

天冬氨酸-赖氨酸共聚物的阻垢性能研究

张玉玲, 赵彩霞, 胡志光, 李伟, 刘晓冬, 李倩
(华北电力大学环境科学与工程学院, 河北保定 071003)

摘要:天冬氨酸-赖氨酸共聚物(PAL)是聚天冬氨酸的改性新产品,为将其用作阻垢剂,考察了不同条件下PAL对碳酸钙、硫酸钙阻垢性能的影响。结果表明,在温度为80℃,成垢离子浓度积($K_{sp}/CaCO_3$)为0.045(0.15 mol/L Ca^{2+} 、0.30 mol/L HCO_3^-),恒温时间为14 h, PAL投加量为4 mg/L的条件下, PAL对碳酸钙的阻垢率可达70%左右;在温度为80℃,成垢离子浓度积($K_{sp}/CaSO_4$)为0.04(0.20 mol/L Ca^{2+} 、0.20 mol/L SO_4^{2-}),恒温时间为14 h, PAL投加量为4 mg/L的条件下,对硫酸钙的阻垢率达到80%左右。表明改性新产品PAL可作为一种新型阻垢剂。

关键词:天冬氨酸-赖氨酸共聚物;阻垢性能;碳酸钙;硫酸钙

中图分类号:X384

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)11-0061-03

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2015.11.014

Scale-inhibiting properties of aspartic acid-lysine copolymer

ZHANG Yu-ling, ZHAO Cai-xia, HU Zhi-guang, LI Wei, LIU Xiao-dong, LI Qian

(Institute of Environmental Science and Engineering, North China Electric Power University, Baoding 071003, China)

Abstract: Aspartic acid-lysine copolymer (PAL) is a new modified product of polyaspartic acid. To make PAL as scale inhibitors, the scale inhibition properties for calcium carbonate and calcium sulfate are experimentally investigated in different condition. The results show that the calcium carbonate inhibition rate can reach about 70% when the substance is reacted at 80℃ for 14 hours with the dosages of 4 mg/L and the scale ion concentration plot ($K_{sp}/CaCO_3$) of 0.045 (0.15 mol/L Ca^{2+} , 0.30 mol/L HCO_3^-). Nevertheless, the calcium sulfate inhibition rate is up to about 80% under the same condition except the scale ion concentration plot ($K_{sp}/CaSO_4$) of 0.040 (0.20 mol/L Ca^{2+} , 0.20 mol/L SO_4^{2-}). This indicates that the new modified product PAL can be used as scale inhibitors.

Key words: aspartic acid-lysine copolymer; scale-inhibiting property; calcium carbonate; calcium sulfate

聚天冬氨酸(PASP)是近年来随绿色化学的发展而兴起的可溶性高分子物质。其突出特性是其分子中不含磷,无毒,不破坏环境,被誉为“绿色”产品。他对碳酸钙、硫酸钙、磷酸钙等都有抑制作用,国内外相关研究表明,聚天冬氨酸的阻垢性能在某些条件下与含磷阻垢剂仍存在一定差距^[1],因此,他在盐分和温度都较高的水处理系统中的应用受到了限制。

为了加快水处理药剂绿色化的进程,对聚天冬氨酸的改性研究相继展开,改性的方式分为物理改性和化学改性,而化学改性又分为共聚改性、开环改性、交联改性,其中以共聚改性的方式最为可行。本课题组以赖氨酸为共聚单体,并与天冬氨酸共聚得到天冬氨酸-赖氨酸共聚物(PAL,简称天冬氨酸共聚物)。为了证明PAL是否适合作为阻垢剂,笔者以碳酸钙和硫酸钙为主要垢型,研究了不同条件下

PAL的阻垢效果,以评价其阻垢性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

聚天冬氨酸,活性组分为40%,常茂生物化学工程股份有限公司生产;天冬氨酸-赖氨酸共聚物(实验室自制,经IR、¹HNMR和¹³CNMR表征其结构,GPC测定 M_w 为2789)。

