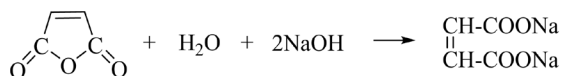


Figure 2. Schematic diagram of PMAEO polyether scale inhibitor

图 2. PMAEO 聚醚阻垢剂结构示意图

2.3. 阻碳酸钙性能评定

实验严格按照碳酸钙静态阻垢性能国家标准评定方法(GB/T 16632-2008)进行[9], 具体过程和步骤如下: 配制实验用的 CaCl_2 , NaHCO_3 标准溶液, pH 缓冲溶液, EDTA 标准液, 用移液管移取定量上述标准溶液, 控制钙离子浓度为 250 mg/L, 碳酸氢根离子浓度为 732 mg/L, pH = 7, 向其中加入不同浓度的 PMAEO 阻垢剂, 制备实验水样, 然后放入 80°C 恒温水浴中, 反应 10 h 后取出, 自然冷却后过滤, 用 EDTA 滴定滤液中 Ca^{2+} 的浓度[10]。阻垢效率 η 的计算公式如下[9]:

$$\eta = \frac{V_2 - V_1}{V_0 - V_1} \times 100\% \quad (1)$$

其中, V_0 为不加入阻垢剂时反应前所需的 EDTA 量(mL); V_1 为不加入阻垢剂时反应后所需的 EDTA 量(mL); V_2 为加入阻垢剂时反应后所需的 EDTA 量(mL)。

影响阻垢效率检测结果的主要因素有溶液配制过程、实验水样制备过程、钙离子浓度滴定过程三方面带来的误差, 实验采取平行实验多次测定并求取算术平均值作为测定结果。且平行测定结果的绝对差值不大于 $\pm 2\%$ 。

3. 结果与讨论

经乌氏粘度计测量, 目标产物 PMAEO 的粘均分子量大约在 870 g/mol, 理论值为 894 g/mol, 相对误差为 $\pm 2.68\%$ 。

图3为聚醚阻垢剂PMAEO的红外吸收光谱图,谱图中 3180 cm^{-1} 、 3329 cm^{-1} 、 3464 cm^{-1} 处为羧酸官能团的特征峰, 2910 cm^{-1} 和 2860 cm^{-1} 处为饱和脂肪烃的C-H伸缩振动峰,在 1400 cm^{-1} , 1300 cm^{-1} 处为C-H键的弯曲振动峰, C=O伸缩振动峰出现在 1700 cm^{-1} 处, C=C伸缩振动峰出现在 1580 cm^{-1} 附近, 1130 cm^{-1} 附近为C-O-C官能团的不对称伸缩振动峰, 900 cm^{-1} 至 850 cm^{-1} 是乙氧基的特征峰,这表明分子式中含有乙氧基,综合粘度测定和红外吸收光谱图可以推测,目标产物为PMAEO。

