

新型反渗透阻垢剂的合成及阻垢性能研究

齐惜娟¹ 刘伟^{1*} 酆和生² 胡清华¹

(1. 北京化工大学 化学工程学院, 北京 100029; 2. 燕山石化研究院, 北京 102500)

摘要: 以水做溶剂, 采用过氧化物类引发剂合成了丙烯酸(AA)和丙烯酰胺(AM)共聚物(AA/AM)。探讨了共聚物作为反渗透水处理药剂, 对 CaSO_4 的阻垢率与引发剂用量、合成温度、单体配比、共聚物黏度以及投加量之间的关系。实验结果表明, 合成共聚物时的引发剂用量、合成温度、单体配比均对共聚物的阻垢率有较大影响, 三者均存在最佳值。合成的共聚物在反渗透水处理系统中对 CaSO_4 垢有优异的阻垢性能, 在高钙离子浓度下, 药剂用量仅为 8 mg/L 时, 对 CaSO_4 的阻垢率达 91%。此共聚物有优异的阻垢性能, 能够广泛应用于反渗透水处理系统。

关键词: 丙烯酸-丙烯酰胺共聚物; 合成; 反渗透; 阻垢剂

中图分类号: TQ085.412

目前, 反渗透膜技术在水处理领域应用十分广泛, 但膜污堵问题大大提高了其运行成本。对无机盐的污堵多采用向系统添加阻垢剂的方法加以防止。因此, 阻垢剂的开发一直是研究的热点^[1]。目前, 阻垢剂的研究逐渐向高效、多功能、复合化、低毒化方面发展^[2]。按其分子的结构分为均聚物阻垢剂、共聚物阻垢剂(含磷类、聚羧酸类、磺酸类)^[3]。近年来共聚物阻垢剂作为反渗透阻垢剂的发展十分迅速。聚合物类阻垢剂具有阻垢效果佳、热稳定性好等优点^[4]。据文献报道^[5], 共聚物类反渗透阻垢剂主要是通过晶格畸变和分散两种作用来抑制沉积物的形成, 同时具有很好的阈值效应。其结构上的特效官能团达到阻垢效果。

我国在反渗透阻垢剂的开发方面落后于国外, 90%以上的反渗透阻垢剂需要从国外进口, 价格昂贵增加水处理运行成本, 且多为含磷药剂, 不利于环保^[6]。国内急需自行研制开发高效环保型反渗透阻垢剂, 以替代国外进口药剂。

本研究根据共聚物类阻垢剂的阻垢机理, 以丙烯酸(AA), 丙烯酰胺(AM)为单体, 水为溶剂, 在引发剂作用下聚合, 以期得到一种经济高效型反渗透阻垢剂——丙烯酸-丙烯酰胺二元共聚物, 对合成条

件以及产品的阻垢性能进行了讨论。

1 实验部分

1.1 主要设备及原料

KDM-3 型搅拌恒温电热套, 山东菏泽地区电子控温技术研究所; 乌式黏度计, 毛细管内径 0.46 mm, 上海申立玻璃仪器有限公司。丙烯酸, 分析纯; 丙烯酰胺, 分析纯。

1.2 共聚物的合成

在带有搅拌装置、滴液漏斗、温度计和回流冷凝器的四口烧瓶中, 加入一定量的水, 启动搅拌升温设备, 当温度升至一定值后恒温, 开始滴加 AA 与 AM 水溶液的混合溶液, 同时滴加一定浓度的引发剂, 连续滴加 2 h 完毕后, 保温 1 h, 自然冷却至室温, 即得产品。

1.3 共聚物特性黏度的测定

借用聚丙烯酸的测定条件, 以 101 g/L 的硫氰酸钠(NaCNS)为溶剂, 水浴温度为 30℃, 利用乌式黏度计测定共聚物的特性黏度。

1.4 对硫酸钙阻垢性能的测定

将无水氯化钙分析纯配制成 (Ca^{2+}) 为 7000 mg/L (以 CaCO_3 计) 的溶液, 取配好的此溶液于若干个 500 mL 容量瓶中, 至容量瓶 1/2 处, 分别加入一定剂量的共聚物, 保留一份做空白实验, 然后再加入 (SO_4^{2-}) 为 7000 mg/L 无水硫酸钠溶液贮备液。用钙盐溶液定容至 500 mL, 加塞摇匀, 放入 60℃ 的恒温水浴锅中恒温 10 h。取出容量瓶冷却至室温过滤, 按文献[7]的分析方法用 0.01 mol/L 的乙二胺

