

Synthesis and Scale Inhibition Properties of O,O'-Di(Methyl)Dithiophosphate Diethylammonium

Chengduan Wang, Qiaoling Zhang*, Chuan Lai, Dong Fu, Lvshan Zhou, Wan Gou

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

Email: *739931717@qq.com

Received: Dec. 14th, 2019; accepted: Dec. 27th, 2019; published: Jan. 3rd, 2020

Abstract

The scale inhibitor of O,O'-di(methyl)dithiophosphate diethylammonium (EDMDP) was synthesized by methanol, phosphorus pentasulfide and diethylamine, using cyclohexane as solvent. According to the national standard (GB/T 16632-2008) and (SY/T 5673-2002), the scale inhibition performance of O,O'-di(methyl)dithiophosphate diethylammonium (EDMDP) was evaluated. The experimental results show that the scale inhibition rate increases with the increase of EDMDP concentration. When EDMDP is 100 mg/L, the scale inhibition rate of calcium carbonate reaches 60%. Calcium sulfate inhibition efficiency can reach 60% or more, EDMDP and HEDP perform well in synergy.

Keywords

EDMDP, Scale Inhibitor, Scale Inhibition Performance, Scale Inhibition Rate

O,O'-二(甲基)二硫代磷酸二乙铵阻垢剂的合成与性能研究

王成端, 张巧玲*, 赖川, 符东, 周绿山, 苟万

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

Email: *739931717@qq.com

收稿日期: 2019年12月14日; 录用日期: 2019年12月27日; 发布日期: 2020年1月3日

*通讯作者。

摘要

实验以甲醇,五硫化二磷,二乙胺为原料,用环乙烷作溶剂,合成O,O'-二(甲基)二硫代磷酸二乙铵(EDMDP)阻垢剂。按国家标准(GB/T 16632-2008)和(SY/T 5673-2002)对EDMDP的阻碳酸钙和硫酸钙性能进行了评价,实验结果表明:随EDMDP浓度增加,其阻垢效果逐渐增加,当添加量为100 mg/L时,阻碳酸钙效率可达到60%,阻硫酸钙效率可达到60%以上,将EDMDP与HEDP复配后表现良好的协同作用。

关键词

EDMDP, 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).

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



Open Access

1. 引言

随着经济的持续发展和水资源的日益短缺,提高工业循环冷却水浓缩倍率成了解决水资源短缺问题的有效途径,然而循环水浓缩倍率的提高造成无机盐浓度的升高,造成无机物在换热器表面沉积,加剧设备结垢[1]。目前比较常用而且高效、经济的方法是利用化学水处理剂来抑制污垢在设备表面的形成[2]。迄今为止,阻垢剂的种类已有数千种,但功能基团只有几种,主要有羧酸基、膦酸基、羟基,其中还有一些辅助基团如磺酸基、硫酸基、聚氧乙烯基、氨基、酰胺基、膦酰基等,辅助基团的存在能够增强阻垢剂的亲水性和分散性能[3] [4] [5] [6]。有研究结果显示二乙胺是良好的水处理剂中间原料[7] [8],曹展梅曾以亚硫酸钠、环氧氯丙烷、二乙胺为原料合成出二乙胺双-2-羟基丙磺酸,发现该物质具有良好的缓蚀阻垢性能[9],王佳佳等人通过静态实验法对咪唑啉与二乙胺四甲叉磷酸钠复配后的阻垢缓蚀性能进行评价,结果表明复配物具有良好的阻垢缓蚀性能[10]。综合目前学者的研究经验,通过分析各功能基团对阻垢作用的贡献,本课题组利用甲醇、二乙胺、五硫化二磷设计合成出O,O'-二(甲基)二硫代磷酸二乙铵,并通过元素分析、红外分析、钙沉积法等手段研究该化合物的阻垢性能。

2. 实验部分

2.1. 实验试剂和仪器

试剂: 无水甲醇、二乙胺、五硫化二磷、环己烷、氯化钙、碳酸氢钠、氢氧化钠、二乙胺四乙酸二钠、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、旋转蒸发仪、数字熔点仪。