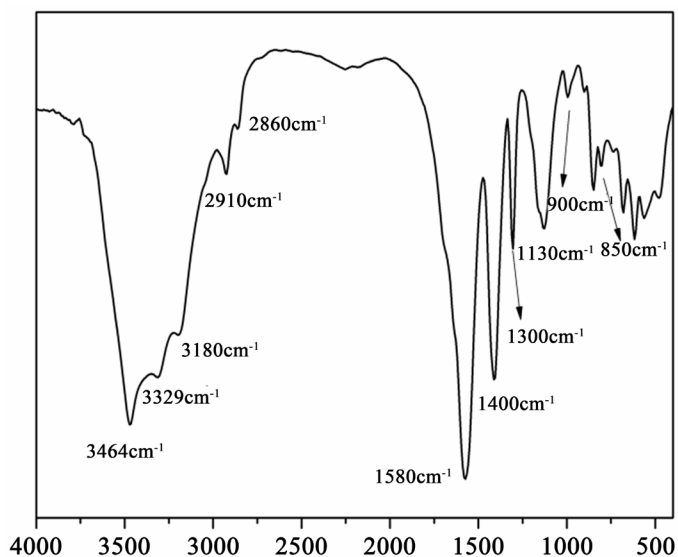


Figure 3. Infrared spectrum of PMAEO

图3. PMAEO 红外光谱图

3.1. 不同阻垢剂添加量对阻碳酸钙性能的影响

采用静态实验法测定 PMAEO 添加量分别为 1 mg/L 、 2 mg/L 、 3 mg/L 、 5 mg/L 、 8 mg/L 、 12 mg/L 时对碳酸钙的抑制效果,实验结果如图4所示:

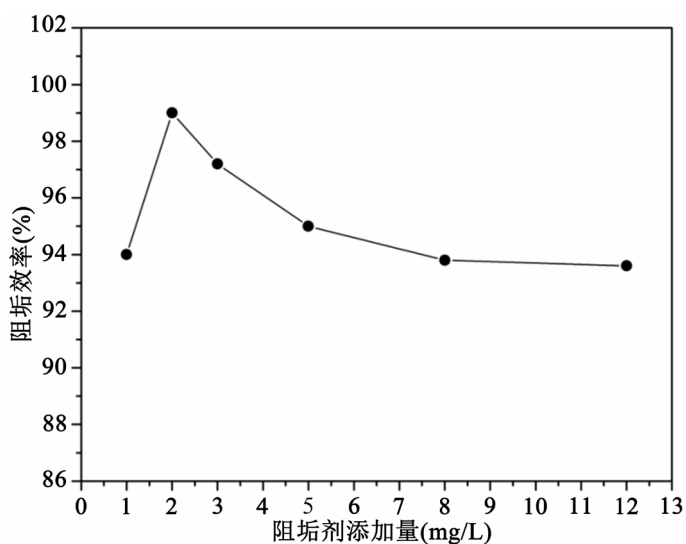


Figure 4. Effects of PMAEO additions on the performance of calcium carbonate

图4. PMAEO 添加量对阻碳酸钙性能的影响

由图 4 可以看出, 随着 PMAEO 用量的增加, 阻垢率先呈现上升趋势然后逐渐下降并趋于稳定, 当添加量为 2 mg/L 时阻碳酸钙效率最佳; 有研究表明, 聚醚阻垢剂分子中含有 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ (EO 基团) 和大量的羧酸基团, $-\text{COOH}$ 能够吸附在碳酸钙晶核的活性生长点上, 从而有效抑制晶格沿特定方向生长, 达到阻垢的目的[11]; 然而大量 $-\text{COOH}$ 基团的存在会使得 PMAEO 与 Ca^{2+} 形成不溶于水的胶束从而导致阻垢性下降[12]; 而 EO 基团的存在能够通过氢键的作用提高 PMAEO 在水中的溶解度, 且 EO 基团具有较好的静电作用[13], 使得 PMAEO 可以表现出良好的分散稳定性能, 从而表现出良好的阻碳酸钙效果。

3.2. 钙离子浓度对 PMAEO 阻 CaCO_3 垢性能的影响

依照碳酸钙静态阻垢性能国家标准评定方法(GB/T 16632-2008), 保持阻垢剂有效添加量为 10 mg/L, 其它实验条件不变的情况下。测定溶液中 Ca^{2+} 浓度分别为 250 mg/L、500 mg/L、750 mg/L、1000 mg/L 和 1250 mg/L 时对 PMAEO 阻碳酸钙的性能影响, 实验结果如图 5 所示:

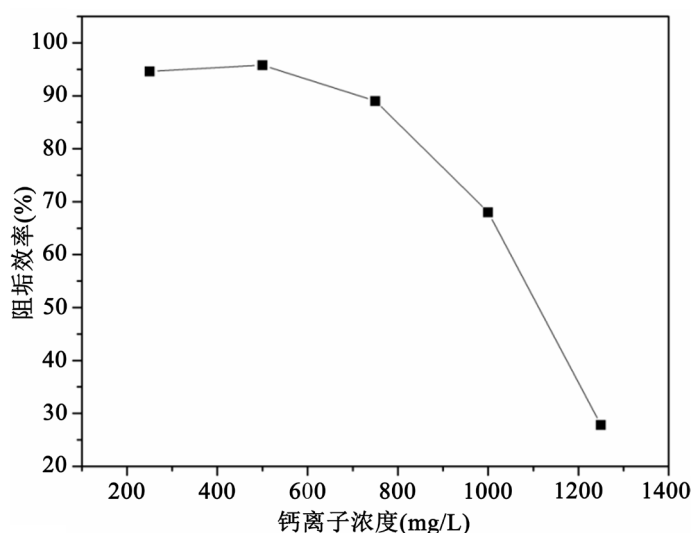


Figure 5. Effect of calcium ion concentration on calcium carbonate scale resistance
图 5. 钙离子浓度对阻碳酸钙垢性能的影响

由图 5 可见, 随着钙离子浓度的增加, PMAEO 阻 CaCO_3 垢效率逐渐下降, 从碳酸钙污垢形成的反应式($\text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{CaCO}_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$)分析, 增加钙离子浓度, 促进反应向右移动, 从而促进碳酸钙沉淀的生成。在 Ca^{2+} 浓度低于 750 mg/L 时, PMAEO 阻碳酸钙效率高于 80%, 当 Ca^{2+} 浓度高于 750 mg/L 时, PMAEO 的阻垢效率迅速下降, 显然, PMAEO 对 Ca^{2+} 的耐受性不高, 不适用于钙离子浓度高于 750 mg/L 的循环水系统。

3.3. 不同 pH 值对 PMAEO 阻 CaCO_3 垢性能的影响

为了进一步考察 pH 对 PMAEO 阻碳酸钙性能的影响, 保持阻垢剂有效添加量为 2 mg/L, 其它实验条件不变的情况下, 通过改变 pH 值分别为 7.4、8.0、8.4、8.7、9.0 进行阻碳酸钙实验, 结果如图 6 所示。

从图 6 可以看出, 随着溶液 pH 值增加, PMAEO 阻 CaCO_3 阻垢效率呈下降趋势, 当 pH 值小于 8.4 时, 阻垢效率下降缓慢, 当 pH 值为 9 时阻垢率为 65%, pH 对阻垢性能的影响是由于污垢晶体表面电荷的变化引起的。Greenlee 等人发现, 当 pH 值从 8 升高到 11 时, 碳酸钙沉淀增加, 溶液中钙离子量减少[14], Wolthers 等人的研究表明方解石微晶表面的电荷会随着 pH 的升高而急剧变化[15], 当碳酸钙微晶

表面的电荷降低时，微晶颗粒间的排斥作用减弱，这将导致分散的颗粒聚集发生沉降，阻垢性能降低，因此，PMAEO 不适用于在 pH 较高的环境中使用。

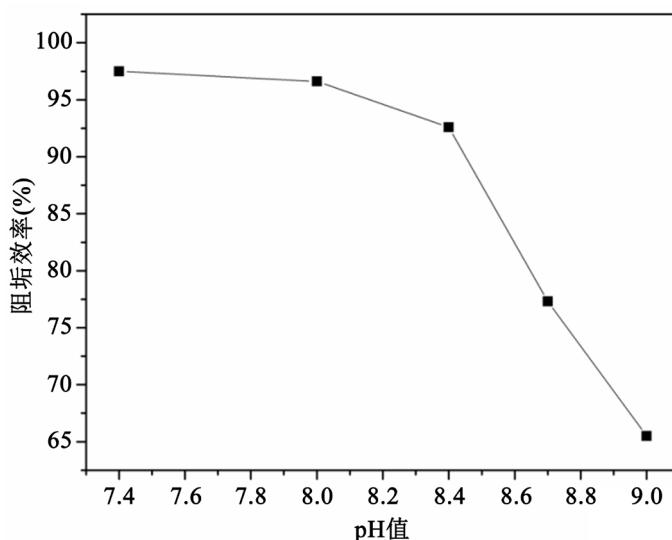


Figure 6. Effect of pH on calcium carbonate scale resistance
图 6. pH 值对阻碳酸钙垢性能的影响