收稿日期: 2006-04-03

基金项目: 燕山石化研究院技术开发项目(H2004195)

第一作者: 女, 1980年生, 硕士生

*通讯联系人

E-mail: liuw@mail.buct.edu.cn

四乙酸钠(EDTA)标液滴定保留在滤液中的 Ca^{2+} 质量浓度,依据下列公式计算药剂对碳酸钙的阻垢率。

$$\text{阻垢率 } r = \frac{V_1 - V_2}{V_0 - V_2} \times 100\%$$

式中, V_0 为滴定钙离子贮备液所需 EDTA 的体积, mL; V_1 为滴定加阻垢剂的溶液所需 EDTA 的体积, mL; V_2 为滴定空白试剂所需 EDTA 的体积, mL。

2 结果与讨论

2.1 引发剂用量对共聚物阻垢率的影响

在单体配比,反应温度不变的情况下,本实验通过改变引发剂用量,考察引发剂用量对共聚物阻垢性能的影响,结果见表 1。

表 1 引发剂用量与共聚物阻垢率的关系
Table 1 Effect of varying the dosage of initiator on scale inhibition

$X/\%$	$/(\text{dL/g})$	$r/\%$
5	0.066	34.8
8	0.072	55.8
10	0.070	90.9
12	0.068	36.3

反应温度为 90, 单体质量比 3.5:1, 药剂用量 8 mg/L, X —引发剂占单体的质量分数, r —特性黏度

从表 1 可以看出,引发剂的用量对共聚物的分子量及阻垢率有很大的影响。当单体配比、反应温度以及共聚物用量相同时,引发剂用量占单体总量 5%,共聚物的特性黏度最小,即分子量最低。随着引发剂用量的增加,分子量反而下降。根据文献[5],在自由基聚合中,增加引发剂浓度往往会使得产物分子量降低。共聚物对硫酸钙阻垢率随着分子量的增加而增加,当达到一定量时,阻垢率呈下降趋势。当产物在引发剂用量占单体总量的 5%所得到的分子量下时,对硫酸钙的阻垢率只有 34.8%,随着引发剂用量的增加,阻垢率也随之大幅度增加,当用量达到单体总量的 10%时阻垢率达到最高 90.9%,引发剂再增加到 12%时,阻垢率反而剧烈下降到 36.3%。从共聚物分子量大小可以推测出:引发剂用量过低,会使反应体系中初始自由基数量减少,难以形成活性单体自由基,导致未参加反应的单体增多,使转化率降低,从而降低特效官能团的数量,影响阻垢效果;根据动力学链长与引发剂浓度的关系^[8],引发剂用量过高,使产物的分子量过低,同

样使产物转化率降低,势必会影响产物的阻垢能力。因此,引发剂用量存在一最佳值,为 10%。

2.2 反应温度对阻垢率的影响

合成反应的引发剂用量与单体配比一定,本研究通过改变反应温度考察温度对阻垢率的影响。实验结果如表 2 所示。

表 2 反应温度与阻垢率的关系
Table 2 Effect of varying synthesis temperature on scale inhibition

$T/$	$r/\%$
80	60.0
90	90.9
100	71.2
110	36.9

引发剂占单体总质量 10%, 单体质量比 3.5:1, 共聚物用量 8 mg/L; T —反应温度

由表 2 可知,温度对共聚物的阻垢效果有很大影响,当温度 90 时,共聚物对硫酸钙的阻垢率达到最佳 90.9%,当温度低于 90 时,阻垢率下降,而高于 90 时阻垢率同样下降,在最高反应温度 110 时,共聚物对硫酸钙的阻垢率达到最低,只有 36.9%。根据自由基聚合动力学规律,随着反应温度的升高,产物的分子量降低,但是温度过低不利于引发剂分解产生自由基,引发反应速度慢共聚反应速度也慢,不利于共聚反应的进行,相反,由于丙烯酸酰胺活性较强,因此产物以聚丙烯酰胺为主,产物的性质趋于絮凝,阻垢率较差;反应温度过高则引发剂很容易分解,引发速度快且易发生爆聚,不能保证产物中的羧基及酰胺基数量,并且温度高,分子量低,而分子量在一定范围内螯合能力较高,超过这个范围螯合能力下降,会导致聚合物对硫酸钙的阻垢率很低。因此,反应温度为 90 最佳。

