



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110407331 A

(43)申请公布日 2019.11.05

(21)申请号 201910506067.5

(22)申请日 2019.06.12

(71)申请人 李辉

地址 434300 湖北省荆门市公安县斑竹垱
镇花园村六组3号

(72)发明人 李辉

(51)Int.Cl.

C02F 3/34(2006.01)

C02F 5/14(2006.01)

C08F 251/00(2006.01)

C12N 11/14(2006.01)

C12N 11/08(2006.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54)发明名称

一种绿色缓释阻垢剂的制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种绿色缓释阻垢剂的制备方法,属于添加剂技术领域。本发明首先利用高碘酸钠对淀粉进行改性,使其形成醛基,随后与再表面活性剂进行球磨改性,提高耐硬水性,而且通过球磨可以增加改性淀粉活性,同时表面活性剂中的3-氨基丙基三乙氧基硅烷分解产生硅氧键,使改性淀粉结合硅氧键,增加了与基材的结合性能,再与丙烯酸丁酯、丙烯酰胺进行接枝反应,同时加入添加剂引入活性体,增加与钙离子等进行结合,同时利用活性体可以很好的与马来酸酐、氨水等进行混合反应,配合混合酶,利用酶对淀粉的分解,可以使沉积的钙离子等物质缓慢脱离基材,并且所使用的原料可降解,有效解决了目前阻垢剂毒性大,易造成环境污染的问题。

1. 一种绿色缓释阻垢剂的制备方法,其特征在于,该制备方法包括如下步骤:

(1) 将淀粉、混合溶剂按质量比1:8~10混合均匀,加热至60~70℃,再加入淀粉质量10~15%的改性剂,升温,冷却,静置,喷雾干燥,收集干燥物;

(2) 将干燥物、表面活性剂及水按质量比13~15:2:2~5进行球磨,收集球磨物,按重量份数计,取100~150份水、70~80份二甲基甲酰胺、30~40份球磨物、13~15份丙烯酸丁酯、10~12份丙烯酰胺、3~6份添加剂、1~3份引发剂;

(3) 将水、二甲基甲酰胺、球磨物、丙烯酸丁酯、丙烯酰胺放入反应釜中,使用氮气保护,预热,再加入添加剂、引发剂,升温,搅拌反应,降温,趁热出料,冷冻干燥,收集冷冻干燥物;

(4) 将冷冻干燥物、氨水及马来酸酐按质量比4~7:13~16:1~3混合,在180~190℃,搅拌,冷却至室温,再加入冷冻干燥物质量8~12%的负载酶,搅拌均匀,冷冻干燥,洗涤,干燥,即得绿色缓释阻垢剂。

2. 根据权利要求1所述绿色缓释阻垢剂的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中混合溶剂为乙醇溶液、甘油按体积比9~11:5混合而成。

3. 根据权利要求1所述绿色缓释阻垢剂的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中改性剂为柠檬酸、高碘酸钠按质量比3~7:4混合而成。

4. 根据权利要求1所述绿色缓释阻垢剂的制备方法,其特征在于,所述步骤(2)中表面活性剂为3-氨基丙基三乙氧基硅烷、椰油酰胺丙基甜菜碱按质量比1:3~5混合而成。

5. 根据权利要求1所述绿色缓释阻垢剂的制备方法,其特征在于,所述添加剂为乙烯基乙酸、马来酸酐中的任意一种。

6. 根据权利要求1所述绿色缓释阻垢剂的制备方法,其特征在于,所述引发剂为过硫酸钠、高锰酸钾按质量比3:1~3混合而成。

7. 根据权利要求1所述绿色缓释阻垢剂的制备方法,其特征在于,所述步骤(4)中负载酶的制备方法为:

A. 将混合物、水及辅助剂按质量比5~7:13:1超声震荡,使用调节pH至2.5~3.0,静置,再使用氢氧化钠溶液调节pH至13,加入混合物质量3~5%的碳酸氢钠,在80~90℃加热;

B. 在加热结束后,冷却,出料,过滤,干燥,收集干燥物,将干燥物与水按质量比2:5~7进行混合,使用氢氧化钠溶液调节pH至8.0,静置,过滤,收集滤渣,洗涤至中性,收集洗涤物;

C. 将洗涤物、添加酶、聚谷氨酸、水按质量比2:4~6:3:13混合均匀,静置,冷冻干燥,即得负载酶。

8. 根据权利要求7所述绿色缓释阻垢剂的制备方法,其特征在于,所述步骤A中混合物为硝酸铁、硝酸亚铁按质量比4:2~5混合均匀,即得金属盐。

9. 根据权利要求7所述绿色缓释阻垢剂的制备方法,其特征在于,所述步骤A中辅助剂为钛酸四丁酯、氯化钛按等质量混合而成。

10. 根据权利要求7所述绿色缓释阻垢剂的制备方法,其特征在于,所述步骤C中添加酶为将淀粉酶、木瓜蛋白酶按质量比3:2~4混合而成。

一种绿色缓释阻垢剂的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种绿色缓释阻垢剂的制备方法,属于添加剂技术领域。

背景技术

[0002] 阻垢剂是具有能分散水中的难溶性无机盐、阻止或干扰难溶性无机盐在金属表面的沉淀、结垢功能,并维持金属设备有良好的传热效果的一类药剂。由于淡水资源的日益短缺,工业上循环冷却水处理药剂越来越受到人们的重视,循环冷却水伴随着生产的全过程,占总用水量的70~80%。在工业生产中,经常采用循环水对设备进行降温或热传递。循环水因其在系统中会蒸发部分水蒸气,使得系统中的盐浓度增大,而高浓度的含盐水体在以钢、铜结构为主体的设备、管道中容易出现结垢或是腐蚀的问题,循环冷却水系统运行过程中,结垢会给生产带来严重后果,降低换热效率,甚至引起停工,给工业生产带来极大经济损失。为减缓结垢,使冷却水系统能有效、稳定地运行,在冷却水中加入水处理阻垢剂,是一种的比较经济也是常用的方法。

[0003] 阻垢剂在工业上常用的形式主要有缓蚀剂和分散剂两种,缓蚀剂主要有以下类型:无机聚合磷酸盐,有机多元磷酸,葡萄糖酸和单宁酸等,循环水系统中多采用磷系配方,其中用的最多的是有机多元磷酸,例如羟基乙叉二膦酸(HDPE)、氨基三甲叉膦酸(ATMP)、乙二胺四甲叉膦酸(EDTMP)等。分散剂主要是中、低相对分子质量的水溶性聚合物,包括均聚物和共聚物两大类,其中均聚物有聚丙烯酸及其钠盐、水解聚马来酸酐等,均聚物由于其结构的局限性,分散阻垢能力也有限,而共聚物的品种则较多,以丙烯酸系和马来酸系的两元或三元共聚物为主,虽大大提高了分散阻垢能力,但缓蚀性能相对较差。

[0004] 目前通常使用无机聚磷酸盐、有机磷酸、磷羧酸、亚硝酸盐、锌盐以及钼酸盐等原料作为阻垢剂。采用上述阻垢剂虽然有一定作用,但在实际使用中也会存在一些问题:阻垢剂组成成分中含有亚硝酸盐、钼酸盐为有毒物质,不仅对人体有危害,对环境也会造成污染。因此,生产出一种无毒污染的阻垢剂迫在眉睫。

发明内容

[0005] 本发明所要解决的技术问题:针对目前阻垢剂毒性大,易造成环境污染的问题,本发明提供了一种绿色缓释阻垢剂的制备方法。

[0006] 为解决上述技术问题,本发明采用如下所述的技术方案是:

一种绿色缓释阻垢剂的制备方法,该制备方法包括如下步骤:

(1)将淀粉、混合溶剂按质量比1:8~10混合均匀,加热至60~70℃,再加入淀粉质量10~15%的改性剂,升温,冷却,静置,喷雾干燥,收集干燥物;

(2)将干燥物、表面活性剂及水按质量比13~15:2:2~5进行球磨,收集球磨物,按重量份数计,取100~150份水、70~80份二甲基甲酰胺、30~40份球磨物、13~15份丙烯酸丁酯、10~12份丙烯酰胺、3~6份添加剂、1~3份引发剂;