3.4. 与市售阻垢剂 HPMA 阻碳酸钙性能比较

实验选取市售阻垢剂水解聚马来酸酐(HPMA)与 PMAEO 在相同实验条件下进行阻碳酸钙比较，实验结果如图 7 所示。

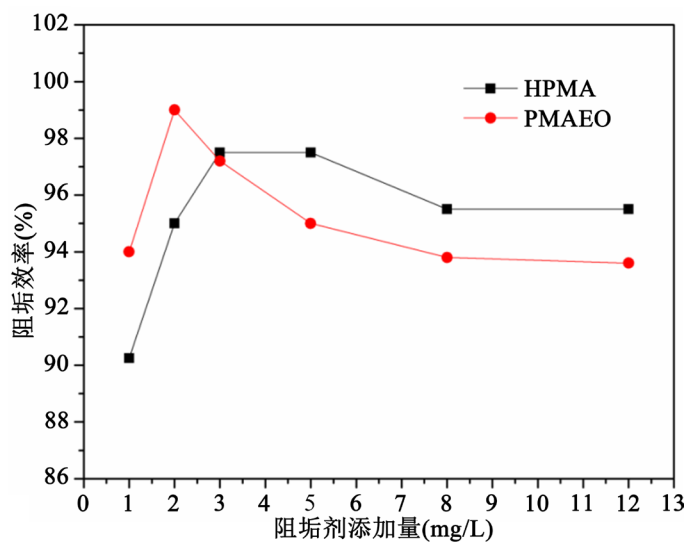


Figure 7. Performance comparison of PMAEO and HPMA against calcium carbonate scale
图 7. PMAEO 与 HPMA 阻碳酸钙垢性能比较

结果表明，随着 PMAEO 与 HPMA 添加量的增加，二者阻垢效率均先增加后有所降低，当阻垢剂用量小于 3 mg/L 时，PMAEO 的阻碳酸钙效果优于 HPMA，而当用量高于 3 mg/L 时，PMAEO 阻垢率较低。这是由于 PMAEO 分子中同时含有乙氧基和羧基，少量的投加量即可起到相应的阻垢作用，而随着阻垢

剂浓度的升高,阻垢剂分子中的-COOH 吸附在碳酸钙晶核表面,而一部分的疏水性烷基和酯基会与晶体表面的 Ca^{2+} 络合,从而与碳酸钙形成共沉淀,导致阻垢率稍有下降[16]。

4. 结论

通过以上的实验,主要得出以下结论:

- 1) 按照碳酸钙静态阻垢性能国家标准评定方法(GB/T 16632-2008)发现,当阻垢剂有效添加量为 2 mg/L 时, PMAEO 阻碳酸钙性能最佳,阻垢效率为 98%。
- 2) 随着 Ca^{2+} 浓度的增加, PMAEO 的阻垢效率呈下降趋势,当 Ca^{2+} 浓度低于 750 mg/L 时, PMAEO 阻碳酸钙效率高于 80%,当 Ca^{2+} 浓度高于 750 mg/L 时, PMAEO 的阻垢效率迅速下降。
- 3) PMAEO 的阻垢性能受 pH 值影响很大, pH 值越大,阻垢性能越差。
- 4) 与市售阻垢剂 HPMA 相比,当阻垢剂用量较小时 PMAEO 在阻碳酸钙性能方面优势明显。

基金项目

由达州市科技计划项目(19ZDYF0021, 19YYJC0013); 四川文理学院项目(项目编号: 2019PT007Y, 2018SCL001Z, 2018KC005Z); 提供资助。