2.2. 实验合成过程

向装有搅拌器和温度计的三口烧瓶中加入 22.2 g P_2S_5 (0.1 mol)和 60 ml 环己烷,加热至 $60^{\circ}C \sim 70^{\circ}C$,搅拌状态下 30 min 内滴加 12 ml 甲醇(0.4 mol),滴加完毕后,缓慢升温至回流状态,回流 2 h,活性炭脱色,趁热过滤,冷却至室温,搅拌并逐滴滴加 22 ml 二乙胺(约 0.2 ml),室温静置后减压过滤,经丙酮洗

涂后, 进行重结晶, 得到 18.92 g 白色针状固体, 收率为 75.6%, 其结构如图 1 所示[11][12]:

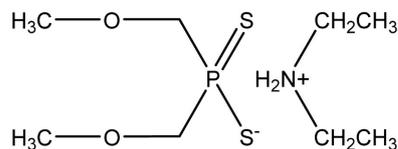


Figure 1. Schematic diagram of O, O'-di (methyl)diethylammonium dithiophosphate scale inhibitor
图 1. O,O'-二(甲基)二硫代磷酸二乙铵阻垢剂结构示意图

2.3. 阻碳酸钙性能评定

实验按照国家标准(GB/T 16632-2008)碳酸钙沉积法[13], 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 = 9, 向其中加入不同浓度的 EDMDP 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[14]。阻垢效率 η 的计算公式如下[13]:

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

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)。

2.4. 阻硫酸钙性能评定

按照油田用阻垢性能评定标准(SY/T 5673-2002)进行阻硫酸钙性能测试, 步骤如下: 配制实验用的 CaCl_2 , Na_2SO_4 标准溶液, pH 缓冲溶液, EDTA 标准液, 控制 $[\text{Ca}^{2+}] = 6800 \text{ mg/L}$ (以 CaSO_4), $[\text{SO}_4^{2-}] = 7200 \text{ mg/L}$ (以 Na_2SO_4), pH = 9, 向其中加入不同浓度的 EDMDP 阻垢剂, 制备实验水样, 然后放入 70°C 恒温水浴中, 反应 6 h 后取出, 自然冷却后过滤, 用 EDTA 滴定滤液中 Ca^{2+} 的浓度, 阻垢率计算公式同式(1)。

2.5. 检测结果精确度

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 2%。

3. 结果与讨论

3.1. 阻垢剂的红外光谱分析

经对 O,O'-二(甲基)二硫代磷酸二乙铵目标产物元素分析($\text{C}_6\text{H}_{18}\text{NO}_2\text{PS}_2$), 实测值% N 5.94; C 32.16; H 8.12; 理论值% N 6.19; C 31.86; H 7.96。

图 2 为 O,O'-二(甲基)二硫代磷酸二乙铵的红外吸收光谱图, 谱图中在 3101 cm^{-1} 处为 N-H 伸缩振动峰, 1012 cm^{-1} 左右的强峰为 P-O-C 的伸缩振动峰, 768 cm^{-1} 和 735 cm^{-1} 的强峰和中强峰为 PS_2 的不对称伸缩振动峰, 555 cm^{-1} 处的中强峰为 PS_2 的对称伸缩振动峰; 在 2729 cm^{-1} , 2823 cm^{-1} , 2990 cm^{-1} 为饱和 C-H 键的伸缩振动峰, 而在 1454 cm^{-1} , 1388 cm^{-1} , 1178 cm^{-1} 处为 C-H 键的弯曲振动峰, 3436 cm^{-1} 处为 KBr 压片中水的 O-H 键伸缩振动吸收峰。综合元素分析和红外吸收光谱图可以看出, 目标产物 EDMDP 成功合成。

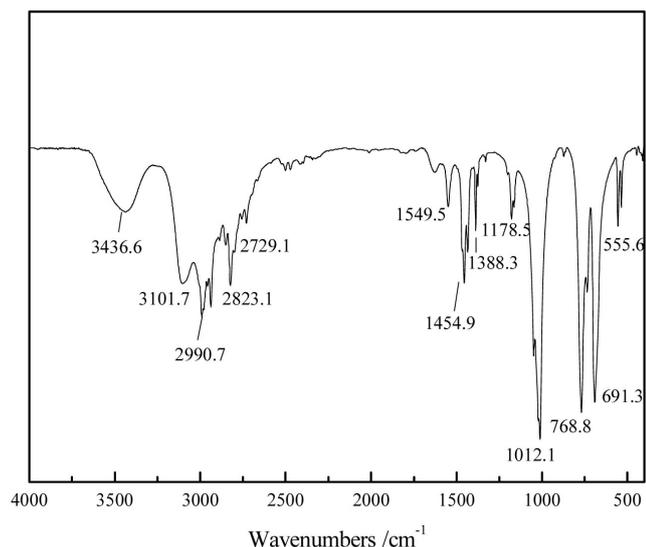


Figure 2. Infrared spectrum of EDMDP
图 2. EDMDP 红外光谱

3.2. 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甲醇-二乙胺添加量分别为 20 mg/L、40 mg/L、60 mg/L、80 mg/L、100 mg/L 时对碳酸钙的抑制效果，实验结果如图 3 所示。

