



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107686173 B

(45) 授权公告日 2020.12.08

(21) 申请号 201610665083.5

CN 103466814 A, 2013.12.25

(22) 申请日 2016.08.05

审查员 杨婷

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 107686173 A

(43) 申请公布日 2018.02.13

(73) 专利权人 湖州欧美新材料有限公司

地址 313000 浙江省湖州经济技术开发区
西凤路688号

(72) 发明人 袁新兵

(51) Int. Cl.

C02F 5/10 (2006.01)

C02F 5/14 (2006.01)

C02F 103/08 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 101948189 A, 2011.01.19

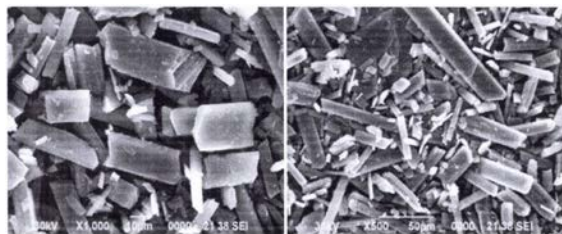
权利要求书1页 说明书7页 附图2页

(54) 发明名称

一种用于海水淡化的阻垢分散剂

(57) 摘要

本发明提供了一种用于海水淡化的阻垢分散剂,具有成本低、热稳定性好、阻垢效果好等优点。本发明的阻垢分散剂包括以下组份:聚羧酸类化合物:5%~9%,聚磺酸类化合物:25%~60%和水。作为优选,所述阻垢分散剂还可以进一步包含有机膦化合物:0~25%。



1. 一种用于蒸馏法海水淡化的阻垢分散剂,按质量百分比,包括以下组份:聚羧酸类化合物:5%~9%,聚磺酸类化合物:25%~60%和水,还进一步包含有机膦化合物:4~25%,所述有机膦化合物为2-磷酸丙烷-1,2,3羧酸(PBTCB),所述聚羧酸类化合物选自聚衣康酸(PIA),所述聚磺酸类化合物选自衣康酸-苯乙烯磺酸钠-甲基丙烯酸的共聚物(PIA-SSANa-MA)和衣康酸-苯乙烯磺酸钠-丙烯酸的共聚物(PIA-SSANa-AA)中的至少一种,所述聚衣康酸的分子量在2000~8000之间,所述聚磺酸类化合物的分子量在3000~6000之间。

2. 根据权利要求1所述的阻垢分散剂,其特征在于,所述聚衣康酸的分子量在5500~7000之间。

3. 根据权利要求1或2所述的用于蒸馏法海水淡化的阻垢分散剂的制备方法,包括如下步骤:

- a. 在反应容器中加入一定量的水,搅拌状态下加入聚磺酸类化合物,搅拌5~40分钟;
- b. 向上述反应容器中加入聚羧酸类化合物,搅拌5~40分钟;
- c. 向上述反应容器中加入有机膦化合物,搅拌5~40分钟,然后加入余量的水。

4. 一种如权利要求1或2所述的阻垢分散剂在蒸馏法海水淡化中的应用,其中,阻垢分散剂的添加量为2~12 mg/L。

5. 一种如权利要求4所述的阻垢分散剂在蒸馏法海水淡化中的应用,其中,阻垢分散剂的添加量为3~6 mg/L。

一种用于海水淡化的阻垢分散剂

技术领域

[0001] 本发明涉及一种阻垢分散剂,尤其涉及一种用于海水淡化的阻垢分散剂。

背景技术

[0002] 水是生命所必需的基础性自然资源,更是一种不可替代的重要资源。地球上的水资源总量约为13.8亿立方千米,其中97.5%的都是海水,淡水只占2.5%,而我国的淡水资源总量约为28000亿立方米,占全球水资源的6%,仅次于巴西、俄罗斯和加拿大,列世界第四位。我国是一个干旱缺水严重的国家,人均水资源占有量只有2100立方米左右,仅为世界平均水平的1/4,是全球人均水资源最贫乏的国家之一。因此大力开发利用海水资源,发展海水淡化技术,是解决水资源危机的重要途径。日臻成熟的海水淡化技术作为淡水资源的有效补充手段已被各国所接受。