(3)将水、二甲基甲酰胺、球磨物、丙烯酸丁酯、丙烯酰胺放入反应釜中,使用氮气保护,

预热,再加入添加剂、引发剂,升温,搅拌反应,降温,趁热出料,冷冻干燥,收集冷冻干燥物;

(4)将冷冻干燥物、氨水及马来酸酐按质量比4~7:13~16:1~3混合,在180~190℃,搅拌,冷却至室温,再加入冷冻干燥物质量8~12%的混合酶,搅拌均匀,冷冻干燥,洗涤,干燥,即得绿色缓释阻垢剂。

[0007] 所述步骤(1)中混合溶剂为乙醇溶液、甘油按体积比9~11:5混合而成。

[0008] 所述步骤(1)中改性剂为柠檬酸、高碘酸钠按质量比3~7:4混合而成。

[0009] 所述步骤(2)中表面活性剂为3-氨基丙基三乙氧基硅烷、椰油酰胺丙基甜菜碱按质量比1:3~5混合而成。

[0010] 所述添加剂为乙烯基乙酸、马来酸酐中的任意一种。

[0011] 所述引发剂为过硫酸钠、高锰酸钾按质量比3:1~3混合而成。

[0012] 所述步骤(4)中负载酶的制备方法为:

A.将混合物、水及辅助剂按质量比5~7:13:1超声震荡,使用调节pH至2.5~3.0,静置,再使用氢氧化钠溶液调节pH至13,加入混合物质量3~5%的碳酸氢钠,在80~90℃加热;

B.在加热结束后,冷却,出料,过滤,干燥,收集干燥物,将干燥物与水按质量比2:5~7进行混合,使用氢氧化钠溶液调节pH至8.0,静置,过滤,收集滤渣,洗涤至中性,收集洗涤物;

C.将洗涤物、添加酶、聚谷氨酸、水按质量比2:4~6:3:13混合均匀,静置,冷冻干燥,即得负载酶。

[0013] 所述步骤A中混合物为硝酸铁、硝酸亚铁按质量比4:2~5混合均匀,即得金属盐。

[0014] 所述步骤A中辅助剂为钛酸四丁酯、氯化钛按等质量混合而成。

[0015] 所述步骤C中添加酶为将淀粉酶、木瓜蛋白酶按质量比3:2~4混合而成。

[0016] 本发明与其他方法相比,有益技术效果是:

本发明首先利用高碘酸钠对淀粉进行改性,使其形成醛基,随后与再表面活性剂进行球磨改性,提高耐硬水性,而且通过球磨可以增加改性淀粉活性,同时表面活性剂中的3-氨基丙基三乙氧基硅烷分解产生硅氧键,使改性淀粉结合硅氧键,增加了与基材的结合性能,再与丙烯酸丁酯、丙烯酰胺进行接枝反应,同时加入添加剂引入活性体,增加与钙离子等进行结合,同时利用活性体可以很好的与马来酸酐、氨水等进行混合反应形成聚谷氨酸,并且使改性淀粉接枝聚谷氨酸,进一步提高阻垢效率,配合混合酶,利用酶对淀粉的分解,可以使沉积的钙离子等物质缓慢脱离基材,并且所使用的原料可降解,有效解决了目前阻垢剂毒性大,易造成环境污染的问题。