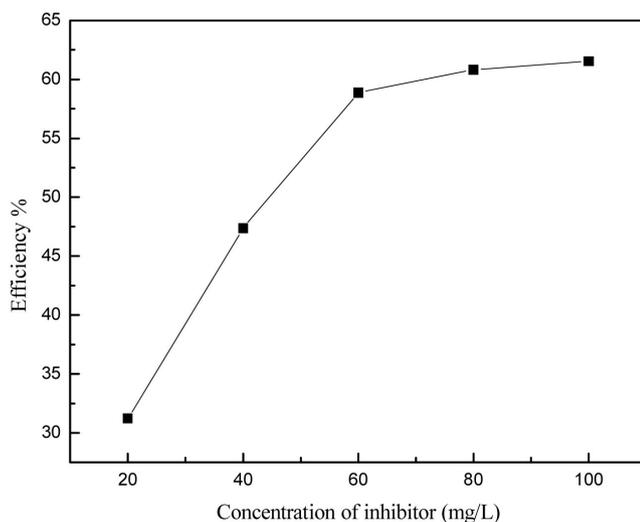


Figure 3. Effects of EDMDP additions on the performance of calcium carbonate
图 3. EDMDP 添加量对阻碳酸钙性能的影响

由图 3 可见，随着阻垢剂添加量的增加，目标化合物对碳酸钙的抑制作用逐渐增加，当阻垢剂浓度较小时，阻碳酸钙效率增加较快，当添加量大于 60 mg/L 时，随着 EDMDP 浓度的增加，碳酸钙的阻垢率呈缓慢增长趋势。

3.3. EDMDP 与 HEDP 阻碳酸钙性能比较

为了进一步考察甲醇-二乙胺对 CaCO_3 的抑制效果，实验选择 DEMDP 与羟基乙叉二磷酸(HEDP)在

相同的实验条件下进行阻垢性能比较,结果如图4,可见随着阻垢剂浓度的增加,HEDP对碳酸钙的抑制性能呈增加趋势,在添加量很小时,其阻垢率可达到50%以上。与HEDP相比,EDMDP的阻垢性不及HEDP。

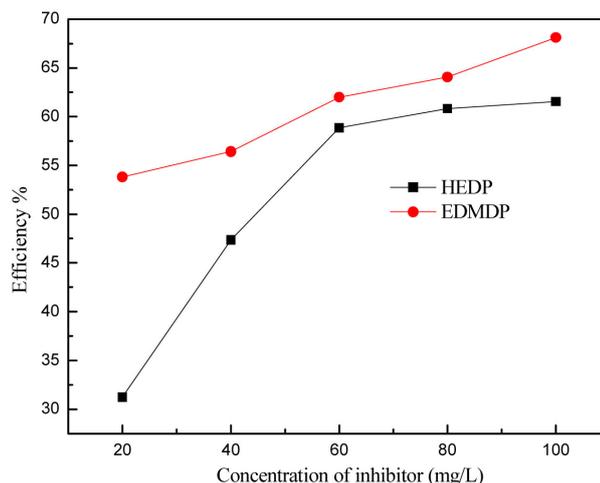


Figure 4. Performance comparison of EDMDP and HEDP against calcium carbonate scale
图 4. EDMDP 与 HEDP 阻碳酸钙垢性能比较

3.4. 不同阻垢剂添加量对阻硫酸钙性能的影响

采用静态实验法测定 EDMDP 添加量分别为 20 mg/L、40 mg/L、60 mg/L、80 mg/L、100 mg/L 时对硫酸钙的抑制效果,实验结果如图 5 所示。