[0003] 从理论上说,海水淡化的工艺流程有十几种,目前为止达到工业化的海水淡化技术主要有蒸馏法和反渗透法。其中,蒸馏法海水淡化技术因受海水水质,温度影响小,直接使用热能,预处理工艺简单,产品水质要比膜法的稍高,又可实现水电联产,被广泛应用。其规模从最初的日产几百立方米,发展到现在的日产几十万立方米。目前,世界上最大的多级闪蒸海水淡化厂是沙特阿拉伯的shuaiba海水淡化厂,日产淡水46万立方米。世界上最大的低温多效海水淡化厂是阿联酋Taweelah A1海水淡化厂,日产淡水24万立方米。另外,韩国斗山公司签约承建的世界最大的沙特阿拉伯热膜耦合(MSF+RO)海水淡化厂,日产淡水100万立方米,法国的Sidem公司在中东建设的多效蒸馏海水淡化厂的规模达到日产淡水80万立方米。国内运行的多效蒸馏装置主要有河北国华沧东发电厂(总容量2万吨/天),山东黄岛电厂(总容量3000吨/天),天津泰达新水源(总容量1万吨/天)和北京首钢京唐钢铁联合有限责任公司(总容量2.5万吨/天)等等。

[0004] 热法海水淡化装置中,换热管一般是采用铜铝合金材质,少部分会采用钛管;而壳体一般是采用不锈钢材质。海水水质较复杂,硬度高,硫酸根含量高,氯离子含量高,海水在蒸发器内与换热管束频繁接触,不断浓缩,在壳体底部区域浓盐水的总硬度和硫酸根浓度均高出上部喷淋下来的原海水,造成离子浓度升高,形成盐的过饱和状态,而且温度越高,结垢倾向加重,很容易造成硫酸钙垢和碳酸盐垢等在换热管束上的沉积,长期积累形成无机盐垢,导致传热效率降低,产水量下降。同时,浓盐水侧中氯离子含量也不断升高,在壳体周边不断侵蚀破坏表面的钝化膜,从而吸附在壳体表面,发生水解作用后形成局部的酸性溶液,导致不锈钢壳体表面出现点蚀。在实际的运行中,大多需采用阻垢剂来解决热法海水淡化过程中的成垢问题。添加阻垢剂后,可以在很大程度上降低无机盐垢在换热器表面的沉积,从而提高蒸馏装置运行的效率,降低运行的成本。膦系阻垢剂广泛应用于水处理工程中,这类阻垢剂性能较好且稳定,但膦系产品绝大部分耐温性偏差,特别是超过85℃以上阻垢性能下降严重。

[0005] 目前,掌握热法海水淡化专用阻垢剂技术的主要有美国的Nalco(PC-2040T/PC-1183),德国的巴斯夫公司(Sokalan PM15I),英国碧化公司的Belgard Ev系列(EV2050,

