

MA/VAc/AA/AMPS 四元共聚物的结构特点及其阻垢性能

龚伟^{1,2}, 李美兰^{1,2*}, 刘颖¹, 雷小飞¹, 张雯静¹, 刘白玲²

(1. 商洛学院, 陕西 商洛 726000; 2. 中国科学院成都有机化学研究所, 四川 成都 610041)

摘要:以马来酸酐(MA)、醋酸乙烯酯(VAc)、丙烯酸(AA)、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)为单体, 异丙醇为链转移剂, 通过自由基聚合法成功制备出 MA/VAc/AA/AMPS 四元共聚物, 通过红外光谱仪(FT-IR)对其化学结构进行表征。以阻垢率为考察指标, 详细考察了该阻垢剂的质量浓度和溶液的 pH 对阻硫酸钙性能的影响; 并通过 SEM 和 XRD 考察了添加阻垢剂后硫酸钙垢晶体的变化情况。实验结果表明, 在阻垢剂质量浓度为 20 mg/L 时, 阻硫酸钙的效率可达 94.42%。而且通过 XRD 和 SEM 分析可知, MA/VAc/AA/AMPS 阻垢剂的加入, 抑制和破坏了硫酸钙垢晶体的生长和规整性, 使硫酸钙晶体发生了不同程度的断裂破损现象, 降低了钙垢的结晶度, 从而起到良好的阻垢效果。

关键词:四元共聚物; 阻垢剂; 水处理; 结晶形貌; 阻垢性能

中图分类号: TQ317.4

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)04-0144-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.04.032

Structure characteristics of MA/VAc/AA/AMPS tetrapolymer and scale inhibition performance

GONG Wei^{1,2}, LI Mei-lan^{1,2*}, LIU Ying¹, LEI Xiao-fei¹, ZHANG Wen-jing¹, LIU Bai-ling²

(1. Shangluo University, Shangluo 726000, China; 2. Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Science, Chengdu 610041, China)

Abstract: MA/VAc/AA/AMPS tetrapolymer is synthesized through radical polymerization process with maleic anhydride (MA), vinyl acetate (VAc), acrylic acid (AA) and 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid (AMPS) as monomers, isopropyl alcohol as chain transfer agent. The structure of the tetrapolymer sample is characterized by FTIR. Taking the scale inhibition rate against calcium sulfate as study object, the effects of the mass concentration of MA/VAc/AA/AMPS scale inhibitor and pH of the system on the scale inhibiting ability of the scale inhibitor are investigated in detail. The changes of CaSO₄ scale crystals after adding the scale inhibitor are detected by SEM and XRD. The results show that the scale inhibition rate against CaSO₄ can reach 94.42% when the mass fraction of the scale inhibitor is 20 mg·L⁻¹. XRD and SEM analysis indicates that MA/VAc/AA/AMPS can inhibit and destroy the growth and regularity of calcium sulfate scale crystal, causing it to break out in different degrees and therefore reducing the crystallinity of calcium scale.

Key words: tetrapolymer; scale inhibitor; water treatment; crystal morphology; scale inhibition performance

水资源匮乏一直是阻碍我国以及世界其他国家和地区经济社会持续发展面临的重大难题。随着工业的迅猛发展, 用水量增大, 循环用水已成为节约水资源的重要手段。但在循环水系统中, 由于水中含有大量杂质, 反复的循环用水会使水质逐渐变差, 从而导致设备时常出现结垢现象^[1-2], 会大大降低设备的传热效率, 影响冷却水系统的运行状况, 加大了水系统能耗和运行成本。不但造成巨大的经济损失, 而且对安全生产产生威胁^[3-5]。因此, 在循环冷却水系统中, 防止钙垢的形成十分必要。

