

膦酰基羧酸共调聚物的合成及性能

夏明珠* 雷 武 孙元鹏 王风云

(南京理工大学水处理研究所 南京 210094)

摘 要 以丙烯酸 (AA), 2-丙烯酰胺基-2-甲基-丙磺酸 (AMPS), 次亚磷酸钠及过硫酸钠等为原料, 合成了多功能水处理剂膦酰基羧酸共调聚物, 以合成产品对 CaCO_3 的抑制能力为考核指标, 研究了反应条件对碳酸钙垢、磷酸钙垢、锌盐沉积的抑制能力及对氧化铁的分散能力。在原料配比 $m(\text{AA}) : m(\text{AMPS}) = 3 : 1, m(\text{NaH}_2\text{PO}_2) : m(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8) : m(\text{AA} + \text{AMPS}) = 15 : 2.5 : 100$, 反应温度为 110°C , 反应时间为 4 h 的反应条件下, 所合成的产品具有优良的阻垢分散性能, 优于羟基乙叉二膦酸 (HEDP) 和水解聚马来酸酐 (HPMA)。

关键词 膦酰基羧酸共调聚物, 合成, 阻垢分散性

中图分类号: O623.6; TG174.42

膦酰基羧酸共调聚物 (POCA) 是一类新型多功能水处理剂, 其结构中含羧酸基团、膦酸基团、酯基或磺酸基, 其中羧酸基团对多价阳离子亲和力强, 易吸附粒子; 酯基可与水分子的氢键缔合增加聚合物的水溶性并提供空间斥力, 使链伸展; 磺酸基团也可以增强聚合物的水溶性, 使分子链在水中充分伸展, 通过它可提高共聚物的渗透力或静电斥力, 从而大大改善共聚物的亲水性, 提高其抗阳离子沉淀及分散粘泥、腐蚀产物等能力^[1,2]。与常用水处理剂有机膦酸和聚羧酸相比, 它不但兼具二者的优点, 同时具有低磷含量 (以 PO_4^{3-} 计, 含磷量小于 50 g/kg), 高分散阻垢能力及一定的缓蚀性能的优点, 特别适用于高 pH 值、高硬度、高碱度及高浓缩倍数循环水的处理。另外, 随着环保法规的日益完善, 具有性能优、磷含量低的该类共调聚物无疑是水处理发展的一大方向。因此它的研究与开发成为近年来国内外研究的热点^[3,4]。本文以 AA, AMPS 等为原料, 在引发剂氧化还原体系中, 合成了膦酰基羧酸共调聚物, 用正交实验确定了它的最佳反应条件, 并研究了合成产品的阻垢分散性能, 同时与常用水处理剂羟基乙叉二膦酸 (HEDP, 有机膦酸类) 和水解聚马来酸酐 (HPMA, 聚羧酸类) 作了比较。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

丙烯酸 (AA, 化学纯, 永华特种试剂厂); 2-丙烯酰胺基-2-甲基-丙磺酸 (AMPS, 工业纯, 美国 LUBRIZOL 公司); 次亚磷酸钠 (NaH_2PO_2 , 化学纯, 上海试剂二厂); 过硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 化学纯, 北京化学试剂三厂); HEDP, HPMA (工业品, 常州武进恒源化工厂), VICTOR 22 型红外光谱仪 (美国 BRUKER 公司), BRUKER AM-500 型核磁共振仪 (瑞士 BRUKER 公司)。

1.2 POCA 的合成

在带搅拌器、滴液漏斗、冷凝管的四口瓶中先加入 50 mL 水, 加热至沸腾后分别同时滴加 1.86 g 质量分数为 1.24% 的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 水溶液和 55.8 g AA+ 18.6 g AMPS+ 11.16 g NaH_2PO_2 + 100 g 水的混合溶液, 控制反应温度 110°C , 2 h 滴完, 再反应 4 h, 冷却至室温, 得

淡黄色透明液体. 将该液体的一部分用旋转蒸发器蒸发掉剩余的反应物和溶剂, 然后溶于水中, 用乙醚洗涤, 用分液漏斗分液, 弃去上层有机层, 反复几次, 直到水层近无色, 再用旋转蒸发器蒸发掉水份, 真空干燥后做红外光谱及核磁共振磷谱确定其结构.

