

引用本文: 李炜, 黄清, 孙有坤, 王旭磊, 罗青, 吴中杰, 隽永龙, 刘团伟. P(MMA-co-EGDMA)纳米微球对电厂用水系统中污垢吸附分离模拟研究 [J]. 离子交换与吸附, 2025, 41(2): 167-172.

Citation: LI Wei, HUANG Qing, SUN You-kun, WANG Xu-lei, LUO Qing, WU Zhong-jie, JUAN Yong-long, LIU Tuan-wei. P(MMA-co-EGDMA)NPs for Sludge Adsorption and Separation in Simulated Power Plant Water [J]. Ion Exchange and Adsorption, 2025, 41(2): 167-172.

· 研究论文 ·

文章编号: 1001-5493(2025)02-0167-06

DOI: 10.16026/j.cnki.iea.2025020167

P(MMA-co-EGDMA)纳米微球对电厂用水系统中污垢吸附分离模拟研究*

李炜¹, 黄清¹, 孙有坤¹, 王旭磊¹, 罗青¹, 吴中杰³, 隽永龙³, 刘团伟^{2**}

(¹山东中实易通集团有限公司, 济南 250002; ²山东师范大学, 济南 250014; ³国网山东省电力公司电力科学研究院, 济南 250002)

摘要: 电力工业制水用水过程中产生的垢样与污泥主要成分为 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 等。为控制垢样产生, 文章设计合成了一类聚(甲基丙烯酸甲酯)-(二甲基丙烯酸乙二醇酯)共聚物 P(MMA-co-EGDMA) 纳米微球, 并对比考察了 P(MMA-co-EGDMA) 纳米微球、线性聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)、商业化钙镁螯合树脂随温度变化对 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 的吸附曲线, 及其对产生的垢样污泥总量与成分的影响。实验结果表明, P(MMA-co-EGDMA) 纳米微球可用于电厂用水过程中控制垢样污泥的产生, 能够有效降低钙镁垢样污泥总量, 有利于系统正常安全运行。

关键词: 污垢控制, 纳米微球, 吸附分离, 电厂发电

中图分类号: O69 **文献标志码:** A

1 前言

电力工业制水用水过程中需要频繁开关机, 导致锅炉水凝壁、省煤器、空预器以及水处理等系统容易产生垢样与污泥。垢样与污泥是成分复杂的腐蚀性混合物, 会对系统造成安全隐患。监督与控制产生的垢样与污泥的成分, 确保发电生产的安全运行, 是火力发电厂化学监督的重要内容之一^[1]。一般来讲, 电厂设备垢样污泥的主要成分为来源于锅炉水的 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 等离子^[2], 所以有效去除这些离子, 也就能有效控制垢样污泥总量, 提高系统安全运行系数。

结合电厂制水用水设备特点以及水中离子去除方法, 聚合物离子交换与吸附将是良好的选择^[3]。已有文献中报道了多种类型的离子吸附

与交换树脂, 用于水中 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 以及其他金属离子的去除与分离吸附。其中, 聚丙烯酸或者聚丙烯酸酯类结构的聚合物因原料价格低廉、合成方法简单、离子吸附能力强, 适合工业化实际去除污垢使用场景^[4]。二者相比较而言, 聚丙烯酸类聚合物的酸性偏强, 对水质 pH 影响较大, 而聚丙烯酸酯类聚合物则性能更加温和, 对设备更加友好。

因此, 本文以功能单体甲基丙烯酸甲酯 (MMA)、交联剂二甲基丙烯酸乙二醇酯 (EGDMA) 为原料, 以偶氮二异丁腈为引发剂, 采用自由基沉淀聚合方法合成了一类聚(甲基丙烯酸甲酯)-(二甲基丙烯酸乙二醇酯)共聚物 P(MMA-co-EGDMA) 纳米微球, 通过透射电镜 (TEM)、傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 等手段表征纳米微球的结构形貌。对比考察了 P(MMA-