目前, 最常见和最有效抑制结垢的方法是向水中投加阻垢剂^[6-7]。最早出现的阻垢剂为无机盐阻垢剂(如铬系药剂), 这类阻垢剂虽有良好的阻垢效

果, 但铬盐对环境污染严重, 很快就被淘汰。直至 20 世纪 60 年代以后, 研究人员开发出有机膦酸盐阻垢剂, 相比于无机盐阻垢剂, 这类阻垢剂在高温和高 pH 条件下仍具有良好的阻垢效果和缓蚀性能, 且低毒、低价, 得到了大量的使用, 但有机膦酸盐阻垢剂由于含磷和不易生物降解, 易给环境造成“二次污染”^[8-9]。随着人们的环保意识增强, 对工业排污进行限制, 阻垢剂向着无毒、无磷、可生物降解的方向发展^[10-16]。因此, 开发出新型高效的聚合物阻垢剂显得十分迫切和必要。笔者从材料学角度出发, 采用自由基聚合法成功制备出了 MA/VAc/AA/AMPS 四元共聚物, 并对其在不同条件下的阻硫酸钙垢性能进行了研究。

收稿日期: 2018-08-09; 修回日期: 2019-01-30

基金项目: 商洛市科技资助项目(SK2016-46)

作者简介: 龚伟(1987-), 男, 博士, 讲师, 主要从事生态功能高分子材料的研究, gongwei-com@163.com; 李美兰(1988-), 女, 博士, 讲师, 主要从事清洁化水处理技术的研究, 通讯联系人, liecho2009@163.com。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

仪器: Nicolet-MX-1E 型红外光谱仪, 日本 Nicolet 公司生产; BS124S 型万分位电子天平, 德国 Satorious 公司生产; DW-2 型多功能电动搅拌机, 巩义市予华仪器有限责任公司生产; DZF-6050 真空干燥箱, 上海精宏实验设备有限公司生产; 85-2 型恒温磁力搅拌机, 上海司乐仪器厂生产; Leitz-AMR-1000 型扫描电子显微镜, 德国 Leitz 公司生产。

试剂: 马来酸酐, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司生产; 醋酸乙烯酯, 分析纯, 成都市科龙化工试剂厂生产; 丙烯酸, 分析纯, 广东光华科技股份有限公司生产; 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司生产; 异丙醇, 分析纯, 成都科龙化工试剂厂生产; 过硫酸钾, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司生产; 乙二醇四乙酸二钠, 分析纯, 广东光华科技股份有限公司生产; 硫酸钙, 分析纯, 成都市科龙化工试剂厂生产; 钙-羧酸指示剂, 分析纯, 上海馨晟试化工科技有限公司生产。