2035)等。我们国内阻垢剂产品主要集中在反渗透系统、工业冷却循环水、锅炉水系统、油田专用等领域。针对蒸馏法海水淡化系统专用的阻垢剂,报道比较少。申请号为200910264148.5,发明名称为“热法海水淡化专用复合型阻垢剂”的发明专利申请中公开了一种阻垢剂,以40%~75%的聚马来酸类物质、10%~25%的有机膦酸类物质、10%~50%的分散剂类物质和1%~5%的杀菌剂类物质为主,其中有机膦酸类以HEDP(羟基乙叉二膦酸)、ATMP(氨基三甲叉膦酸)为主,而HEDP在高碱度的海水中,当氯离子浓度不断增大,其抑制碳酸钙垢的性能会下降,需要靠提高药剂药量来达到阻垢效果,杀菌剂是以季铵盐类为主,在蒸馏系统中泡沫现象严重,需增大消泡剂的用量,从而提高了药剂的运行成本。申请号为201010281831.2,发明名称为“蒸馏法海水淡化阻垢分散剂及其制备方法”的发明专利申请公开了一种阻垢分散剂,以20%~50%的多氨基多醚基甲叉膦酸、13%~35%的高效分散剂、5%~10%的有机膦酸盐(以HEDP及ATMP为主)及3%~5%的碱剂为主,其中HEDP的使用也同样存在上述所述的氯离子含量增高带来的不利影响,从而影响使用效果及运行成本。申请号为201010207164.3,发明名称为“一种低温多效蒸馏海水淡化装置的阻垢剂及其制备方法”的发明专利申请公开了一种阻垢剂,以40%~57%的聚丙烯酸、20%~35%的丙烯酸二元共聚物、0.05%~0.35%的苯并三氮唑、1%~4.5%的水解聚马来酸、0.05%~2%的乙醇、0.05%~0.35%的苯酚聚氧乙烯醚及水为主,兼具了阻垢和缓蚀的效果,但该产品主要是以聚丙烯酸及聚马来酸为主,在高碱度的海水中,一旦氯含量升高或者有铁及重金属离子存在下,产品的性能也会下降,带来的是加药量的提高。申请号为201410025127.9,发明名称为“低温多效海水淡化阻垢缓蚀剂”的发明专利申请公开了一种阻垢缓蚀剂,以15%~35%的有机膦、20%~40%的多氨基多醚基甲叉膦酸、25%~50%的含磺酸基的共聚物和5%~25%的缓蚀剂为主,有机膦中也是优选HEDP等,也同样存在氯离子浓度升高带来的不利影响。目前为数不多的报道中均没有提及阻垢分散剂的耐温性,即药剂的热稳定性能。

发明内容

[0006] 为克服现有产品存在的一些问题,本发明提供了一种复合型高效阻垢分散剂,主要针对蒸馏法海水淡化工艺,提供一种成本低、热稳定性好、阻垢效果好的阻垢分散剂。

[0007] 本发明的阻垢分散剂包括以下组份:聚羧酸类化合物:5%~9%,聚磺酸类化合物:25%~60%和水。

[0008] 根据本发明的实施方式,聚羧酸类化合物包括聚羧酸和聚羧酸盐。优选地,聚羧酸类化合物选自聚衣康酸(PIA)和聚丙烯酸(PAA)中的至少一种,更优选聚羧酸类化合物为聚衣康酸(PIA)。通常,所述聚衣康酸的分子量在2000~8000之间;所述聚丙烯酸的分子量在2500~10000之间;优选地,所述聚衣康酸的分子量在5500~7000之间;所述聚丙烯酸的分子量在3500~4500之间。

[0009] 聚磺酸类化合物包括聚磺酸和聚磺酸盐。优选地,聚磺酸类化合物选自衣康酸-苯乙烯磺酸钠-甲基丙烯酸的共聚物(PIA-SSANa-MA)、衣康酸-苯乙烯磺酸钠-丙烯酸的共聚物(PIA-SSANa-AA)、和丙烯酸-丙烯酰胺-2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸共聚物(PAA-AM-AMPS,公司专利产品,专利号:ZL200710172035.3)中的至少一种,更优选聚磺酸类化合物为衣康酸-苯乙烯磺酸钠-甲基丙烯酸的共聚物(PIA-SSANa-MA)和/或衣康酸-苯乙烯磺酸钠-丙烯

酸的共聚物(PIA-SSANa-AA)。优选地,所述聚磺酸类化合物的分子量在3000~6000之间。通常,通过加入刚性基团有利于提高聚合物的耐温性。本发明中优选含有芳香基团的聚磺酸类化合物(比如含苯乙烯磺酸钠的共聚物),可以使阻垢分散剂具有更好的耐温性能。