参考文献

- [1] 薛小旭, 李娜, 陆祎品, 等. 无磷聚醚阻垢剂的合成及其对硫酸钙阻垢性能的研究[J]. 工业安全与环保, 2012, 38(7): 12-14.
- [2] 孙绪兵, 罗玉梅, 梁斌. 聚醚型阻垢剂对磷酸钙垢阻垢性能的研究[J]. 工业水处理, 2008, 28(4): 16-18.
- [3] 刘亚辉. 马来酸酐聚乙二醇双酯丙烯酸水处理剂的制备及性能研究[D]: [硕士学位论文]. 南京: 东南大学, 2014.
- [4] 陈依漪. AA-APEm- H_3PO_3 聚醚阻垢缓蚀剂的合成及性能研究[D]: [硕士学位论文]. 南京: 东南大学, 2015.
- [5] 卜芸芸. 聚醚类无磷共聚阻垢剂 AA/APEY/AMPS 的合成及其性能研究[D]: [硕士学位论文]. 南京: 东南大学, 2015.
- [6] 何爱江. 阻垢剂性能及机理研究[D]: [硕士学位论文]. 成都: 四川大学, 2006.
- [7] 林宁宁. 衣康酸-苯乙烯磺酸钠-马来酸酐共聚物的合成及其性能研究[D]: [硕士学位论文]. 青岛: 青岛科技大学, 2009.
- [8] Wang, L.C., Zhang, Q.L., Wang, L., Wang, L.B., Wang, X.J., Ju, X.S., Cui, K. and Zhu, C.G. (2017) The Performance of a Polymaleic-Based Polymeric Scale Inhibitor on CaCO_3 Inhibition under Different Water Quality Variables. *Desalination and Water Treatment*, **85**, 36-45. <https://doi.org/10.5004/dwt.2017.21280>
- [9] 国家标准编写委员会. GB/T16632-2008 水处理剂阻垢性能的测定-碳酸钙沉积法[S]. 北京: 国家标准出版社, 2008.
- [10] 张巧玲. PMA-AEO-3 聚合物阻垢剂的合成与性能研究[D]: [硕士学位论文]. 兰州: 兰州交通大学, 2018.
- [11] Rachid, T., Nadia, D., Mohamed, E.T., Abdel, H.R. and Rida, A.B. (2014) Study of the Mechanism Action of Sodium Gluconate Used for the Protection of Scale and Corrosion in Cooling Water System. *Journal of Saudi Chemical Society*, **18**, 873-881. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2011.10.020>
- [12] 杜琨, 周钰明, 王莹莹. 烯丙氧基聚乙氧基醚阻垢剂的合成与性能[J]. 化工学报, 2008, 59(1): 249-255.
- [13] 崔凯. 烷基环羧酸盐的合成及羧酸官能团静态阻垢性能的研究[D]: [硕士学位论文]. 兰州: 兰州交通大学, 2016.
- [14] Greenlee, L.F., Testa, F., Lawler, D.F., Freeman, B.D. and Moulin, P. (2010) The Effect of Antiscalant Addition on Calcium Carbonate Precipitation for a Simplified Synthetic Brackish Water Reverse Osmosis Concentrate. *Water Research*, **44**, 2957-2969. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.02.024>
- [15] Wolthers, M., Charlet, L. and Van Cappellen, P. (2008) The Surface Chemistry of Divalent Metal Carbonate Minerals: A Critical Assessment of Surface Charge and Potential Data Using the Charge Distribution Multi-Site Ion Complexation Model. *American Journal of Science*, **308**, 905-941. <https://doi.org/10.2475/08.2008.02>

- [16] Yan, F., Zhang, F.F., Bhandari, N., Wang, L., Dai, Z.Y., Zhang, Z., Liu, Y., Ruan, G.D., Kan, A. and Tomson, M. (2015) Adsorption and Precipitation of Scale Inhibitors on Shale Formations. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **13**, 32-40. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2015.11.001>