2.3 单体配比对于产物阻垢率的影响

在引发剂用量和反应温度相同的情况下,通过改变单体配比来合成共聚物,探讨单体对比对共聚物黏度以及阻垢性能的影响,并确定最佳单体配比。结果见表 3。

合成共聚物时的单体配比,对共聚物的阻垢率有显著影响。在单体配比为 3.5:1 时,共聚物对硫酸钙的阻垢率最高,达到 90.9%。单体质量比少于 3.5:1 时,随着配比的增加,阻垢率随之增加,而当质量比多于 3.5:1 时,阻垢率剧烈下降。究其原因,

表 3 单体质量比对产物阻垢率的影响
Table 3 Effect of varying the ratio of acrylic acid
to acrylamide on scale inhibition

<i>m</i> (AA)	<i>m</i> (AM)	<i>r</i> / %
1.5	1	37.4
2.5	1	47.9
3.5	1	90.9
4.5	1	36.3

引发剂占单体总量 10 % ,反应温度为 90 ,共聚物用量 8 mg/L

共聚物上的酰胺基团对硫酸钙晶格的形成起主要抑制作用^[8]。聚丙烯酰胺链节对 Ca^{2+} 有分散作用,共聚物主链上 AM 越多分散作用越大,但是随着聚合物中 AM 的含量的增加,共聚物的分子量超过了作为阻垢剂的分子量范围,其性能趋于聚丙烯酰胺,共聚物由阻垢作用变为絮凝作用,而 AM 的含量降低时,AM 的强吸附作用减弱,导致阻垢率的下降。从表中数据,我们不难得出,单体质量比为 3.5 1 最佳单体配比选择。

2.4 聚合物特性黏度对阻垢率的影响

通过改变合成条件可以控制产物的相对分子量,即特性黏度。本研究通过改变合成条件,得到不同特性黏度的共聚物,对这些共聚物做静态阻垢实验,结果见图 1。

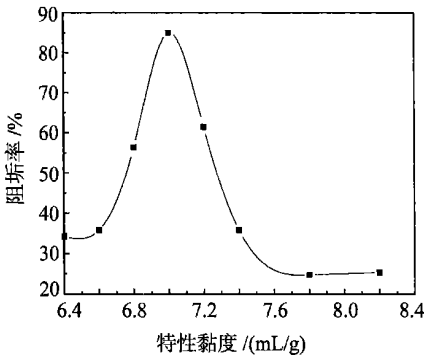


图 1 特性黏度与阻垢率的关系

Fig. 1 A plot of scale inhibition ratio against viscosity

由图 1 可见,共聚物浓度 6 mg/L 时,共聚物的黏度不同,对硫酸钙的阻垢效果也不相同。在黏度 0.07 dL/g 时,阻垢率达到最大值 85 %,共聚物黏度高于或低于该值,其阻垢效果均有所下降,大于该值时,阻垢率下急剧下降。该黏度下的共聚物相对分子量较低。

2.5 共聚物用量对阻垢率的影响

以单体质量比 3.5 1,反应温度为 90 ,引发剂

用量占单体总量 10 % 时所合成共聚物为阻垢剂,在 $(\text{Ca}^{2+}) = 7067 \text{ mg/L}$ 时,对其不同用量的水样进行静态阻垢实验,所得阻垢率与阻垢剂用量的关系如图 2 所示。

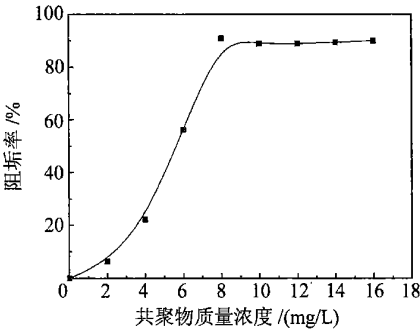


图 2 共聚物用量与阻垢率的关系

Fig. 2 Plot of scale inhibition ratio against dosage of polymer

由图 2 可以看出,共聚物用量在 8 mg/L 以下时,阻垢率随共聚物用量的增加而急剧增加,当共聚物用量达到 8 mg/L 时,阻垢率达到最大值 91 %,随着共聚物用量的进一步增加,大于 8 mg/L 时,阻垢率反而下降,变化平缓,因此在高钙离子 (Ca^{2+} 质量浓度为 7067 mg/L) 时,该共聚物的最佳用量为 8 mg/L,对硫酸钙存在阈值效应。对硫酸钙垢样的观察发现,垢样为絮状疏松非粘性软垢,表明该药剂具有很强的阻垢分散性能。