[0010] 根据本发明的一种实施方式,所述阻垢分散剂进一步包含有机膦化合物:0~25%。

[0011] 其中,有机膦化合物包括有机膦酸和有机膦酸盐。优选地,有机膦化合物选自2-磷酸丙烷-1,2,3羧酸(PBTCB)和2-磷酸丁烷-1,2,4羧酸(PBTCA)中的至少一种,优选有机膦化合物为PBTCB。

[0012] PBTCB和PBTCA与常规的有机膦酸盐相比,具有磷含量低,适合高硬、高碱、高pH值及高浓缩倍率的复杂水质,PBTCB相比于PBTCA,属于低碳产品,反应温度低,原料成本比PBTCA偏低,阻垢性能相当,且其防腐性能要强于PBTCA。衣康酸含有自由基聚合反应所需要的-C=C-官能团,而且来源于生物发酵技术,不像丙烯酸等原料依赖于石油(一旦石油价格上涨,丙烯酸价格也随之升高),长期来看,使用衣康酸做单体在成本上具有一定的优势,同时衣康酸在双键的两侧分别连有一个-COOH基团,单一单体中的羧酸官能团的密度较大,其聚合物或者其共聚物与常规的聚合物相比具有优良的负电分散性能以及较强的离子络合能力。苯乙烯磺酸盐的共聚物体系,具有更好的热稳定性,常规情况下其形成的聚合物的分解温度在300℃以上,更适合蒸馏法海水淡化装置的要求。

[0013] 本发明的阻垢分散剂可以将各组份直接混合搅拌来制备,各组份的混合顺序不受限制。

[0014] 根据本发明的一种实施方式,提供了一种阻垢分散剂的制备方法,包括如下步骤:

[0015] a. 在反应容器中加入一定量的水,搅拌状态下加入聚磺酸类化合物,搅拌5~40分钟;

[0016] b. 向上述反应容器中加入聚羧酸类化合物,搅拌5~40分钟,然后加入余量的水;

[0017] 其中,上述各组份的添加量为:聚羧酸类化合物:5%~9%、聚磺酸类化合物:25%~60%和余量的水。

[0018] 根据本发明的另一种实施方式,提供一种阻垢分散剂的制备方法,包括如下步骤:

[0019] a. 在反应容器中加入一定量的水,搅拌状态下加入聚磺酸类化合物,搅拌5~40分钟;

[0020] b. 向上述反应容器中加入聚羧酸类化合物,搅拌5~40分钟;

[0021] c. 向上述反应容器中加入有机膦化合物,搅拌5~40分钟,然后加入余量的水;

[0022] 其中,上述各组份的添加量为:聚羧酸类化合物:5%~9%,聚磺酸类化合物:25%~60%,有机膦化合物:0~25%和余量的水。

[0023] 根据本发明的一种实施方式,衣康酸-苯乙烯磺酸钠-甲基丙烯酸共聚物(PIA-SSANa-MA)或衣康酸-苯乙烯磺酸钠-丙烯酸共聚物可以通过以下方法制备:

[0024] (1) 在反应容器中加入水、分子量调节剂和衣康酸,升温到一定温度65℃~75℃;

[0025] (2) 提供一种苯乙烯磺酸钠和甲基丙烯酸的混合水溶液,或苯乙烯磺酸钠和丙烯酸的混合水溶液;

[0026] (3) 提供一种引发剂;

[0027] (4) 将反应容器加热到设定温度75℃~85℃,将步骤2的混合水溶液和步骤3的引

发剂溶液滴加到反应容器中,恒温反应2~3h,再次升温至设定温度85℃~90℃,保温反应5~8h;然后过滤得到产物。

[0028] 其中,上述分子量调节剂选自小分子的醇,比如硫醇或者异丙醇;引发剂选自过氧化物引发剂,比如过硫酸铵等。

[0029] 本发明中,所述衣康酸-苯乙烯磺酸钠-甲基丙烯酸共聚物(PIA-SSANa-MA)或衣康酸-苯乙烯磺酸钠-丙烯酸共聚物的【PIA-SSANa-AA】分子量控制在3000~6000。