* 收稿日期: 2024-03-22

作者简介: 李炜(1986—), 本科学历, 从事电力化学及环保工作。

**通信作者: 刘团伟, E-mail: twliu2010@163.com.

co-EGDMA) 纳米微球、线性聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)、商业化钙镁螯合树脂对电厂制水用水设备中循环水的 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 去除能力, 并分别考察了在不同水温条件下吸附分离 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 的曲线模型, 以及纳米微球对设备中垢样污泥总量及成分的影响状况。与线性 PMMA 以及商业化钙镁螯合树脂相比, P(MMA-co-EGDMA) 纳米微球的大比表面积、多孔隙通道特点, 赋予了其更好的分离吸附与交换性能^[5]。

2 实验部分

2.1 仪器和试剂

试剂: 乙腈、MMA、EGDMA、偶氮二异丁腈, 分析纯, 天津富宇精细化工有限公司; $MgCl_2$ 、 $CaCl_2$, 分析纯, 中国国药集团。

仪器: 紫外可见光谱仪 ATR-2600/2700, 日本; 透射电镜 (TEM), JEM-2100, 日本电

子; 原子吸收分光光度计, TAS-986, 上海添时科学仪器有限公司; 电感耦合等离子体发射光谱仪, ICP-9000 (N+M), 美国 Thermo Jarrell-Ash 公司。

2.2 实验过程与方法

2.2.1 P(MMA-co-EGDMA) 纳米微球的制备

取 100 mL 单口烧瓶, 分别加入 2 mL 甲基丙烯酸甲酯、2 mL 二甲基丙烯酸乙二醇酯、50 mL 乙腈、0.5 g 偶氮二异丁腈, 缓慢加热至沸腾。保持沸腾状态约 1 h, 蒸馏出约 1/2 的乙腈时停止加热, 自然降温, 超速离心, 取固体。加入 10 mL 去离子水, 超声分散, 洗涤, 超速离心, 取固体, 干燥, 得到白色固体备用, 收率为 85%。制备合成过程如图 1 所示。

作为对比, 相应的线性 PMMA 以功能单体甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 为原料, 采用相同方法合成。

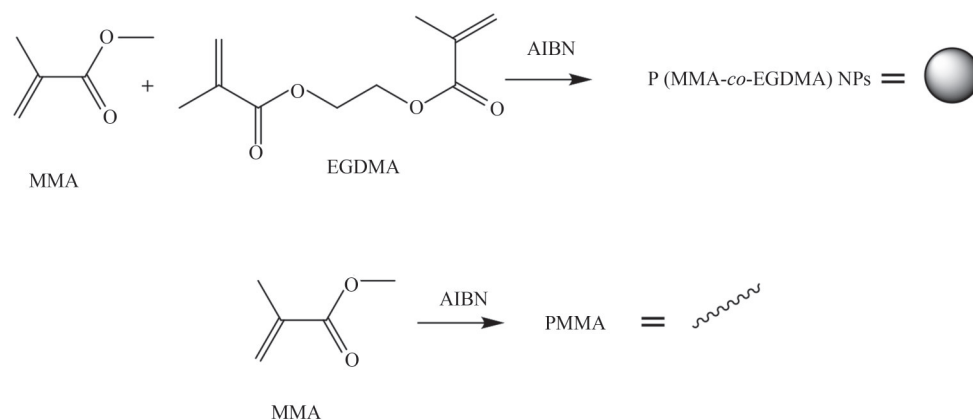


图1 P(MMA-co-EGDMA) 纳米微球与线性 PMMA 制备示意图。

Figure 1 Schematic diagram of P(MMA-co-EGDMA) NPs and linear PMMA preparation.