具体实施方式

[0017] 混合溶剂为1.2mol/L乙醇溶液、甘油按体积比9~11:5混合而成。

[0018] 改性剂为柠檬酸、高碘酸钠按质量比3~7:4混合而成。

[0019] 表面活性剂为3-氨基丙基三乙氧基硅烷、椰油酰胺丙基甜菜碱按质量比1:3~5混合而成。

[0020] 添加剂为乙烯基乙酸、马来酸酐中的任意一种。

[0021] 引发剂为过硫酸钠、高锰酸钾按质量比3:1~3混合而成。

[0022] 混合物为硝酸铁、硝酸亚铁按质量比4:2~5混合均匀,即得金属盐。

[0023] 辅助剂为钛酸四丁酯、氯化钛按等质量混合而成。

[0024] 添加酶为将淀粉酶、木瓜蛋白酶按质量比3:2~4混合而成。

[0025] 负载酶的制备方法为：

A. 将混合物、水及辅助剂按质量比5~7:13:1超声震荡10min,使用调节pH至2.5~3.0,静置3h,再使用氢氧化钠溶液调节pH至13,加入混合物质量3~5%的碳酸氢钠,在80~90℃加热5h;

B. 在加热结束后,冷却至室温,出料,过滤,将滤饼干燥,收集干燥物,将干燥物与水按质量比2:5~7进行混合,使用氢氧化钠溶液调节pH至8.0,静置2h,过滤,收集滤渣,洗涤至中性,收集洗涤物;

C. 将洗涤物、添加酶、聚谷氨酸、水按质量比2:4~6:3:13混合均匀,静置3h,冷冻干燥,即得负载酶。

[0026] 一种绿色缓释阻垢剂的制备方法,该制备方法包括如下步骤:

(1) 将淀粉、混合溶剂按质量比1:8~10混合均匀,加热至60~70℃,再加入淀粉质量10~15%的改性剂,升温至100~105℃,保温2~4h,冷却至室温,静置1h,喷雾干燥,收集干燥物;

(2) 将干燥物、表面活性剂及水按质量比13~15:2:2~5以600r/min进行球磨50min,收集球磨物,按重量份数计,取100~150份水、70~80份二甲基甲酰胺、30~40份球磨物、13~15份丙烯酸丁酯、10~12份丙烯酰胺、3~6份添加剂、1~3份引发剂;

(3) 将水、二甲基甲酰胺、球磨物、丙烯酸丁酯、丙烯酰胺放入反应釜中,使用氮气保护,在60℃预热50min,再加入添加剂、引发剂,升温至105~110℃,搅拌反应5h,降温至50~60℃,趁热出料,冷冻干燥,收集冷冻干燥物;

(4) 将冷冻干燥物、1.1mol/L氨水及马来酸酐按质量比4~7:13~16:1~3混合,在180~190℃,搅拌3~5h,冷却至室温,再加入冷冻干燥物质量8~12%的混合酶,搅拌均匀,冷冻干燥,收集干燥物,使用无水乙醇洗涤干燥物,干燥,即得绿色缓释阻垢剂。

[0027] 实施例1

混合物为硝酸铁、硝酸亚铁按质量比4:2混合均匀,即得金属盐。

[0028] 辅助剂为钛酸四丁酯、氯化钛按等质量混合而成。

[0029] 添加酶为将淀粉酶、木瓜蛋白酶按质量比3:2混合而成。

[0030] 负载酶的制备方法为：

A. 将混合物、水及辅助剂按质量比5:13:1超声震荡10min,使用调节pH至2.5,静置3h,再使用氢氧化钠溶液调节pH至13,加入混合物质量3%的碳酸氢钠,在80℃加热5h;

B. 在加热结束后,冷却至室温,出料,过滤,将滤饼干燥,收集干燥物,将干燥物与水按质量比2:5进行混合,使用氢氧化钠溶液调节pH至8.0,静置2h,过滤,收集滤渣,洗涤至中性,收集洗涤物;

C. 将洗涤物、添加酶、聚谷氨酸、水按质量比2:4:3:13混合均匀,静置3h,冷冻干燥,即得负载酶。

[0031] 另外负载酶也可以直接利用添加酶进行使用,效果相等。

[0032] 混合溶剂为1.2mol/L乙醇溶液、甘油按体积比11:5混合而成。

[0033] 改性剂为柠檬酸、高碘酸钠按质量比7:4混合而成。

[0034] 表面活性剂为3-氨基丙基三乙氧基硅烷、椰油酰胺丙基甜菜碱按质量比1:5混合而成。

[0035] 添加剂为乙烯基乙酸。

[0036] 引发剂为过硫酸钠、高锰酸钾按质量比3:3混合而成。

[0037] 一种绿色缓释阻垢剂的制备方法,该制备方法包括如下步骤:

(1)将淀粉、混合溶剂按质量比1:10混合均匀,加热至70℃,再加入淀粉质量15%的改性剂,升温至105℃,保温4h,冷却至室温,静置1h,喷雾干燥,收集干燥物;