1.2 MA/VAc/AA/AMPS 四元共聚物的制备

1.2.1 MA/VAc/AA/AMPS 四元共聚物的合成路线

MA/VAc/AA/AMPS 四元共聚物的合成路线如图 1 所示。

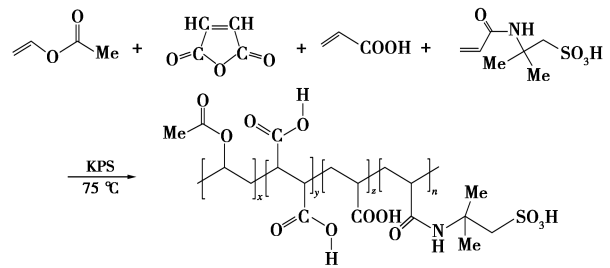


图 1 MA/VAc/AA/AMPS 四元共聚物的合成路线

1.2.2 MA/VAc/AA/AMPS 四元共聚物的合成过程

首先准确称取一定量的 MA、AMPS、蒸馏水, 加入到装有搅拌器、回流冷凝管和温度计的四口反应烧瓶, 室温搅拌至固体完全溶解, 加入 8.3 g 异丙醇, 并通入氮气将瓶内空气排出, 开启搅拌和恒温水浴, 搅拌速度控制在 300~350 r/min, 升温至 80℃; 取一定量的丙烯酸(AA)和醋酸乙烯酯(VAc), 置于恒压滴定管中混合均匀, 备用; 称取一定量的过硫酸钾(KPS), 用 20 mL 蒸馏水溶解, 倒入另外 1 根恒压滴定管中备用; 当反应釜内温度达到 80℃时, 保持温度不变, 分别匀速滴加 AA、VAc 混合液体和过硫酸钾溶液, 滴加时间同时约为 2.0 h。升高温度, 使反应釜温度达到 85℃, 并在该温度下保温 2.5 h, 然后冷却并停止搅拌, 得到黄色透明黏稠状液体, 即得到 MA/VAc/AA/AMPS 四元共聚物。

(上接第 143 页)

- [3] 魏凯, 马永利, 张成, 等. 乙烯装置急冷油系统存在的问题及改进措施[J]. 石化技术与应用, 2011, 29(4): 346-349.
- [4] 姜斌, 冯兴磊, 张吕鸿, 等. 减压深拔急冷油工艺研究[J]. 现代化工, 2013, 33(9): 126-129.
- [5] Frota M N, Ticona E M, Neves A V, *et al.* On-line cleaning technique for mitigation of biofouling in heat exchangers: A case study of a hydroelectric power plant in Brazil [J]. *Experimental Thermal & Fluid Science*, 2014, 53(2): 197-206.
- [6] 余存焯. 试论工业设备油垢焦垢的化学清洗[J]. 化工设备与防腐, 2000, (1): 29-34.
- [7] 尚彦芝, 蔡晓君, 刘湘晨, 等. 化工设备黑色聚合物污垢清洗剂的实验研究[J]. 北京石油化工学院学报, 2011, 19(1): 35-37.
- [8] 刘振法, 张利辉, 闫美芳, 等. 一种环保型化学清洗剂的研制及性能研究[J]. 清洗世界, 2011, 27(6): 9-12, 40.
- [9] 李玉军, 蔡卫权, 宋素娟, 等. 高效油烟机重油垢环保型水基清洗剂的研制[J]. 化工进展, 2013, 32(8): 1898-1901.
- [10] 徐忠. 乙烯装置急冷油塔内件抗堵塞的改造[J]. 石油化工, 2008, (4): 383-387.
- [11] Qin Y, Liu H, Yang Y. Structure evolution of blast furnace slag with high Al₂O₃ Content and 5 mass% TiO₂ via molecular dynamics

simulation and fourier transform infrared spectroscopy [J]. *Metallurgical Research & Technology*, 2018, 115(1): 113.

- [12] 周梅, 蔡晓君, 杨二帅, 等. 填料塔污垢分析及清洗方式的制定 [J]. 当代化工, 2017, 46(12): 2515-2517, 2546.
- [13] Frota M N, Ticona E M, Neves A V, *et al.* On-line cleaning technique for mitigation of biofouling in heat exchangers: A case study of a hydroelectric power plant in Brazil [J]. *Experimental Thermal & Fluid Science*, 2014, 53(2): 197-206.
- [14] 周梅, 蔡晓君, 杨二帅, 等. 换热器在线清洗实验台的构建 [J]. 化工机械, 2017, 44(5): 541-544.
- [15] 白利松, 赵勇. 表面活性剂在煤制油化学清洗中的应用 [J]. 中国洗涤用品工业, 2015, (11): 37-41.
- [16] 贾路航. 表面活性剂的复配及其在除油清洗中的应用 [J]. 清洗世界, 2013, 29(10): 5-9.
- [17] 张建军, 蔡晓君, 刘湘晨, 等. 表面活性剂在石油化工设备清洗中的应用 [J]. 化学工业与工程技术, 2010, 31(6): 54-57.
- [18] 刘晓霞, 朱友益, 徐倩倩. 驱油用水溶性乳化剂乳化性能的评价 [J]. 应用化工, 2016, 45(2): 223-226, 232.
- [19] 张建军, 蔡晓君, 刘湘晨. 高聚物型污垢清洗配方试验研究 [J]. 新技术新工艺, 2013, (11): 47-49.
- [20] 董金玉, 杨继红, 杨国香, 等. 基于正交设计的模型试验相似材料的配比试验研究 [J]. 煤炭学报, 2012, 37(1): 44-49. ■