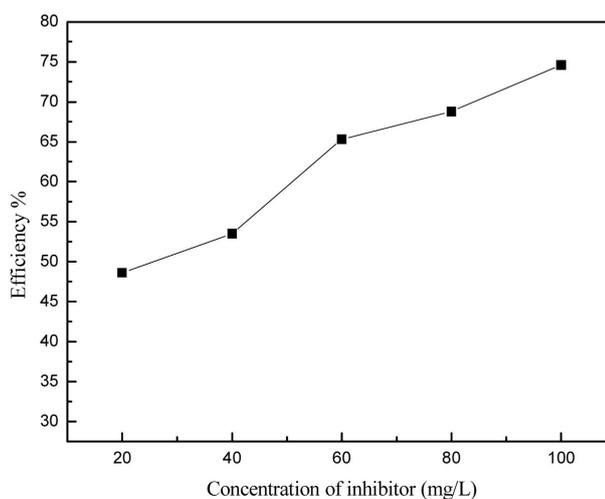


Figure 5. Effect of different antiscalant additions on the performance of calcium sulfate
图 5. 不同阻垢剂添加量对阻硫酸钙性能的影响

从图 5 可以看出,随着阻垢剂添加量的增加,EDMDP 对硫酸钙的抑制作用逐渐增加,当阻垢剂添加量为 20 mg/L 时,阻硫酸钙效率可达到 50%,当阻垢剂浓度小于 60 mg/L 时,随着 EDMDP 浓度的增加,阻垢效率增长较快,当浓度高于 60 mg/L 时,EDMDP 阻硫酸钙垢的效率随添加量的增加呈缓慢增长趋势。

3.5. EDMDP 与 HEDP 阻硫酸钙性能比较

为了进一步考察 EDMDP 对 CaSO_3 的抑制效果, 实验选择 DEMDP 与羟基乙叉二磷酸(HEDP)在相同的实验条件下进行阻垢性能比较, 结果如图 6。

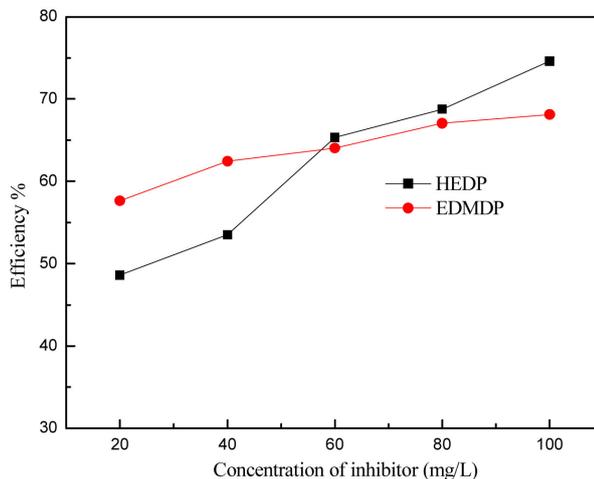


Figure 6. Comparison of EDMDP and HEDP calcium sulfate resistance
图 6. EDMDP 与 HEDP 阻硫酸钙性能比较

从实验结果可以看出, 在相同实验条件下, EDMDP 与 HEDP 阻硫酸钙效率均随添加量的增加而增加, 当阻垢剂添加量小于 60 mg/L 时, HEDP 的阻硫酸钙效果较好, 而当浓度超过 60 mg/L 时, EDMDP 表现出良好的阻垢性。

3.6. EDMDP 与 HEDP 复配后的阻碳酸钙性能

实验将 EDMDP 与 HEDP 以不同配比的形式进行复配, 控制水样中阻垢剂总浓度为 100 mg/L, 横坐标为 0, 表示水样中 EDMDP 的浓度为 0 mg/L, HEDP 的浓度为 100 mg/L。实验方法同 3.2, 测定不同配比复配的阻垢剂对 CaCO_3 的抑制效果, 实验结果如图 7。