3 结论

(1) 合成时引发剂用量和反应温度以及单体比对产物的阻垢率有很大影响,在共聚物用量一定时,引发剂用量占单体质量 10 %,阻垢率达到最大 90.9 %;温度过高与过低都不利于共聚物对硫酸钙的阻垢,反应温度 90 最佳;单体最佳质量比为 3.5 1。

(2) 由于产物特性黏度的大小反应了产物相对分子量的大小,所以黏度对阻垢率的影响间接反映出相对分子量对阻垢率的影响,黏度在 0.07 dL/g 时阻垢率最大为 91 %,高于或低于此值,阻垢率均下降,说明此点的共聚物相对分子量为阻垢的最佳分子量。

(3) 合成的共聚物在高钙离子下,对硫酸钙存在阈值效应。在共聚物使用量 8 mg/L 时,对硫酸钙有优良的阻垢效果,阻垢率达到 91 %。

参 考 文 献

- [1] 刘秋改. 工业水处理技术的发展概况与技术进步[J]. 机械管理开发, 2002, 66(2): 51 - 52.
- [2] 韶晖, 冷一欣. 聚天冬氨酸及其复配物对硫酸钙的阻垢性[J]. 工业水处理, 2003, 27(7): 30 - 32.
- [3] 李艳丽, 周柏青, 施有弟, 等. 反渗透阻垢剂的研究进展[J]. 工业水处理, 2004, 24(3): 17 - 20.
- [4] 陈文松, 韦朝海. 阻垢剂的研究[J]. 水处理技术, 2003, 29(1): 5 - 7.
- [5] Suitor J W, Marner W J, Ritter R B. The history and status of reacher in fouling of heat exchangers in cooling water service[J]. Can J Chem Eng, 1977, 55: 374 - 380.
- [6] 国家环境保护总局水和废水监测分析方法编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002: 255 - 257.
- [7] 中国石油化工总公司. 冷却水分析和实验方法[M]. 北京: 化学工业出版社, 1990: 35 - 36.
- [8] 潘祖仁. 高分子化学[M]. 2 版. 北京: 化学工业出版社, 2003: 30 - 31.
- [5] Suitor J W, Marner W J, Ritter R B. The history and

Synthesis and scale-inhibition performance of a novel scale-inhibitor for reverse osmosis

QI Xi-juan¹ LIU Wei¹ LI He-sheng² HU Qing-hua¹

(1. Chemical Engineering College, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029;

2. Academy of Yanshan Co., Ltd., SINOPEC, Beijing 102500, China)

Abstract: Acrylic acid-acrylamide copolymers have been synthesized using peroxide as initiator in water as solvent. The effects of varying the amount of initiator, synthesis temperature, ratio of acrylic acid to acrylamide, and the viscosity and dosage of copolymers on the inhibition of CaSO_4 scale deposition were studied. The copolymers show good scale inhibiting performance against CaSO_4 deposition, with a maximum scale inhibition ratio of 91 % at a dosage of 8 mg/L at high calcium ion concentrations. The copolymers are potential scale-inhibitors for reverse osmosis (RO) systems.

Key words: acrylic acid-acrylamide copolymers; synthesis; reverse osmosis (RO); scale-inhibitor

本刊入选教育部“首届中国高校优秀科技期刊”

2006 年 11 月 14 日,教育部教技司[2006]290 号文件公布了“首届中国高校精品 优秀 特色科技期刊”评比活动的结果。经专家评审,本次评比活动共评出精品科技期刊 52 种,优秀科技期刊 98 种,特色科技期刊 100 种。本刊入选“首届中国高校优秀科技期刊”。

本次评比注重期刊的学术质量,采用“高校科技期刊评价体系”中的评比指标,首次引入了“相对影响因子”、“最大收录篇数”、“论文下载率”等新指标对参评期刊进行评价,并兼顾了编辑出版质量等传统指标。

教育部科学技术司希望各高校科技期刊编辑出版部门以此次评比活动为契机,更新观念,抓住机遇,准确定位,进一步提高期刊的稿源质量、审稿质量及编辑出版质量,不断增强高校科技期刊的竞争力,扩大高校科技期刊的社会影响,维护高校学术声誉,为高校创新能力建设与创新人才培养作出更大的贡献。