1.3 POCA 共调聚物阻垢性能的测定

由于 POCA 共调聚物结构和组成的多样性和复杂性, 单凭其结构分析还不能确定它的性能优势, 因此我们以它抑制 CaCO_3 沉积的能力为指标, 通过正交实验来确定最佳合成条件, 然后将合成的产品与 HEDP、HPMA 等两种常用水处理剂一起作阻垢分散性能比较实验 (包括抑制碳酸钙、磷酸钙、锌盐沉积及分散氧化铁的性能).

抑制 CaCO_3 沉积性能实验方法: 将含一定浓度药剂 (HEDP、HPMA 及 POCA 做性能对比实验, 每种药剂分别取 2.5、5.0、10.0、15.0 和 20.0 mg/L 5 种浓度)、375 mg/L Ca^{2+} 、85 mg/L Mg^{2+} 、250 mg/L HCO_3^- 、85 mg/L CO_3^{2-} = (以上 4 种离子的浓度均以 CaCO_3 计的) 的 450 mL 水样加入容量瓶中, 然后置于 $(60 \pm 1)^\circ\text{C}$ 的水浴锅中, 以 500 mL/min 的速度鼓入空气, 回流 6 h 后取出静置, 冷却后过滤, 测定过滤液中 Ca^{2+} 含量, 同时做空白实验, 计算 CaCO_3 沉积的抑制率 Z 按下式计算:

$$Z = [(c_1 - c_0) / (375 - c_0)] \times 100\%$$

c_1 为加入药剂后过滤液 Ca^{2+} 含量; c_0 为空白值 mg/L, 以 CaCO_3 计.

抑制 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 沉积实验方法: 将含一定浓度药剂 5 mg/L PO_4^{3-} 、250 mg/L Ca^{2+} (以 CaCO_3 计)、pH=9 (用四硼酸钠调节 pH) 的 500 mL 水样加入容量瓶中, 然后置于 $(80 \pm 1)^\circ\text{C}$ 的水浴锅中静置 10 h 后取出, 冷却后过滤, 测定过滤液中 PO_4^{3-} 的含量, 同时做空白实验, 计算对 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 沉积的抑制能力.

$$Z = [(c_1 - c_0) / (5 - c_0)] \times 100\%$$

式中: Z 为对 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 沉积的抑制率; c_1 为加入药剂后过滤液 PO_4^{3-} 含量 (mg/L, 以 PO_4^{3-} 计); c_0 为空白值 (mg/L, 以 PO_4^{3-} 计).

抑制锌盐沉积实验: 将 500 mL 含一定量药剂 5 mg/L Zn^{2+} 、250 mg/L Ca^{2+} 、250 mg/L HCO_3^- (Ca^{2+} 、 HCO_3^- 均以 CaCO_3 计)、pH=9 的水样加入容量瓶中, 然后置于 $(80 \pm 1)^\circ\text{C}$ 的水浴锅中静置 10 h 后取出, 冷却后过滤, 测定过滤液中 Zn^{2+} 含量, 同时做空白实验, 计算对锌盐沉积的抑制能力.

$$Z = [(c_1 - c_0) / (5 - c_0)] \times 100\%$$

式中 Z 为锌盐沉积的抑制率; c_1 为加入药剂后过滤液中 Zn^{2+} 含量 (mg/L); c_0 为空白值 (mg/L).

分散氧化铁的实验方法: 将含 100 mg/L Fe^{3+} 、160 mg/L Ca^{2+} 、60 mg/L HCO_3^- (Ca^{2+} 和 HCO_3^- 均以 CaCO_3 计)、pH=8.5 的水样在室温下放置 24 h 后加入一定浓度的药剂, 强力搅拌 15 min, 静置 2 h 后测定上层清液的透光率 T .