1.2.3 MA/VAc/AA/AMPS 四元共聚物的结构表征

将四元共聚物产物与 KBr 粉末混合均匀并压制成透明的薄片。然后使用 MX-1E 型傅里叶变换红外光谱仪测试其化学结构。测定范围设置为 $500 \sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 。

1.3 MA/VAc/AA/AMPS 四元共聚物阻垢性能的测定

1.3.1 MA/VAc/AA/AMPS 四元共聚物对硫酸钙阻垢率的测定

参照中国石油天然气总公司《STY-5673—1993 油田用防垢剂性能评定方法》中的抑制硫酸钙垢的实验方案进行阻垢实验。使 $[\text{Ca}^{2+}] : [\text{SO}_4^{2-}] = 1 : 1$, $\rho(\text{NaCl}) = 7.50\text{ g/L}$, $T = (70 \pm 2)^\circ\text{C}$, 恒温时间为 25 h, 同时进行空白实验, 采用 EDTA 滴定法测定 Ca^{2+} 浓度, 并计算阻垢率^[17-19]。

阻垢率的计算式如下:

$$E = (V_0 - V_2) / (V_0 - V_1) \times 100\% \quad (1)$$

式中: E 为阻垢率; V_2 为加防垢剂恒温后溶液消耗 EDTA 标准溶液的体积; V_1 为未加防垢剂恒温后溶液消耗 EDTA 标准溶液的体积; V_0 为加防垢剂后恒温前溶液消耗 EDTA 标准溶液的体积。

1.3.2 钙垢晶体的 SEM 分析

测得阻垢率后, 收集溶液中硫酸钙垢, 用去离子水冲洗 3 次, 在 50°C 真空烘箱中烘干 24 h 后收集样品, 对 CaSO_4 样品进行 SEM 分析。其中硫酸钙成垢条件: $\rho(\text{Ca}^{2+}) = 2\,500\text{ mg/L}$, $T = 80^\circ\text{C}$ ^[20]。

1.3.3 钙垢晶体 XRD 分析

X 射线衍射法 (XRD) 可用于分析分子晶体的晶型、结晶度及晶胞参数等。利用 DX-1000 型 X 射线衍射仪 (40 kV, 25 mA, Cu 靶) 对硫酸钙样品进行分析。 2θ 的范围为 $10 \sim 70^\circ$, 计数时间 1 s/step; 硫酸钙的结晶数据由 Jade 5.0 计算得到。

2 结果与讨论

2.1 MA/VAc/AA/AMPS 共聚物的结构分析

采用自由基聚合法制备 MA/VAc/AA/AMPS 四元共聚物, 并通过 FT-IR 对其化学结构进行分析, 结果如图 2 所示。由图 2 可以看出, $3\,377\text{ cm}^{-1}$ 处为羧基中的 $-\text{OH}$ 峰, $1\,677\text{ cm}^{-1}$ 处为 $-\text{CONHR}$ 振动吸收峰, $1\,391\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,131\text{ cm}^{-1}$ 处为磺酸盐 $\text{R}-\text{SO}_3^-$ 中 $\text{S}=\text{O}$ 不对称和对称伸缩振动峰, 860 cm^{-1} 处为 $\text{C}-\text{H}$ 的吸收峰, 618 cm^{-1} 处为 $\text{S}-\text{O}$ 键伸缩振动峰。而且, $1\,600 \sim 1\,650\text{ cm}^{-1}$ 处没有出现单体中