[0030] 发明中所述的丙烯酸-丙烯酰胺-2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸共聚物参照公司专利方法(专利号:ZL200710172035.3)进行制备,优选分子量在3000~4000之间。

[0031] 本发明还提供了一种阻垢分散剂在海水淡化中的应用,其中,阻垢分散剂的添加量为2~12mg/L;优选地,阻垢分散剂的添加量为3~6mg/L。

[0032] 本发明的技术方案与现有的技术相比,具有显著的优点:一是成本相对较低(以衣康酸为主的聚合物及PBTCB的使用);二是衣康酸形成的聚合物体系羧酸的官能团密度大,具有很好的阻垢分散效果,加药浓度相对偏低;三是采用苯乙烯磺酸盐作为磺酸盐的聚合物体系,热稳定性好,高温下不易分解,确保药剂具有充分的阻垢分散性能;四是将聚衣康酸体系与PBTCB/PBTCB体系进行有效组合,强化其药剂的协同性,在起到很好阻垢效果的同时,设备的防腐方面也有很好的效果,延长金属设备的使用寿命,确保装置的安全稳定运行。

[0033] 本发明中,所有组分的百分含量均指质量百分含量;所有聚合物的分子量均为粘均分子量,采用乌氏粘度法测量。

附图说明

[0034] 图1:为不加阻垢分散剂的情况下形成的硫酸钙晶体;

[0035] 图2:为加阻垢分散剂的情况下形成的硫酸钙晶体;

[0036] 图3:为试验完后的挂片表面情况;

[0037] 图4:为试验完后的挂片SEM分析;

[0038] 图5:为PIA-SSANa-MA共聚物的热重分析图。

具体实施方式

[0039] 以下的具体实施例对本发明进行了详细的描述,然而本发明并不限制于以下实施例。

[0040] 实施例1:

[0041] 阻垢分散剂中各组份比例如下:

2-磷酸丙烷-1,2,3 羧酸 (PBTCB) 5%

衣康酸-苯乙烯磺酸钠-甲基丙烯酸共聚物 (PIA-SSANa-MA) 48%

[0042] 聚衣康酸 (PIA) 9%

去离子水 38%

[0043] 实施例2:

[0044] 阻垢分散剂中各组份比例如下:

[0045]	衣康酸-苯乙烯磺酸钠-甲基丙烯酸共聚物 (PIA-SSANa-MA)	60%
[0046]	聚衣康酸 (PIA)	5%
[0047]	去离子水	35%
[0048]	实施例3:	
[0049]	阻垢分散剂中各组份比例如下:	
	2-磷酸丙烷-1,2,3 羧酸 (PBTCB)	16%
	2-磷酸丁烷-1,2,3 羧酸 (PBTCA)	9%
[0050]	衣康酸-苯乙烯磺酸钠-甲基丙烯酸共聚物 (PIA-SSANa-MA)	25%
	聚衣康酸 (PIA)	5%
	去离子水	45%
[0051]	实施例4:	
[0052]	阻垢分散剂中各组份比例如下:	
	2-磷酸丙烷-1,2,3 羧酸 (PBTCB)	10%
	衣康酸-苯乙烯磺酸钠-甲基丙烯酸共聚物 (PIA-SSANa-MA)	35%
[0053]	丙烯酸-丙烯酰胺-2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸共聚物	8%
	聚丙烯酸 (PAA)	9%
	去离子水	38%
[0054]	实施例5:	
[0055]	阻垢分散剂中各组份比例如下:	
[0056]	衣康酸-苯乙烯磺酸钠-甲基丙烯酸共聚物 (PIA-SSANa-MA)	54%
	聚丙烯酸 (PAA)	4%
[0057]	聚衣康酸 (PIA)	5%
	去离子水	37%
[0058]	实施例6:	
[0059]	阻垢分散剂中各组份比例如下:	
	2-磷酸丙烷-1,2,3 羧酸 (PBTCB)	4%
	衣康酸-苯乙烯磺酸钠-甲基丙烯酸共聚物 (PIA-SSANa-MA)	37%
[0060]	丙烯酸-丙烯酰胺-2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸共聚物	12%
	聚衣康酸 (PIA)	7%
	去离子水	40%