(2)将干燥物、表面活性剂及水按质量比15:2:5以600r/min进行球磨50min,收集球磨物,按重量份数计,取150份水、80份二甲基甲酰胺、40份球磨物、15份丙烯酸丁酯、12份丙烯酰胺、6份添加剂、3份引发剂;

(3)将水、二甲基甲酰胺、球磨物、丙烯酸丁酯、丙烯酰胺放入反应釜中,使用氮气保护,在60℃预热50min,再加入添加剂、引发剂,升温至110℃,搅拌反应5h,降温至60℃,趁热出料,冷冻干燥,收集冷冻干燥物;

(4)将冷冻干燥物、1.1mol/L氨水及马来酸酐按质量比7:16:3混合,在190℃,搅拌5h,冷却至室温,再加入冷冻干燥物质量12%的混合酶,搅拌均匀,冷冻干燥,收集干燥物,使用无水乙醇洗涤干燥物,干燥,即得绿色缓释阻垢剂。

[0038] 实施例2

混合溶剂为1.2mol/L乙醇溶液、甘油按体积比10:5混合而成。

[0039] 改性剂为柠檬酸、高碘酸钠按质量比5:4混合而成。

[0040] 表面活性剂为3-氨基丙基三乙氧基硅烷、椰油酰胺丙基甜菜碱按质量比1:4混合而成。

[0041] 添加剂为马来酸酐。

[0042] 引发剂为过硫酸钠、高锰酸钾按质量比3:2混合而成。

[0043] 混合物为硝酸铁、硝酸亚铁按质量比4:3混合均匀,即得金属盐。

[0044] 辅助剂为钛酸四丁酯、氯化钛按等质量混合而成。

[0045] 添加酶为将淀粉酶、木瓜蛋白酶按质量比3:3混合而成。

[0046] 负载酶的制备方法为:

A.将混合物、水及辅助剂按质量比6:13:1超声震荡10min,使用调节pH至2.5,静置3h,再使用氢氧化钠溶液调节pH至13,加入混合物质量4%的碳酸氢钠,在85℃加热5h;

B.在加热结束后,冷却至室温,出料,过滤,将滤饼干燥,收集干燥物,将干燥物与水按质量比2:6进行混合,使用氢氧化钠溶液调节pH至8.0,静置2h,过滤,收集滤渣,洗涤至中性,收集洗涤物;

C.将洗涤物、添加酶、聚谷氨酸、水按质量比2:5:3:13混合均匀,静置3h,冷冻干燥,即得负载酶。

[0047] 另外负载酶也可以直接利用添加酶进行使用,效果相等。

[0048] 一种绿色缓释阻垢剂的制备方法,该制备方法包括如下步骤:

(1)将淀粉、混合溶剂按质量比1:9混合均匀,加热至65℃,再加入淀粉质量13%的改性剂,升温至103℃,保温3h,冷却至室温,静置1h,喷雾干燥,收集干燥物;

(2)将干燥物、表面活性剂及水按质量比14:2:3以600r/min进行球磨50min,收集球磨

物,按重量份数计,取130份水、75份二甲基甲酰胺、35份球磨物、14份丙烯酸丁酯、11份丙烯酰胺、5份添加剂、2份引发剂;

(3)将水、二甲基甲酰胺、球磨物、丙烯酸丁酯、丙烯酰胺放入反应釜中,使用氮气保护,在60℃预热50min,再加入添加剂、引发剂,升温至108℃,搅拌反应5h,降温至55℃,趁热出料,冷冻干燥,收集冷冻干燥物;

(4)将冷冻干燥物、1.1mol/L氨水及马来酸酐按质量比6:15:2混合,在185℃,搅拌4h,冷却至室温,再加入冷冻干燥物质量10%的混合酶,搅拌均匀,冷冻干燥,收集干燥物,使用无水乙醇洗涤干燥物,干燥,即得绿色缓释阻垢剂。