2.2.2 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 离子的吸附模拟实验

分别称取一定量的 $MgCl_2$ 与 $CaCl_2$ 混合在一起, 配制出 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 浓度均为 5% 的溶液, 模拟电厂用水 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 情况。

称取一定量的 P(MMA-co-EGDMA) 纳米微球或线性 PMMA, 置于不同标号的 10 mL 样品管中, 加入 5% Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 的电厂模拟用水 5 mL, 分别在 25、50、75、100 °C 温度下振荡培养一段时间, 在预定的时间点将样品管超速离心, 取上清液, 采用原子吸收分光法, 测定其剩余 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 浓度, 每组平行实验做 3 组, 计算平均值。

2.2.3 P(MMA-co-EGDMA) 纳米微球的结构分

析与表征

P(MMA-co-EGDMA) 纳米微球的大小、粒径分布及其形貌经 TEM 来观察表征与分析。粒子直径分布指数计算公式为:

$$U = D_w / D_n \quad (1)$$

$$D_w = \frac{\sum_{i=1}^k n_i D_i^4}{\sum_{i=1}^k n_i D_i^3} \quad (2)$$

$$D_n = \frac{\sum_{i=1}^k n_i D_i}{\sum_{i=1}^k n_i} \quad (3)$$

式中: D_n 为粒子数均粒径, D_w 为粒子重均粒径, D_i 为具体某个粒子粒径; U 为粒子直径分布指数。

利用 FTIR 表征并确定 P(MMA-co-EGDMA)

纳米微球的结构组成信息, 以及经纳米微球吸附分离后垢样的成分组成信息。原子吸收分光光度计检测微球吸附分离后水中剩余 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 的浓度。

3 结果与讨论

首先, 采用TEM考察了P(MMA-co-EGDMA)纳米微球、线性PMMA的形貌结构, TEM图片如图2所示。由图2可以得出, 功能单体MMA与交联剂EGDMA共同聚合的情况下, 采取自由基沉淀聚合方法, 可以获得良好分散度与粒径均匀度的球形纳米微球, 其平均直径 D_n 为120 nm, 分散度 U 为1.07(表1)。当只有功能单体MMA存在时, 采取自由基沉淀聚合方法制备得到的线性PMMA粘连严重, 没有良好的分散性, 形貌规整性差, 且容易形成大块结构。造成这种结构差异的原因在于交联剂EGDMA的存在, 交联剂EGDMA两端可进行聚合交联的能力使得P(MMA-co-EGDMA)纳米微球有了更好的空间互穿网络结构, 从而形成了纳米微球结构。2种结构对比之下, P(MMA-co-EGDMA)纳米微球必然具有更大的比表面积与更优的材料利用性能, 更适合作为吸附材料使用。由FTIR曲线(图3)可知, P(MMA-co-EGDMA)纳米微球在 1732 cm^{-1} 、 1643 cm^{-1} 处分别有归属于交联剂EGDMA的酯基团羰基特征峰以及功能单体MMA的羧酸羰基特征吸收峰, 证实了P(MMA-co-EGDMA)纳米微球的成功制备。

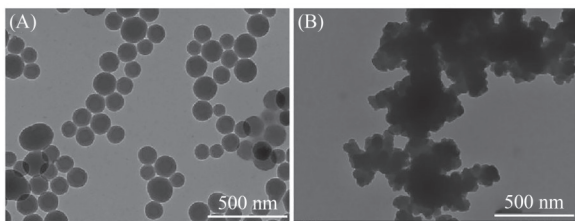


图2 透射电镜图片:(A) P(MMA-co-EGDMA)纳米微球;
(B) 线性PMMA。

Figure 2 TEM image: (A) P(MMA-co-EGDMA) NPs;
(B) Linear PMMA.

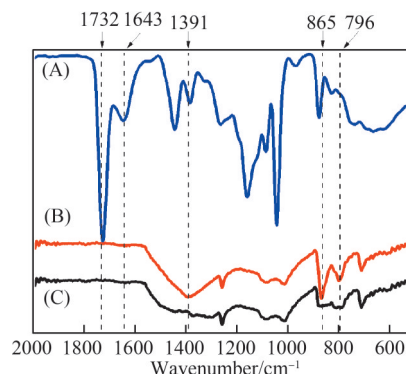
3.1 吸附曲线测定

取P(MMA-co-EGDMA)纳米微球2 mg与5% Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 的电厂模拟用水5 mL, 在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下振荡培养2 h, 每隔一段时间超速离心, 取上清液检测其中剩余 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 含量, 计算纳米

表1 P(MMA-co-EGDMA)纳米微球和线性PMMA的电镜表征数据。

Table 1 Electron microscopy characterization data of P(MMA-co-EGDMA)NPs and linear PMMA.