[0061] 为了验证其阻垢性能,我们对实施例1-6的配比产品进行了静态阻碳酸钙垢(参照国标GB/T 16632-2008)、静态阻硫酸钙垢及分散性能的测定。其中静态阻硫酸钙垢的测定,模拟常规蒸馏法海水淡化中浓缩倍率1.5倍的情况下,再次将钙离子浓度提至2000ppm,硫酸根离子的浓度提至4000ppm,氯离子浓度为45000ppm,pH调至8.56,试验温度为70度进行

试验;分散性能采用分散铁的方法进行,铁离子含量5.5ppm,钙离子含量100ppm,硫酸根离子含量200ppm,氯离子浓度为12000ppm,试验温度为50度,pH调至8.8进行试验。具体结果如下表一所示:

[0062] 表一:实施例的阻垢性能测定对比表

名称	药剂用量 ppm	阻碳酸钙垢率 (%)	阻硫酸钙垢率 (%)	分散性能 (透光率 %)
实施例 1	5	63.5	93.6	61.3
实施例 2	5	61.7	91.2	57.6
实施例 3	5	69.8	95.8	67.0
实施例 4	5	67.3	91.5	63.8
实施例 5	5	58.7	89.3	59.8
实施例 6	5	60.9	93.3	62.4
进口产品 1	5	66.3	93.7	56.4
进口产品 2	5	62.6	95.4	70.3

[0064] 备注:分散性能测定中,透光率越低,说明其药剂的分散性能越好。

[0065] 为了进一步的阐述本发明阻垢分散剂的阻垢机理,我们运用扫描电镜(SEM)对试验中收集的垢样生长情况进行了分析,具体的SEM图片如图1和图2所示。

[0066] 从SEM可以看出,未加入阻垢分散剂的空白体系中,生成的硫酸钙的晶体具有规整的构型,呈条形状(或柱形状),而加入阻垢分散剂(实施例3制备的阻垢分散剂)后,生成的硫酸钙晶体明显变得细碎,表面孔隙较多,垢体显得很软且松散,可能是阻垢分散剂对硫酸钙的阻垢机理主要是改变了晶体的微观形态,晶格发生畸变,阻垢分散剂分子占据了硫酸钙晶体生长面的某些活性生长点,使其晶格的排列不再规整而变得疏松多孔,垢体松软很容易被水流冲刷掉。

[0067] 为了进一步的说明本发明的阻垢分散剂具有较好的防腐性能,我们对实施例3中的产品采用不锈钢(304)挂片进行了缓蚀性能测定,测试方法参照GB/T 18175-2000,水样采用现场海水在浓缩1.5倍后的水体。并对试验后的挂片进行了SEM扫描分析,具体如图3和图4所示。

[0068] 图3为试验完后的挂片表面情况(从左至右依次为进口产品1-实施例-进口产品2),图4为试验完后的挂片SEM分析(从左至右依次为进口产品1-实施例-进口产品2),从试验后的挂片情况看,试验后挂片表面的纹理比较清晰,说明实施例3配方中的产品对蒸馏装置具有较好的缓蚀性能,即使在装置投入运行较长时间后,不锈钢内壁上的防腐涂层有破损或者脱落,添加本发明的阻垢分散剂后,能很好的防止内壁不锈钢体的腐蚀,确保装置的稳定安全的运行,延长设备的使用寿命。

[0069] 为了验证本发明的阻垢分散剂适合热法海水淡化系统使用,我们对自合成的衣康酸-苯乙烯磺酸钠-甲基丙烯酸共聚物(PIA-SSANa-MA,采用乙醇沉析后烘干的浅黄色粉末