[0049] 实施例3

混合溶剂为1.2mol/L乙醇溶液、甘油按体积比9:5混合而成。

[0050] 改性剂为柠檬酸、高碘酸钠按质量比3:4混合而成。

[0051] 表面活性剂为3-氨基丙基三乙氧基硅烷、椰油酰胺丙基甜菜碱按质量比1:3混合而成。

[0052] 添加剂为乙烯基乙酸。

[0053] 引发剂为过硫酸钠、高锰酸钾按质量比3:1混合而成。

[0054] 混合物为硝酸铁、硝酸亚铁按质量比4:5混合均匀,即得金属盐。

[0055] 辅助剂为钛酸四丁酯、氯化钛按等质量混合而成。

[0056] 添加酶为将淀粉酶、木瓜蛋白酶按质量比3:4混合而成。

[0057] 负载酶的制备方法为:

A.将混合物、水及辅助剂按质量比7:13:1超声震荡10min,使用调节pH至3.0,静置3h,再使用氢氧化钠溶液调节pH至13,加入混合物质量3~5%的碳酸氢钠,在90℃加热5h;

B.在加热结束后,冷却至室温,出料,过滤,将滤饼干燥,收集干燥物,将干燥物与水按质量比2:7进行混合,使用氢氧化钠溶液调节pH至8.0,静置2h,过滤,收集滤渣,洗涤至中性,收集洗涤物;

C.将洗涤物、添加酶、聚谷氨酸、水按质量比2:6:3:13混合均匀,静置3h,冷冻干燥,即得负载酶。

[0058] 一种绿色缓释阻垢剂的制备方法,该制备方法包括如下步骤:

(1)将淀粉、混合溶剂按质量比1:8混合均匀,加热至60℃,再加入淀粉质量10%的改性剂,升温至100℃,保温2h,冷却至室温,静置1h,喷雾干燥,收集干燥物;

(2)将干燥物、表面活性剂及水按质量比13:2:2以600r/min进行球磨50min,收集球磨物,按重量份数计,取100份水、70份二甲基甲酰胺、30份球磨物、13份丙烯酸丁酯、10份丙烯酰胺、3份添加剂、1份引发剂;

(3)将水、二甲基甲酰胺、球磨物、丙烯酸丁酯、丙烯酰胺放入反应釜中,使用氮气保护,在60℃预热50min,再加入添加剂、引发剂,升温至105℃,搅拌反应5h,降温至50℃,趁热出料,冷冻干燥,收集冷冻干燥物;

(4)将冷冻干燥物、1.1mol/L氨水及马来酸酐按质量比4:13:1混合,在180℃,搅拌3h,冷却至室温,再加入冷冻干燥物质量8%的混合酶,搅拌均匀,冷冻干燥,收集干燥物,使用无水乙醇洗涤干燥物,干燥,即得绿色缓释阻垢剂。

[0059] 对比例1

与实施例2基本相同,唯独不同的是缺少步骤(4)中的混合酶。

[0060] 对比例2

市售的阻垢剂。

[0061] 将上述实例所得阻垢剂与对照例的阻垢剂进行检测,具体检测如下:

将实施例制备的阻垢剂以及对照例的阻垢剂进行阻垢试验,以无水氯化钙和碳酸氢钠配制 Ca_2^+ 和 HCO_3^- 质量浓度分别为315mg/L和803mg/L的水样,分别加入实施例制备的阻垢剂以及对照例的阻垢剂,设置实验温度为 $70\pm 5^\circ\text{C}$,恒温水浴放置10h,碳酸钙沉淀完全后采用EDTA络合滴定法,滴定试液中剩余的 Ca^+ 所消耗EDTA的物质的量即为 Ca^+ 的物质的量。具体参照《水处理剂阻垢性能的测定碳酸钙沉积法》(GB/T 16632-2008)中的方法进行碳酸钙阻垢率实验,并分别计算阻垢率,同时检测1天后的阻垢效率,结果如表1所示。

[0062] 表1:

测试项目	实例1	实例2	实例3	对比例1	对比例2
加入10mg/L阻垢剂阻垢率%	98.2	98.9	98.1	97.2	89.6
加入5mg/L阻垢剂阻垢率%	97.8	98.6	96.9	95.8	64.7
1天后的加入10mg/L阻垢率(%)	79.3	81.2	80.9	65.2	52.3

综上可得,本发明制备的绿色缓释阻垢剂具有较好的阻垢效果。