吸附剂	D_n (nm)	D_w (nm)	U
P(MMA-co-EGDMA) 纳米微球	120	128	1.07
线性PMMA (对照)	-	-	-



(A) P(MMA-co-EGDMA) 纳米微球;(B) 未处理电厂用水污垢样品;(C) 经P(MMA-co-EGDMA) 纳米微球处理的电厂用水污垢样品

图3 FTIR 曲线。

Figure 3 FTIR curve.

微球吸附钙镁离子量。

作为对照, 采用相同方法测试2 mg线性PMMA、以及商业化CH-93钙镁螯合树脂对 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 的吸附曲线。

由图4可知, P(MMA-co-EGDMA)纳米微球、线性PMMA以及商业化CH-93钙镁螯合树脂对 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 均表现出典型的吸附曲线。相比较而言, 商业化CH-93钙镁螯合树脂表现出最快的吸附动力曲线, Mg^{2+} 在0.5 h后基本达到吸附平衡状态, 吸附量为 0.85 mmol/g (红色圆圈点曲线)。对于 Mg^{2+} 吸附量, 商业化CH-93钙镁螯合树脂与线性PMMA(红色三角点曲线)表现出大致相同的 Mg^{2+} 吸附能力, 在2 h的吸附时间里, 其 Mg^{2+} 吸附量均约为 0.9 mmol/g 。然而, 商业化CH-93钙镁螯合树脂、线性PMMA对 Mg^{2+} 吸附量能力均明显低于P(MMA-co-EGDMA)纳米微球(红色星点曲线)的 Mg^{2+} 吸附量能力(2.5 mmol/g)。相较于商业化CH-93钙镁螯合树脂, P(MMA-co-EGDMA)纳米微球表现出相对较慢的吸附动力、较大的吸附总量的特点。商业化CH-93树脂由于其良好的钙镁离子

螯合能力,从而表现出较快的吸附与螯合能力。但商业化CH-93钙镁螯合树脂不具备交联结构P(MMA-co-EGDMA)纳米微球所有的交联互穿网络结构,因此在总体吸附量上不具备优势。

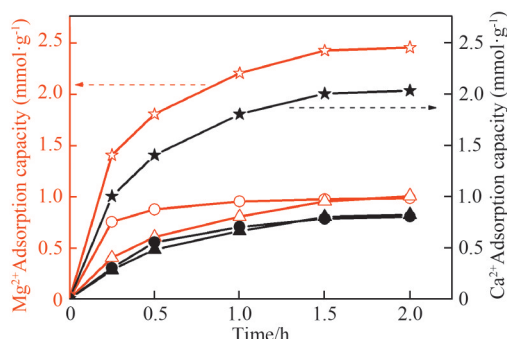


图4 P(MMA-co-EGDMA) 纳米微球(星点曲线)、商业化CH-93 钙镁螯合树脂(圆圈点曲线)、以及线性聚合物PMMA(三角点曲线)对Mg²⁺(红色曲线)、Ca²⁺(黑色曲线)的吸附曲线图。

Figure 4 Adsorption curves of Mg²⁺ and Ca²⁺ by P(MMA-co-EGDMA)NPs, commercial CH-93 calcium magnesium chelating resin, and linear PMMA.

尽管P(MMA-co-EGDMA)纳米微球相较于线性PMMA,有较少的有效官能团MMA数量,但得益于P(MMA-co-EGDMA)纳米微球的大比表面积与官能团的有效利用,其表现出良好的Mg²⁺吸附量能力(交联剂EGDMA单独聚合合成的聚合物,其Mg²⁺、Ca²⁺的吸附能力较弱,数据未在图4中给出)。此外,对于Mg²⁺、Ca²⁺单独的吸附能力,P(MMA-co-EGDMA)纳米微球、商业化CH-93钙镁螯合树脂、线性PMMA均表现出相对较强的Mg²⁺吸附能力,较弱的Ca²⁺吸附能力。在2 h内,P(MMA-co-EGDMA)纳米微球、商业化CH-93钙镁螯合树脂、线性PMMA的平衡Ca²⁺吸附量分别为2.00、0.76、0.75 mmol/g,而Mg²⁺吸附量分别为2.50、0.92、0.90 mmol/g。这可能与Mg²⁺比Ca²⁺较小的水合离子半径及较强的树脂络合能力相关。