$\text{C}=\text{C}$ 特征吸收峰, 表明 MA、AA、VAc、AMPS 单体均参与了共聚反应。

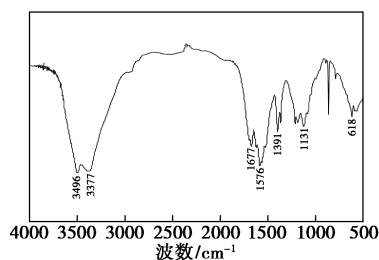


图 2 MA/VAc/AA/AMPS 四元共聚物的红外光谱图

2.2 MA/VAc/AA/AMPS 共聚物对 CaSO_4 阻垢性能的影响

2.2.1 AMPS 的质量对 CaSO_4 阻垢性能的影响

分子结构决定其性能, 因此, 详细考察了共聚物中 AMPS 质量对 CaSO_4 阻垢率的影响, 结果如图 3 所示。从图 3 中可以看出, 随着共聚物中 AMPS 质量的增加, MA/VAc/AA/AMPS 共聚物对 CaSO_4 的阻垢率呈现先增大后减小的趋势, 且在共聚物中 AMPS 质量为 1.0 g 时, 其阻硫酸钙垢的效果最好。这主要是因为 AMPS 的掺入, 使得共聚物中引入了磺酸基, 导致其电荷密度增高, 较易于穿透钙离子的硫酸盐周围的水化层而吸附在成垢物质的表面和晶格活性生长点上, 使垢层的晶格发生畸变, 具有畸变阻垢作用^[21]; 当 AMPS 质量过多时, MA/VAc/AA/AMPS 分子链中羧基比例相对下降, 而羧基是抑制钙沉积的最为有效官能团。

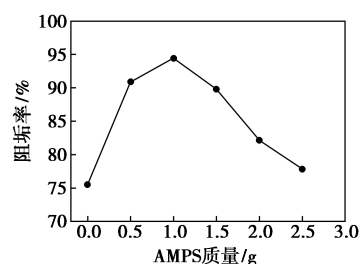


图 3 共聚物中 AMPS 质量对 CaSO_4 阻垢效果的影响

2.2.2 MA/VAc/AA/AMPS 质量浓度对 CaSO_4 阻垢性能的影响

按照 1.3.1 中所述的硫酸钙阻垢率的测定方法, 在 $\rho(\text{Ca}^{2+}) = 1\,500\text{ mg/L}$, $[\text{Ca}^{2+}] : [\text{SO}_4^{2-}] = 1 : 1$, $\rho(\text{NaCl}) = 7.50\text{ g/L}$, $T = (70 \pm 2)^\circ\text{C}$, 恒温时间为 25 h 时, 考察了 MA/VAc/AA/AMPS 共聚物在不同质量浓度下对硫酸钙的阻垢性能, 结果如图 4 所示。从图 4 中可以看出, 随着 MA/VAc/AA/AMPS 质量浓

度的不断增大,阻垢剂对 CaSO_4 的阻垢能力也在不断提升,直到加入阻垢剂的质量浓度为 20 mg/L 时,其阻硫酸钙垢效果有了一个突跃,达到 94.42%,此后继续增加其质量浓度,对硫酸钙的阻垢率基本上保持在一个较高的水平。这是由于该共聚物阻垢剂的分子结构中含有羧基、磺酸基等,其对 Ca^{2+} 有一定的螯合作用;另外,需要一定数量阻垢剂才可以吸附于晶体表面,起到晶格畸变的作用,对 CaSO_4 晶体具有破坏作用,从而抑制钙垢的形成。