送样测定)进行了热重分析,具体如下图5所示。

[0070] 从图5可以看出,采用衣康酸-苯乙烯磺酸钠-甲基丙烯酸单体合成的三元共聚物体系具有很好的耐温性,在120度左右存在失重峰,可能是低分子量的小分子物,在380度和440度左右出现失重峰,则表明聚合物才开始分解;进一步验证了本发明的产品具有较好的耐热性,是完全可以满足MSF(多级闪蒸)及MED(多效蒸馏)的工况要求。

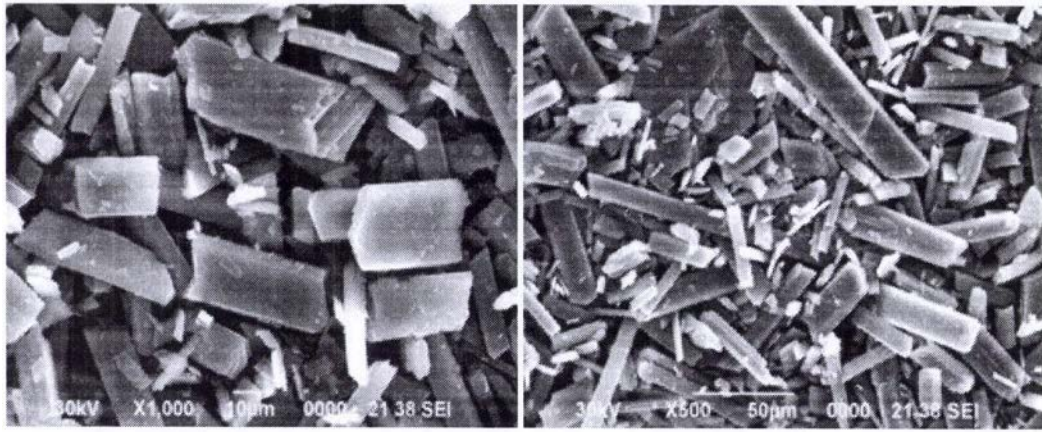