3.2 温度对Mg²⁺吸附曲线的影响

以Mg²⁺为例,考察温度对P(MMA-co-EGDMA)纳米微球离子吸附能力的影响。取P(MMA-co-EGDMA)纳米微球2 mg与5% Mg²⁺、Ca²⁺的电厂模拟用水5 mL,分别在25、50、75、100 °C下振荡培养2 h,每隔一段时间超速离心,取上清液检测其中剩余Mg²⁺含量,计算纳米微

球Mg²⁺吸附量。

由于P(MMA-co-EGDMA)纳米微球相较于线性PMMA以及商业化CH-93钙镁螯合树脂,表现出优异的钙镁离子吸附能力(图4),进一步考察P(MMA-co-EGDMA)纳米微球随温度变化表现出的Mg²⁺吸附能力变化及其达到吸附平衡所需要的时间变化,从而评估纳米微球在不同温度电厂用水环境中的性能变化。由图5可知,P(MMA-co-EGDMA)纳米微球在25、50、75、100 °C下的Mg²⁺吸附量分别为2.5、2.7、2.4、2.1 mmol/g,其吸附能力表现出随温度的升高而先升高后降低的变化趋势,约在50 °C时表现出最优的吸附能力。这种变化趋势与纳米微球离子吸附、离子热运动变化有关。在温度较低(25、50 °C)时,离子热运动随着温度的升高而加快,离子与聚合物的结合吸附也越快,且可以使得纳米微球内部尽可能与离子接触,发挥吸附性能;而当温度进一步升高(75、100 °C)时,虽然纳米微球内部可以进一步与离子接触发挥离子吸附性能,但过快的离子热运动导致离子与微球吸附结合后再摆脱吸附的能力增强,从而表现出总体吸附能力下降。这也可以从离子与微球达到吸附平衡的时间得到验证。从图5中的吸附平衡时间可知,随温度升高,P(MMA-co-EGDMA)纳米微球的离子吸附平衡时间越来越短,分别为2.0、1.5、1.2和0.5 h。

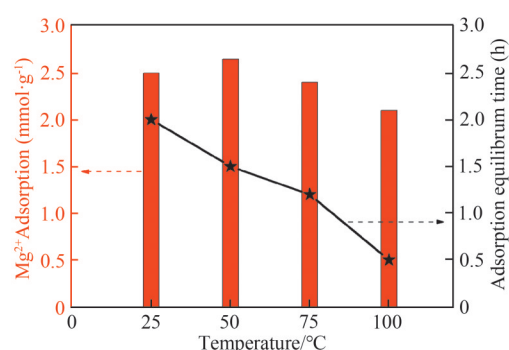


图5 P(MMA-co-EGDMA) 纳米微球在不同温度下对Mg²⁺的吸附量柱状图以及吸附平衡时间曲线图。

Figure 5 Bar chart and adsorption equilibrium time curve of P(MMA-co-EGDMA) NPs for Mg²⁺ at different temperatures.

3.3 垢样总量与成分影响

垢样污泥的成分及其总量对电厂给水用水系统安全运行有重要影响。因此,考察了

P(MMA-co-EGDMA) 纳米微球处理后, 壁上沉积的钙镁垢样的含量与成分变化。

以 100 °C 水环境为例, 模拟电厂高温水炉中钙镁垢样情况: 取 P(MMA-co-EGDMA) 纳米微球 2 mg 与 5% Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 的电厂模拟用水 5 mL, 在 100 °C 水环境振荡 24 h, 测试垢样含量变化, 并进行 FTIR 测试, 考察成分变化。对照组不加入纳米微球, 取电厂模拟用水 5 mL, 100 °C 水环境振荡 24 h。