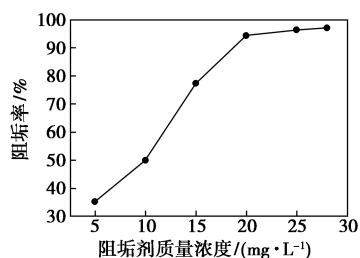


图4 MA/VAc/AA/AMPS 质量浓度对 CaSO_4 阻垢性能的影响

2.2.3 溶液 pH 对 CaSO_4 阻垢性能的影响

由于工业循环水需多次使用,使得其 pH 变化幅度较大,而溶液中的 pH 会直接影响阴离子的存在状态,从而影响阻垢剂的阻垢效果。因此,详细考察了不同 pH 条件下 MA/VAc/AA/AMPS 的阻垢性能,以确定该阻垢剂的最佳适用范围,结果如图 5 所示。从图 5 中可以看出,当溶液 pH = 6~9 时,该共聚物对 CaSO_4 均有较高的阻垢性能,表明该共聚物拥有较宽的适用范围。这主要是因为当溶液的 pH < 6 时,溶液中的部分 HCO_3^- 会被酸分解为 CO_2 ,从而使钙垢沉淀不能形成,但 Ca^{2+} 并不稳定,其阻垢效率实际并未得到提高,阻垢基团(羧基、磺酸基等阴离子)与 H^+ 结合后,外围的官能团并不能以阴离子形式存在,这样就减弱了与 Ca^{2+} 的络合能力和与钙垢晶体的吸附能力,导致其阻垢率有所下降;而当溶液 pH > 9 时,会使 HCO_3^- 形成 CO_3^{2-} 而加速 Ca^{2+} 沉积,大量存在的 OH^- 也不利于提高阻垢性能^[22]。

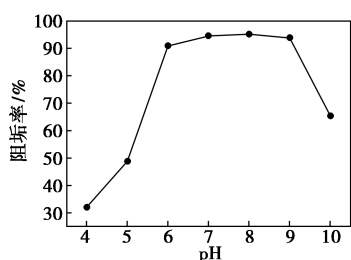


图5 溶液 pH 对 CaSO_4 阻垢性能的影响

2.2.4 CaSO_4 垢晶体的 SEM 分析

利用扫描电镜对硫酸钙的表面形貌进行分析,结果如图 6 所示。从图 6 中可以看出,未添加阻垢剂的情况下,硫酸钙的晶体形貌比较规整,结晶比较完善,表面缺陷较少,具有较大的长径比;当加入 MA/VAc/AA/AMPS 阻垢剂后,硫酸钙的晶体形貌变得破碎,表面结构开始变得粗糙,晶体的规则形态被破坏,晶体产生大量缺陷,且晶体生长受到阻碍,晶体结构疏松,长径比变小,晶体体积变大,整体力学强度降低,导致成垢物质容易在外力作用下被破坏。这主要是由于 MA/VAc/AA/AMPS 分子链结构中含有大量的羧基、磺酸基等,这些基团一方面可以与钙离子发生络合,另一方面可以吸附于晶体表面,最终使晶体发生变形^[23-24]。所以,该共聚物阻垢剂可以对硫酸钙垢起到分散阻垢作用。

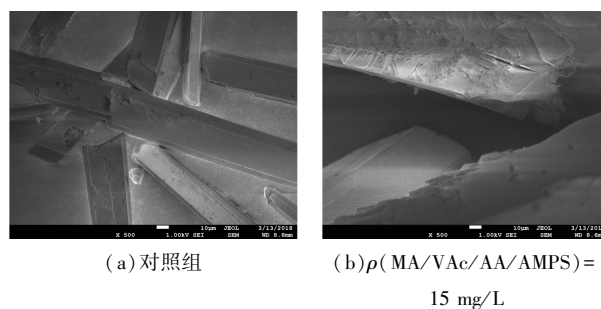
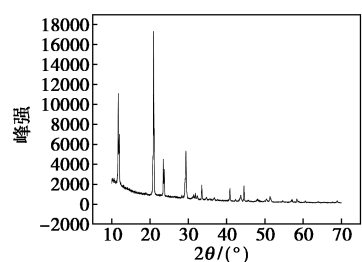