ZKXFB-2显数恒温水浴锅,上海树立仪器仪表有限公司生产;FA2004A电子天平,上海精天电子仪器有限公司生产。

1.2 阻垢性能评定方法

1.2.1 对CaCO₃的静态阻垢性能的测定

用去离子水分别配制一定 Ca^{2+} 浓度的水样A和相应浓度的 HCO_3^- 水样B,其中 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 的化学计量数(摩尔比)为1:2。取水样A、B各

50 mL, 向其中分别加入等量的阻垢剂, 然后将其在 80℃ 水浴条件下恒温预热 0.5 h; 取出后将 B 倒入 A 中, 在某温度下恒温培养一定时间; 取出后冷却至室温, 过滤后取 25 mL 滤液用 EDTA 法测 Ca^{2+} 浓度, 同时进行空白实验, 并计算阻垢率 η 。

$$\eta = (V_i - V_0) / (V_i - V_0) \times 100\%$$

式中, V_0 为未加阻垢剂加热水样的滤液消耗 EDTA 体积; V_i 为未加阻垢剂未加热水样的滤液消耗 EDTA 体积; V_i 为加入阻垢剂加热水样的滤液消耗 EDTA 体积。

1.2.2 对 CaSO_4 的静态阻垢性能的测定

用去离子水分别配制一定 Ca^{2+} 浓度的水样 D 和相应浓度 SO_4^{2-} 水样 E, 其中 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 的化学计量数(摩尔比)为 1:1。取水样 D、E 各 50 mL, 向其中分别加入等量的阻垢剂, 然后将其在 80℃ 水浴条件下恒温预热 0.5 h; 取出后将 E 倒入 D 中, 在某温度下恒温培养一定时间; 取出后冷却至室温, 过滤后取 25 mL 滤液用 EDTA 法测 Ca^{2+} 浓度。

2 结果与讨论

2.1 PAL 投加量对阻垢性能的影响

水样 A 中 Ca^{2+} 的质量浓度为 150 mg/L, 水样 B 中 HCO_3^- 的质量浓度为 300 mg/L; 水样 D 中 Ca^{2+} 的质量浓度为 200 mg/L, 水样 E 中 SO_4^{2-} 的质量浓度为 200 mg/L, 都在 80℃ 温度下恒温培养 14 h; PAL 投加量对 CaCO_3 、 CaSO_4 的阻垢影响如图 1 所示。

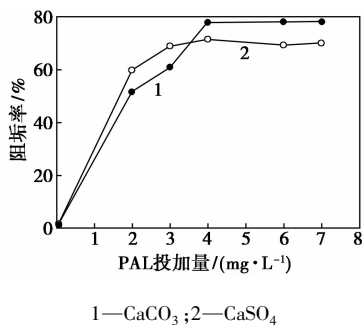


图 1 PAL 投加量对阻垢性能的影响

由图 1 可知, 相同水质条件下, 阻垢率随 PAL 投加量的增加而上升。当 PAL 的质量浓度在 0 ~ 4 mg/L 时, 阻垢率明显上升, 在 4 mg/L 之后阻垢率趋于平缓。这是因为初始阶段, 随着 PAL 不断地进入溶液, 其中的羧基不断与水溶液中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等成垢离子发生螯合反应, PAL-Ca 或 PAL-Mg 在水垢生成过程中吸附于水垢结晶表面, 一方面使微

晶带同种电荷而互相排斥, 阻止晶核的形成, 降低晶体的增长速率; 另一方面使微晶不能形成正常的水垢体而发生畸变, 从而阻止了水垢的生成, 使得阻垢率不断上升。当 PAL 与水溶液中的成垢离子发生的螯合反应趋于平衡, 阻垢率的变化不明显, 继续增大阻垢剂的投加量意义不大。因此, PAL 阻垢剂的投加量为 4 mg/L 时, 对 CaCO_3 、 CaSO_4 的阻垢效果最好。