未处理电厂用水污垢样品的 FTIR 曲线如图 3 中的 B 曲线所示, 可知在没有 P(MMA-co-EGDMA) 纳米微球处理条件下, 1391 cm^{-1} 和 796 cm^{-1} 处有明显的镁垢样吸收峰, 在 865 cm^{-1} 处则有强烈的钙垢样吸收峰。对比之下, 经过 P(MMA-co-EGDMA) 纳米微球处理后, 钙镁垢样吸收峰都发生明显的减弱(图 3 中 C 曲线), 证实了垢样成分中钙、镁含量得到有效控制, 总量降低约为 65%。垢样总量的明显下降, 得益

于 P(MMA-co-EGDMA) 纳米微球良好的 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 吸附分离能力。水中离子总量的降低, 必然导致 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 形成的 $CaCO_3$ 、 CaO 、 $MgCO_3$ 等垢样减少, 剩余垢样中的成分也随之改变。

4 结 论

本文设计合成了一类 P(MMA-co-EGDMA) 纳米微球, 经过 TEM、FTIR 等手段表征, 对比试验考察了 P(MMA-co-EGDMA) 纳米微球、线性 PMMA、商业化钙镁螯合树脂, 随温度变化对模拟电厂用水中的 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 吸附量变化, 动态吸附平衡能力变化以及对产生垢样污泥成分和总量的影响。实验结果表明, P(MMA-co-EGDMA) 纳米微球可以有效吸附模拟电厂用水中的 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} , 并可以有效控制钙镁垢样的形成, 有利于电厂用水过程中系统的正常安全运行, 具有良好的商业化开发价值与科学研究指导意义。

参考文献

- 1 魏新达. 某电厂引风机空预器结垢原因分析与对策[J]. 广东化工, 2020, 47(6): 197-198.
- 2 郭立靖, 张铁斌. 火力电厂热力设备上垢样成分分析[J]. 内蒙古电力技术, 2006, 24(S3): 102-103.
- 3 Shek T H, Ma A, Lee V K C, et al. Kinetics of zinc ions removal from effluents using ion exchange resin[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009, 146(1):63-70.
- 4 朱天赐. 羧酸盐聚合物微球对金属离子 (Ca^{2+} Mg^{2+} Zn^{2+}) 吸附性能的研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2019.
- 5 王春燕, 张娜, 袁文博, 等. 乙丙交酯聚合物微球对曲安奈德的吸附分离与纯化应用研究[J]. 离子交换与吸附, 2022, 38(4): 331-338.

Research paper

P(MMA-co-EGDMA)NPs for Sludge Adsorption and Separation in Simulated Power Plant Water

LI Wei¹, HUANG Qing¹, SUN You-kun¹, WANG Xu-lei¹, LUO Qing¹, WU Zhong-jie³,
JUAN Yong-long³, LIU Tuan-wei^{2*}

¹Shandong Zhongshiyitong Co., Ltd., Jinan 250002, China; ²Shandong Normal University, Jinan 250014, China;

³State Grid Shandong Electric Power Company Electric Power Science Research Institute, Jinan 250002, China)

Abstract The main sources of scale and sludge generated during the water production process in the power industry are Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , etc. In order to control the generation and composition of scale samples, a type of poly(methyl methacrylate)-(ethylene glycol dimethylacrylate) copolymer nanospheres (P(MMA-co-EGDMA)NPs) were designed and synthesized in this paper. The effects of temperature on the adsorption curves of Mg^{2+} and Ca^{2+} , as well as the total amount and composition of scale generated sludge, were compared and

investigated in P(MMA-*co*-EGDMA)NPs, linear poly methacrylate (PMMA), and commercial calcium magnesium chelating resin. The experimental results indicate that P(MMA-*co*-EGDMA)NPs could be used to control the generation of scale like sludge during the water use process in power plants, effectively reducing the total amount of calcium magnesium scale like sludge, which is beneficial for the normal and safe operation of the system.

Keywords Sludge control, Nanospheres, Adsorption and separation, Power generation

* **Corresponding author:** LIU Tuan-wei, E-mail: twliu2010@163.com.