2 结果与讨论

2.1 反应条件对合成产品阻碳酸钙垢性能的影响

考察 $m(\text{AA}) : m(\text{AMPS})$ (因数 1), $m(\text{NaH}_2\text{PO}_2) : m(\text{AA} + \text{AMPS})$ (因数 2), $m(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8) : m(\text{AA} + \text{AMPS})$ (因数 3), 反应温度 (因数 4) 及反应时间 (因数 5) 等 5 个因数对所合成的产品阻碳酸钙沉积性能的影响差异, 每个因数取 4 个水平, 其中 $m(\text{AA}) :$

$m(\text{AMPS})$ 分别取 1∶2, 1∶1, 2∶1, 3∶1; $m(\text{NaH}_2\text{PO}_2)$ ∶ $m(\text{AA+AMPS})$ 和 $m(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8)$ ∶ $m(\text{AA+AMPS})$ 均分别取 2.5∶100, 5∶100, 10∶100, 15∶100; 反应温度取 80 90 100 110℃; 反应时间取 1.5 2.0 3.0和 4.0 h. 由此设计 16组正交实验. 从所合成的产品抑制碳酸钙的沉积能力, 各因数的平均极差及影响合成产品阻碳酸钙沉积性能的实验结果可以看出, 主要因数是因数 1及因数 4, 因数 3次之, 因数 5及因数 2为次要因数, 各个因数的最佳水平依次为: $m(\text{AA})$ ∶ $m(\text{AMPS}) = 3∶1$, $m(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8)$ ∶ $m(\text{AA+AMPS}) = 2.5∶100$, $m(\text{NaH}_2\text{PO}_2)$ ∶ $m(\text{AA+AMPS}) = 15∶100$, 反应温度为 110℃, 反应时间为 4 h.

2.2 共聚物结构分析

提纯后产品的红外光谱图中各特征吸收峰分别为: 1172 cm^{-1} 为 P=O 基伸缩振动, 1040 cm^{-1} 为 P-OH 中 P-O 基伸缩振动, 1446 cm^{-1} 为 P-CH_2 中 C-H 基伸缩振动, 1716 cm^{-1} 为与 C=C 共轭的 C=O 基伸缩振动, 1552 cm^{-1} 为 N-H 弯曲振动, 1403 cm^{-1} 为 C-N 伸缩振动, 620 cm^{-1} 为 S-O 基伸缩振动. 这些特征吸收峰表明 AA-AMPS 在引发剂存在下与 NaH_2PO_2 反应生成了分子中同时含有膦酰基 POOH 羧基 ($-\text{COOH}$)、酰胺基和磺酸基的共调聚物即 POCA .

^{31}P NMR图中有 3组峰, 其化学位移 δ 分别在 10~ 16, 33~ 36及 52~ 53之间 (3组峰的积分分别为 162, 74及 200). 这说明存在两种偶合, 一种是 $^{31}\text{P-H}$ 偶合, 一种是 $^{31}\text{P-C}$ 偶合. 据文献 [5] 可知, 膦酰基团在分子链端 (HO-P-C) 时, 其特征化学位移 δ 在 30~ 36, 膦酰基团在分子链间 (G-P-C) 时, 其特征化学位移 δ 在 52~ 55之间. 因此, 所合成的产品中 POCA 所占比例为其积分 ($74+200=274$)与总积分的比值, 即 $274/(162+274)=62.84\%$.

2.3 阻垢分散性能实验结果

考察了合成产品 POCA 及 HEDP HPMA 3种药剂在不同加药浓度下对碳酸钙、磷酸钙及锌盐沉积的抑制作用和对氧化铁的分散作用, 实验结果如表 1所示.

Tab. 1 Scale-inhibiting and dispersing performances of three compounds

Compound	Concent- /($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Scale-inhibiting efficiency/%			Transparency of upper liquor on addition of disperse iron oxide/%
		for CaCO_3	for $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	for Zn salt	
POCA	2.5	62.6	27.6	40.7	64.8
	5.0	83.6	68.8	83.5	44.5
	10.0	90.5	78.6	84.7	39.8
	15.0	92.6	84.3	85.4	49.7
	20.0	96.0	90.4	88.2	58.0
HEDP	2.5	56.4	12.1	20.3	85.0
	5.0	65.8	17.4	25.6	82.7
	10.0	70.9	18.7	30.8	52.1
	15.0	72.4	20.0	34.7	67.4
	20.0	77.8	22.4	35.2	70.0
HPMA	2.5	48.0	20.4	18.0	82.0
	5.0	60.0	24.2	23.6	67.8
	10.0	74.4	30.0	32.5	42.3
	15.0	80.5	34.3	32.5	45.6
	20.0	88.4	35.2	33.0	44.0