2.2 恒温温度对阻垢性能的影响

水样 A 中 Ca^{2+} 的质量浓度为 150 mg/L, 水样 B 中 HCO_3^- 的质量浓度为 300 mg/L; 水样 D 中 Ca^{2+} 的质量浓度为 200 mg/L, 水样 E 中 SO_4^{2-} 的质量浓度为 200 mg/L, PAL 投加量都为 4 mg/L, 都恒温培养 14 h; 恒温温度对 CaCO_3 、 CaSO_4 的阻垢影响如图 2 所示。

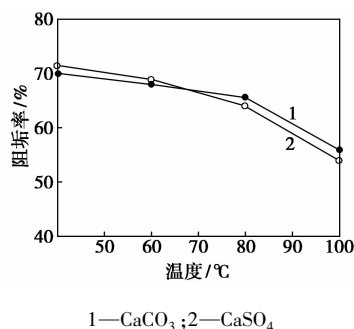


图 2 恒温温度对阻垢性能的影响

由图 2 可知, 在相同的恒温时间和阻垢剂的条件下, PAL 阻垢率随着温度的增加逐渐下降。原因是一方面随着温度升高, CaCO_3 、 CaSO_4 的晶核对高分子阻垢剂的吸附能力下降, 解吸过程增强, 晶体聚集形成较大颗粒, 并且 CaCO_3 、 CaSO_4 具有反常溶解度, 当温度过高时, 溶解度急剧减小, 水溶液中的 CaCO_3 垢、 CaSO_4 垢急剧增加, 阻垢性能变差; 另一方面是配合物的配位常数随温度升高而减小, 导致一部分配合物分解, 产生游离的 Ca^{2+} , 促进垢的形成, 阻垢性能也变差。由此可知, 在温度为 80℃ 时, 阻垢效果仍然保持的很好, 可达到 70% 左右, 所以, PAL 可作为高温水质条件下的阻垢剂。

2.3 成垢离子浓度积对阻垢性能的影响

PAL 投加量为 4 mg/L, 将 CaCO_3 水样放于培养箱中; PAL 投加量为 4 mg/L, 将 CaSO_4 水样放于培养箱中, 都在 80℃ 温度下恒温培养 14 h; 成垢离子浓度积 ($K_{\text{sp}/\text{CaCO}_3} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{HCO}_3^-]$ 和 $K_{\text{sp}/\text{CaSO}_4} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}]$) 对 CaCO_3 、 CaSO_4 的阻垢影响如图 3 所示。

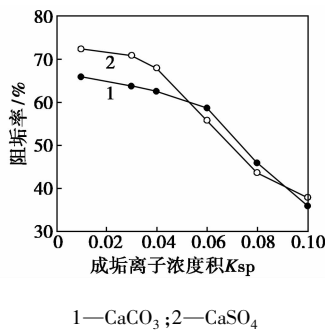


图3 成垢离子浓度积对阻垢性能的影响

由图3可知,随着成垢离子浓度积的增加,PAL阻垢率逐渐下降。这是由于随着成垢离子不断增加,其浓度积不断增大,PAL能不断与其发生螯合反应,但当成垢离子的浓度积太大时,CaCO₃、CaSO₄的相对过饱和度变大,结垢趋势增强,晶体逐渐聚集,形成了大量的CaCO₃垢、CaSO₄垢,PAL的阻垢作用受到限制,阻垢效率逐渐下降。综合以上分析,当浓度积为0.045(Ca²⁺浓度为0.15 mol/L,HCO₃⁻浓度为0.30 mol/L)时,对CaCO₃仍然保持很好的阻垢效果,达到65%左右;当浓度积为0.040(Ca²⁺浓度为0.20 mol/L,SO₄²⁻浓度为0.20 mol/L)时,对CaSO₄仍然保持很好的阻垢效果,达到70%左右,所以,PAL可用作较高盐分的水质条件下的阻垢剂。

2.4 恒温时间对阻垢性能的影响

水样A中Ca²⁺的质量浓度为150 mg/L,水样B中HCO₃⁻的质量浓度为300 mg/L;水样D中Ca²⁺的质量浓度为200 mg/L,水样E中SO₄²⁻的质量浓度为200 mg/L,PAL投加量都为4 mg/L,都在80℃温度下恒温培养;恒温时间对CaCO₃、CaSO₄的阻垢影响如图4所示。

