

# 天冬氨酸-柠檬酸共聚物对碳酸钙的抑制性能

张玉玲<sup>1</sup>, 李伟<sup>2\*</sup>, 李旭东<sup>1</sup>, 康少鑫<sup>1</sup>, 侯肖邦<sup>1</sup>

(1. 华北电力大学 环境科学与工程系, 河北 保定 071003; 2. 华能上安电厂, 河北 石家庄 050310)

**摘要:** 以天冬氨酸和柠檬酸为原料, 采用微波加热共聚合成法对天冬氨酸进行聚合改性, 制备了天冬氨酸-柠檬酸共聚物(PAC), 参照静态阻垢法, 以碳酸钙为目标垢型, 考察了 PAC 对碳酸钙的抑制性能、与阻垢剂(HEDP)的配伍性能以及阻垢性能对比, 采用 FTIR、NMR、AFM 和 XRD 对 PAC 和碳酸钙晶体的形态、结构进行了表征。结果表明: 天冬氨酸和柠檬酸通过酰胺化、水解聚合反应合成了 PAC。PAC 对碳酸钙垢具有极好的抑制作用, 其抑制作用强于 HEDP。当 PAC 投加量为 6.4 mg/L 时, PAC 对碳酸钙的抑制率达 95.04%; PAC 与 HEDP 配伍性较好, PAC/HEDP 的阻垢、缓蚀效果均优于 PAC。AFM 和 XRD 分析结果表明: PAC 改变了碳酸钙晶体的形态和结构, 由热力学最稳定的方解石转变为最不稳定的球霏石。

**关键词:** 天冬氨酸-柠檬酸共聚物; 静态阻垢法; 碳酸钙; 阻垢性能; 配伍性能; 功能材料

**中图分类号:** TQ 317 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214(2018)11-1877-08

## Scale Inhibition Performance of Copoly (Aspartic acid-Citric acid) on Calcium Carbonate

ZHANG Yu-ling<sup>1</sup>, LI Wei<sup>2\*</sup>, LI Xu-dong<sup>1</sup>, KANG Shao-xin<sup>1</sup>, HOU Xiao-bang<sup>1</sup>

(1. College of Environmental Science and Engineering, North China Electric Power University, Baoding 071003, Hebei, China; 2. Huaneng Shang'an Power Plant, Shijiazhuang 050310, Hebei, China)

**Abstract:** Copoly (Aspartic acid-citric acid) (PAC) was prepared by copolymerizing aspartic acid and citric acid under microwave heating. The scale inhibition performance of PAC to calcium carbonate and the inhibition contrast and compatibility of PAC with scale inhibitor HEDP were investigated by static scale inhibition method. The morphology and structure of calcium carbonate crystals and PAC were characterized by FTIR, NMR, AFM and XRD. The results showed that PAC was obtained by amidation and hydrolysis polymerization reaction of aspartic acid and citric acid. PAC had a better scale inhibition performance to calcium carbonate than scale inhibitor HEDP. The inhibition efficiency of PAC against calcium carbonate reached 95.04% with a concentration of 6.4 mg/L. PAC had good compatibility with HEDP, the inhibition effect of PAC/HEDP was better than that of PAC. The analysis results of AFM and XRD demonstrated that PAC changed the morphology and structure of calcium carbonate crystals, which were transformed from the most stable calcite into the most unstable vaterite.

**Key words:** copoly (aspartic acid-citric acid); static scale inhibition method; calcium carbonate; inhibition performance; compatibility; functional materials

**Foundation items:** Natural Science Foundation of China for the Youth (51308211); Natural Science Foundation of Hebei Province (E2016502097)

碳酸钙广泛存在于地质化学、生物化学和材料化学中。根据碳酸钙存在形式不同可分为两类: 水合沉淀物和结垢。碳酸钙垢是循环冷却水系统和油田注入水系统中成垢的主要组成部分<sup>[1-4]</sup>, 由于其溶

解度低, 黏滞性强, 极易附着于金属管道表面, 而引起设备堵塞、热交换能力下降、离子交换膜损坏和缩短设备使用寿命等安全问题, 腐蚀和生物结垢也是威胁循环冷却系统安全运行的重要因素<sup>[5-6]</sup>。