图6 硫酸钙垢的 SEM

2.2.5 CaSO_4 垢晶体的 XRD 分析

为了探究阻垢剂对钙垢晶体的影响,分别对加入 MA/VAc/AA/AMPS 和空白组收集所得到的晶体进行 XRD 分析,结果如图 7 所示。从图 7(a) 可以看出,XRD 衍射峰主要出现在 11、20.5、24° 和 30° 附近,这些峰均为 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的特征衍射峰,表明在无阻垢剂作用下,钙垢形成的稳定晶型为 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。加入阻垢剂 MA/VAc/AA/AMPS 后,出现峰的位置基本没发生变化,而峰的强度却有明显的下降,表明阻垢剂的加入并没有改变硫酸钙晶体的晶型,而是大大降低了晶体的结晶度。同时,通过 Jade 5.0 软件计算也证明了这一点。在空白溶液中,碳酸钙晶体的结晶度达到 97.62%,而加入 15 mg/L MA/VAc/AA/AMPS 后,结晶度仅 44.97%,表明其结晶度大幅降低。产生这一现象的主要原因是羧基对晶体表面具有很强的吸附能力,可以占据晶体正常生长的晶格位置,对硫酸钙晶体的生长起到抑制作用^[24,26],从而大大破坏结晶的规整性,使晶格变形、结晶度下降,从而达到阻垢的目的。



(a) 对照组

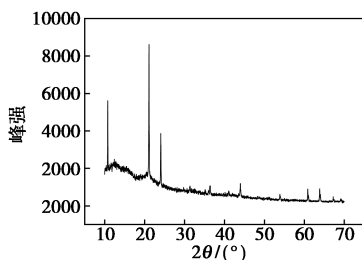
(b) $\rho(\text{MA/VAc/AA/AMPS}) = 15 \text{ mg/L}$

图 7 硫酸钙垢的 XRD 图

3 结论

(1) 利用自由基聚合法成功制备出 MA/VAc/AA/AMPS 四元共聚物, 并将其作为阻垢剂使用, 在阻垢剂的质量浓度为 20 mg/L 时, 其阻硫酸钙垢的阻垢率达到 94.42%; 且在 pH=6~9 时对 CaSO_4 均具有良好的阻垢性能。

(2) SEM 分析结果表明, 未添加阻垢剂时, 硫酸钙的晶体形貌比较规整, 结晶比较完善, 表面缺陷较少; 而加入阻垢剂后, 硫酸钙的晶体形貌变得破碎, 晶体发生大量缺陷, 晶体体积变大, 降低了晶体力学强度, 使其在外力作用下容易被破坏。

(3) XRD 分析结果表明, 阻垢剂的加入, 并不能改变硫酸钙垢晶体的晶型, 只是大大降低了硫酸钙垢晶体的结晶度。

参考文献

[1] 申战辉. 城市污水生化处理出水回用于循环冷却水系统中缓蚀阻垢实验研究[D]. 南京: 南京大学, 2013.

[2] 罗燕归, 隋贤栋, 黄肖容. 水垢防治技术研究进展[J]. 工业水处理, 2012, 32(1): 18-20.

[3] 张娜, 曹磊, 耿存珍. 循环水用阻垢剂的研究进展[J]. 现代化工, 2015, 35(10): 54-57, 59.

[4] Huang H H, Yao Q, Liu B L, *et al.* Synthesis and characterization of scale and corrosion inhibitors with hyper-branched structure and the mechanism[J]. *New J Chem*, 2017, 41: 12205-12217.

[5] 单宇, 陈华林, 刘白玲, 等. 端羧基超支化聚酯的合成及阻垢性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2015, 31(1): 1-6.

[6] 沈英, 周雪峰, 徐连荣, 等. 复合有机阻垢剂在工业锅炉中的应用研究[J]. 工业水处理, 2017, 37(10): 100-102.

[7] Xia F, Chen X, Guo M Y, *et al.* High-throughput sequencing-based analysis of endogenetic fungal communities inhabiting the Chinese Cordyceps reveals unexpectedly high fungal diversity[J]. *Sci Rep*, 2016, 6: 33437-33442.