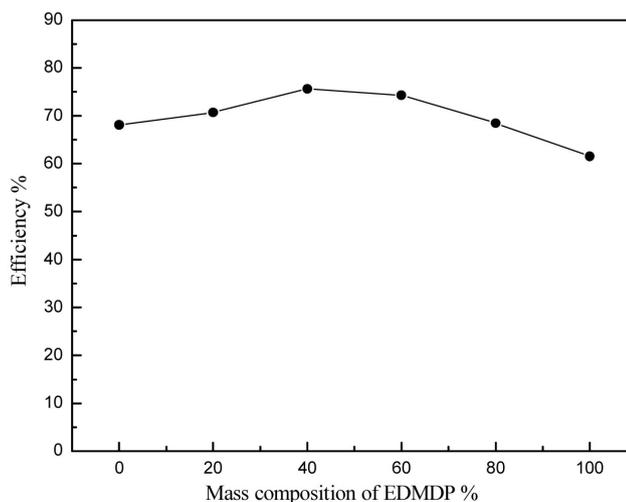


Figure 7. Scale inhibition performance after EDMDP and HEDP compounded
图 7. EDMDP 与 HEDP 复配后阻碳酸钙性能

由图7可见,当EDMDP与HEDP以不同的质量比复配后,阻垢效果均优于EDMDP和HEDP单独存在时的性能;且随着混合物阻垢剂中EDMDP含量的升高,阻垢效果呈现先升高后降低的趋势,当EDMDP的质量组成为40%时,阻垢效率可达到75%,说明EDMDP与HEDP复配后能够增强阻垢剂的性能,且当EDMDP与HEDP的质量比为2:3复配后可达到最佳的阻垢效果。

4. 结论

1) 由甲醇、五硫化二磷、二乙胺反应合成的化合物O,O'-二(甲基)二硫代磷酸二乙铵(EDMDP)表现出较好的阻垢效果,当添加量为100 mg/L时,其阻碳酸钙效率可以达到60%,阻硫酸钙效率可达到75%。

2) 在相同实验条件下,EDMDP的阻碳酸钙性能在全浓度范围内比HEDP差,当添加量小于60 mg/L时,HEDP的阻硫酸钙效果较好,而当浓度超过60 mg/L时,EDMDP表现出良好的阻垢性。

3) 将EDMDP与HEDP以不同的质量比复配后表现出良好的协同效应,当质量比为2:3时阻垢效果最佳。

基金项目

由四川省科技厅项目(项目编号:2018JY0061);四川省教育厅项目(项目编号:18CZ0038);达州市科技计划项目(KJJ2019001);四川文理学院项目(项目编号:2018SCL001Z,2018KC005Z);提供资助。

参考文献

- [1] 蔡世军,赵新义,王莹莹.循环冷却水节水技术研究进展[J].工业水处理,2009,29(3):4-8.
- [2] 张家权.循环冷却水系统中水处理药剂实际应用研究[D]:[硕士学位论文].青岛:中国石油大学(华东),2014.
- [3] 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.
- [4] 雷武,张曙光,夏明珠,等.多氨基多醚基亚甲基膦酸的合成及其阻垢机理的MD模拟[J].化学学报,2006,64(12):1291-1298.
- [5] 孟江燕,刘逸,杨明杰.超低分子量聚丙烯酸钠的制备及其阻垢性能研究[J].南昌航空大学学报(自然科学版),2014,28(4):39-42.
- [6] 彭玲.乙二胺和马来酸酐改性合成聚天门冬氨酸/盐(PASP)及其阻垢性能研究[D]:[硕士学位论文].石家庄:石家庄铁道大学,2017.
- [7] 吕翔,雷武,夏明珠,王风云.多氨基多醚基亚甲基膦酸盐的合成与阻垢性能[J].工业水处理,2007(12):43-46.
- [8] 潘献辉,吴芸芳,王晓楠.水处理药剂产品标准现状及发展建议[J].中国给水排水,2014,30(10):14-18.
- [9] 曹展梅.乙二胺双-2-羟基丙磺酸(EDHPS)的合成及阻垢缓蚀性能研究[J].工业水处理,2006(1):24-27.
- [10] 王佳佳,石国军,纪艳娟.咪唑啉/乙二胺四甲叉膦酸钠复配缓蚀阻垢剂的性能[J].腐蚀与防护,2016,37(7):602-608.
- [11] 邹立科,赖川,谢斌,等.O,O'-二(苯基)二硫代磷酸-N,N-二乙铵对Q235钢在硫酸溶液中的缓蚀性能研究[J].化学研究与应用,2011,23(9):1174-1178.
- [12] 国家标准编写委员会.GB/T 16632-2008 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.
- [13] 赖川.O,O'-二烷基二硫代磷酸-N,N-二乙铵及其配合物的合成、表征和性质研究[D]:[硕士学位论文].成都:四川理工学院,2012.
- [14] 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.