图1

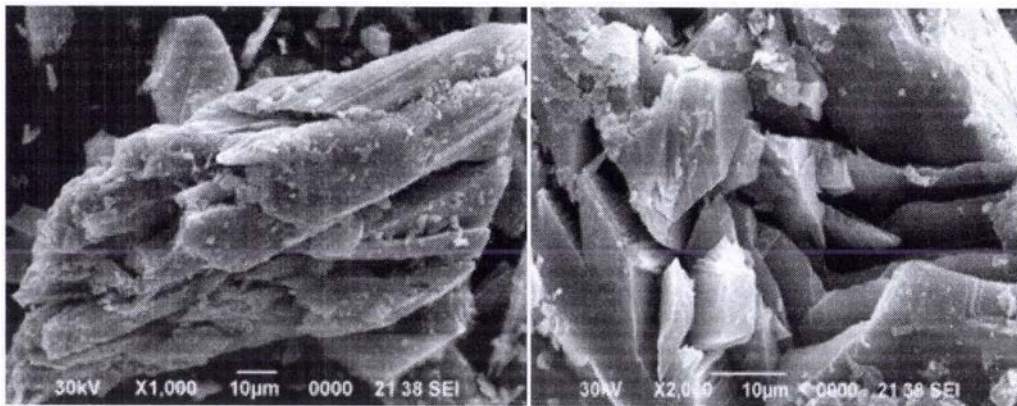


图2

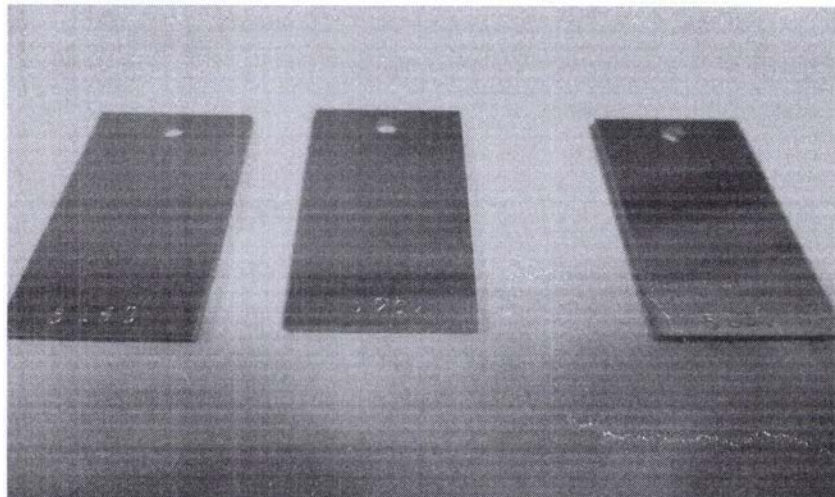


图3

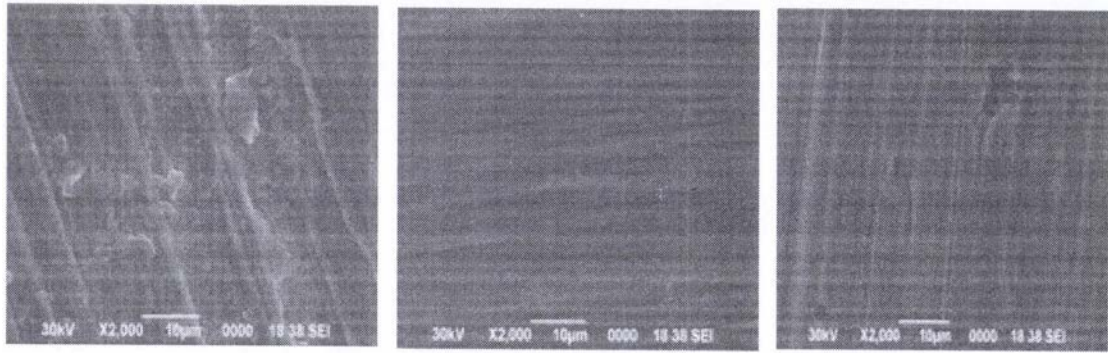


图4

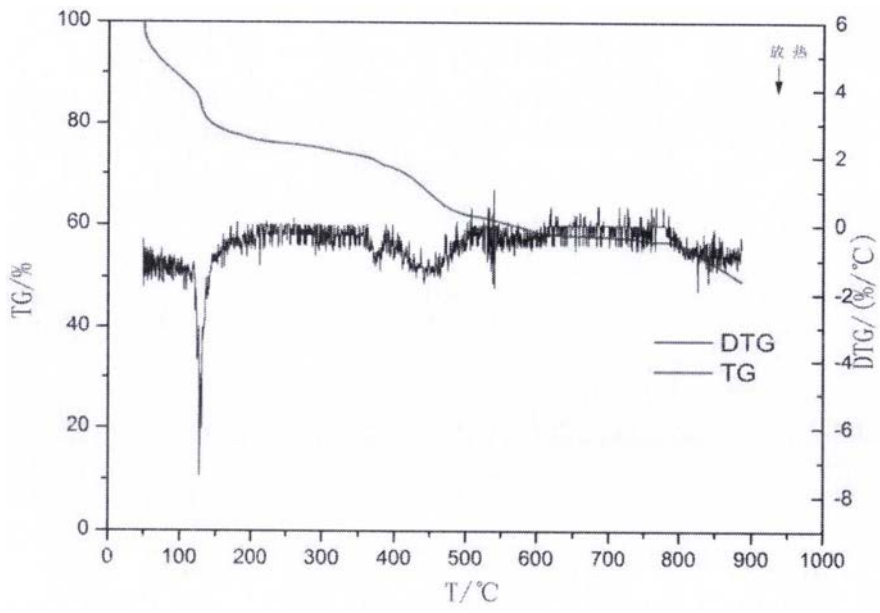


图5