[8] 石茂才, 郭学辉, 杜素珍, 等. 无磷阻垢剂的最新研究进展[J]. 现代化工, 2014, 34(3): 17-19, 21.

[9] 王虎传. 基于乙二酸封端聚醚无磷水处理剂的合成及性能研究[D]. 南京: 东南大学, 2015.

[10] 陈征, 陈康, 焦莉莉, 等. 复合无磷缓蚀阻垢剂的性能研究及应用[J]. 水处理技术, 2017, 43(2): 112-115.

[11] Usmany Y, Putranto W A, Bayuseno A P, *et al.* Crystallization of calcium carbonate (CaCO_3) in a flowing system: Influence of Cu^{2+} additives on induction time and crystalline phase transformation[C]. *International Conference on Advanced Materials Science & Technology*. AIP Publishing LLC, 2016: 70-77.

[12] 吴兰艳, 姚元勇, 唐帮成, 等. 绿色阻垢剂 MA/SSS 聚合物的表征及其阻垢性能[J]. 材料保护, 2017, 50(7): 41-44.

[13] 王虎传, 彭成军, 吴淑敏, 等. 制药循环水用无磷阻垢剂的阻硫酸钙垢性能[J]. 精细化工, 2017, 34(12): 1423-1426, 1440.

[14] 余嵘, 马志祥, 李玉娥. 绿色环保型太阳能循环水系统阻垢剂的合成及性能研究[J]. 应用化工, 2017, 46(11): 2199-2203.

[15] Asaeda T, Kaneko Y, Rashid M H. Effect of calcium and magnesium on the growth and calcite encrustation of *Chara fibrosa*[J]. *Aquatic Botany*, 2014, 113(2): 100-106.

[16] Liu D, Dong W B, Li F T, *et al.* Comparative performance of polyepoxysuccinic acid and polyaspartic acid on scaling inhibition by static and rapid controlled precipitation methods[J]. *Desalination*, 2012, 30(4): 1-10.

[17] 牟静, 李小瑞, 费贵强. MA/AA/AM/AMPS 四元共聚物的合成及其对硫酸钙和碳酸钙的阻垢性能[J]. 功能材料, 2013, 44(2): 182-186.

[18] 李建波, 李永会, 钟小芳. 硫酸钙阻垢剂(MAM)的合成与评价[J]. 工业水处理, 2013, 33(3): 71-74.

[19] 张玉玲, 刘晓冬, 赵彩霞, 等. 天冬氨酸-苹果酸共聚物与 Ca^{2+} 的络合性能[J]. 精细化工, 2017, 34(5): 550-554.

[20] Dong S Y, Zhang L L, Niu L, *et al.* synthesis, properties and inhibition mechanism itaconic acid terpolymer research[J]. *Industrial Water Treatment*, 2015, 35(1): 80-84.

[21] 冯乐乐. AA/MA/SSS 三元共聚物的制备及其阻垢性能研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2015.

[22] Ghareba S, Omanovic S. Interaction of 1, 2-aminododecanoic acid with a carbon steel surface: Towards the development of green corrosion inhibitors[J]. *Corrosion Science*, 2010, 52(6): 2104-2113.

[23] 陈香萌, 程亮, 冯乐乐, 等. MA/AA/SSS 三元共聚物的制备及其阻垢性能研究[J]. 现代化工, 2016, 36(2): 98-101, 103.

[24] Marie C, Ermane P, Dominique G, *et al.* State of art of natural inhibitors of calcium carbonate scaling[J]. *Desalination*, 2015, 356(15): 47-55.

[25] 钱凯, 秦冬玲, 徐异峰, 等. 端羧基超支化聚酰胺阻垢剂的合成研究[J]. 现代化工, 2018, 38(2): 127-131.

[26] Tourir R, Cenoui M. Sodium gluconate as corrosion and scale inhibitor of ordinary steel in simulated cooling water[J]. *Corrosion Science*, 2008, 50: 1530-1537. ■