由表 1可以看出: 随着加药浓度的增大, 3种药剂对 CaCO_3 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 及锌盐沉积的抑制能力增强, 阻垢 CaCO_3 的能力 $\text{POCA}>\text{HPMA}>\text{HEDP}$; 当加药量大于 10 mg/L 时 POCA 即对 CaCO_3 沉积具有很好的抑制作用; POCA 抑制 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 沉积存在“临界值效应”, 即低浓

度时 (2.5 mg/L), 抑制能力不太明显, 当加药量从 2.5 mg/L 增至 5 mg/L 时, 阻垢率上升很快, 然后随着加药量的增加, 阻垢率的上升幅度减小, 其阻垢能力远优于 HEDP 和 HPM A。锌盐如 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 是冷却水处理配方中常用的缓蚀剂, 但当水中 $\text{pH} \geq 7.5$ 时, 锌盐会以 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 沉淀析出, 因此在碱性水中能抑制锌盐沉积是阻垢剂的一大优点。与抑制 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 沉积类似, POCA 抑制锌盐沉积亦存在“临界值效应”, 临界值为 5 mg/L, 抑制能力远优于 HEDP 和 HPM A; Fe_2O_3 是冷却水中的腐蚀产物, 沉积在系统不仅会降低换热器换热效率, 而且会引起铁细菌的滋生繁殖, 进一步导致垢下腐蚀, 因此抑制和分散氧化铁沉积是阻垢分散剂的一项重要性能, 上层清液的透光率 T 值越小, 说明氧化铁的沉积越少, 分散效果越好。从表中可知: HEDP 对 Fe_2O_3 的分散能力较差, 加药量低时, POCA 的效果优于 HPM A, 加药量 $> 15 \text{ mg/L}$ 时, HPM A 对 Fe_2O_3 的分散能力优于 POCA, POCA 加药浓度为 10 mg/L 时效果最好。

根据实验结果, 选择上述最佳合成条件并在此条件下合成的 POCA 对碳酸盐垢、磷酸盐垢、锌盐沉积均具有优良的阻垢性能, 而且能很好地分散氧化铁, 是一种综合性能优良的多功能水处理剂, 可望在水处理行业得到广泛的应用。

参 考 文 献

- 1 鲍其霖 (BAO Qi-Nai), 何高荣 (HE Gao-Rong), 曾莺 (ZENG Ying). 石油炼制与化工 (Shiyou Lianzhi Yu Huagong), 1997, 28(10): 44
- 2 何焕杰 (HE Huan-Jie), 王永红 (WANG Yong-Hong), 詹适新 (ZHAN Shi-Xin), et al. 油田化学 (Youtian Huaxue), 1999, 16(2): 143
- 3 何高荣 (HE Gao-Rong). 工业水处理 (Gongye Shuichuli), 1996, 16(1): 4
- 4 杨力 (YANG Li), 宋彬 (SONG Bin). 油田化学 (Youtian Huaxue), 1998, 15(2): 137
- 5 Kerr E A, Ridedct J. EP 516 346 A1, 1992

Synthesis of Phosphono Carboxylic Acid Cotelomer and Its Property

XIA Ming-Zhu^{*}, LEI Wu, SUN Yuan-Peng, WANG Feng-Yun
(Nanjing University of Science and Technology,
Institute of Water Treatment, Nanjing 210094)

Abstract A phosphono carboxylic acid cotelomer (POCA) was prepared from acrylic acid (AA), 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid (AMPS), NaH_2PO_2 and $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$. The optimum synthetic conditions were $m(\text{AA})/m(\text{AMPS}) = 3:1$, concentration of $\text{NaH}_2\text{PO}_2 = 1\%$, concentration of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 = 2.5\%$, temperature 110°C , time 4 hours. The product showed a better scale inhibiting and dispersing property than HEDP (hydroxyethylidene bisphosphonic acid) and HPM A (hydrolytic polymaleic anhydride).

Keywords phosphono carboxylic acid cotelomer, synthesis, scale inhibiting-dispersing property