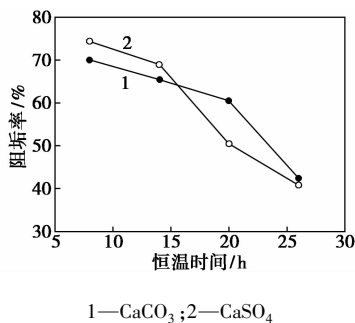


图4 恒温时间对阻垢性能的影响

由图4可知,随着恒温时间的逐渐延长,PAL的阻垢效率逐渐下降。这是因为阻垢剂被吸附在晶体的活性表面上,从而阻止或延缓了晶体的生长,产生了一个较长时间的诱导期,因此,在恒温时间为14 h以前阻垢效率都很高;但诱导期过后,溶液中的

CaCO₃、CaSO₄晶体开始快速生长,溶液中垢增加,阻垢效率下降。因此,在恒温时间达到14 h左右时,阻垢效果仍然很好,可达到70%左右,所以,PAL适用于水力停留时间较长的循环冷却水系统。

3 结论

(1)在温度为80℃,成垢离子浓度积为0.045(0.15 mol/L Ca²⁺、0.30 mol/L HCO₃⁻),恒温时间为14 h的条件下,当PAL投加量为4 mg/L时对碳酸钙阻垢效果最佳,阻垢率可达到80%左右。

(2)在温度为80℃,成垢离子浓度积为0.040(0.20 mol/L Ca²⁺、0.20 mol/L SO₄²⁻),恒温时间为14 h的条件下,当PAL投加量为4 mg/L时对硫酸钙的阻垢效果最佳,阻垢率能达到70%左右。

(3)在成垢离子浓度积、恒温温度、恒温时间的影响下,PAL仍然保持很好的阻垢效果,说明PAL可适用于盐分较高、温度较高和水力停留时间较长的循环冷却水系统中。

参考文献

- [1] 程志辉. 天冬氨酸/谷氨酸共聚物的合成及其阻垢性能研究[D]. 黑龙江:哈尔滨工业大学,2005.
- [2] 覃海华. 聚天冬氨酸阻垢性能的研究[D]. 湖南:湖南大学,2010.
- [3] 钱婷婷,高灿柱. 聚天冬氨酸衍生物的合成及其性能研究[J]. 工业水处理,2011,3:39-42.
- [4] 程志辉,黄君礼,张玉玲,等. 天冬氨酸/谷氨酸共聚物的阻垢性能研究[J]. 南京理工大学学报:自然科学版,2007,2:248-251+260.
- [5] 高利军,郭宁,牟庆平,等. 聚天冬氨酸衍生物的合成及性能研究[J]. 石油化工,2003,9:792-795.
- [6] 何爱江. 阻垢剂性能及机理研究[D]. 四川:四川大学,2006.
- [7] 明强,刘丹丹,郭庆时,等. 聚天冬氨酸的改性及缓蚀阻垢性能研究进展[J]. 长江大学学报:自然科学版,2011,1:118-121+283.
- [8] 赵彦生,李一清,彭璐. 改性聚天冬氨酸共聚物的合成及其阻硫酸钙垢性能的研究[J]. 化学与生物工程,2011,3:81-84.
- [9] 王法,孙姣姣,李翠勤. 一类绿色环保阻垢剂的合成及阻垢性能研究[J]. 化学工程师,2014,4:73-75.
- [10] 宋鸿梅,赵彦生,刘永梅,等. 改性聚天冬氨酸的阻垢性能研究[J]. 化学与生物工程,2008,7:14-16.
- [11] Guo X R, Qiu F X, Dong K E, et al. Preparation and application of copolymer modified with the palygorskite as inhibitor for calcium carbonate scale[J]. Applied Clay Science, 2014, 99: 187-193.
- [12] Shakkthivei P, Vasudevan T. Acrylic acid-diphenylamine sulphonic acid copolymer threshold inhibitor for sulphate and carbonate scales in cooling water systems[J]. Desalination, 2006, 197: 179-189. ■