收稿日期: 2017-10-17; 定用日期: 2018-06-14; DOI: 10.13550/j.jxhg.20170839

基金项目: 国家自然科学基金青年基金(51308211); 河北省自然科学基金(E2016502097)

作者简介: 张玉玲(1977—), 女, 副教授, 博士。联系人: 李伟(1989—), 男, 硕士生, E-mail: 985794264@qq.com。

大量研究表明,分子链中含有羧基、磺酸基和膦酸基等官能团的共聚物作为阻垢剂对碳酸钙垢具有较好的抑制效果<sup>[6-9]</sup>。王晨<sup>[10]</sup>等研究表明,低磷酸盐马来酸-磺化共聚物对碳酸钙垢具有良好的抑制效果,羧基和膦酸基团起主要抑制作用。然而,由于含磷阻垢剂极易造成自然水体富营养化,引起部分藻类生物迅速繁殖,大量水生有机物种因缺氧而死亡<sup>[11]</sup>。因此,以提高阻垢性能为目的的聚天冬氨酸改性产物成为重要研究对象<sup>[11-20]</sup>。高玉华<sup>[21]</sup>等研究表明聚天冬氨酸改性产物(PASP-SEA-ASP)在海水中具有极好的阻垢性能,投加量为 14 mg/L 时阻垢率达到 100%。

为进一步提高药剂对循环冷却系统内碳酸钙的抑制性能,本文对天冬氨酸-柠檬酸共聚物(PAC)作为碳酸钙垢抑制剂进行了研究,主要考察了 PAC 在  $\text{Ca}^{2+}$  浓度、恒温温度等不同条件下对碳酸钙垢的抑制性能、与 HEDP 的配伍性能及阻垢性对比、对铜片的缓蚀性能以及 PAC 存在时碳酸钙晶体形态和结构的改变。该研究对 PAC 在循环冷却系统内的实际应用具有重要参考价值。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

PAC, 自制<sup>[22]</sup>, GPC 测定  $M_n=16242$ ; L-天冬氨酸, 优级纯, 上海源叶生物科技有限公司; 柠檬酸, 分析纯, 天津市华东试剂厂; 羟基乙叉二膦酸(HEDP)、 $\text{ClO}_2$ , 分析纯, 天津市张大科技发展有限公司; 乙二胺四乙酸二钠(EDTA)、 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{NaHCO}_3$ 、 $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ 、碳酸丙烯酯(PC), 分析纯, 天津科密欧化学试剂有限公司; 黄铜, III 型, 上海淼淼水处理科技发展有限公司。

NN-GF599M 型微波炉, 上海松下微波炉有限公司; ZKXFB-2 型电热真空干燥箱, 上海树立仪器仪表有限公司; Spectrum one 型红外光谱仪, 美国 PERKIN ELMER 公司; Bruker AdvanceAV 500 MHz 型核磁共振仪, 瑞士 Bruker 公司; CSPM5500 型原子力显微镜, 本原纳米仪器有限公司; D8 Advance 型粉末 X 射线衍射仪, 德国布鲁克公司。

### 1.2 共聚物制备

以 L-天冬氨酸(L-Asp)和柠檬酸(CA)为原材料(固定两单体总物质的量为 0.2 mol),  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  为催化剂, PC 为有机溶剂, 将一定量的 L-Asp、CA、 $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  和 PC 置于已称重锥形瓶中混匀后于 1000 W 功率的微波炉中微波辐射 10 min, 待冷却后净称重并收集, 即得到蓬松状中间产物——环状聚琥珀酰亚胺衍生物和其总质量, 中间产物经 2.5 mol/L NaOH 碱性水解(以中间产物不再溶解为准)后过滤, 滤液再用盐酸酸化、无水乙醇沉析并于 70 °C 下

真空干燥, 干燥后产物经研磨即得黄白色粉末状天冬氨酸-柠檬酸共聚物(PAC), 并按公式(1)计算其产率  $Q$ 。

$$Q/\% = (m_0 - m_1)/m_0 \times 100 \quad (1)$$

式中:  $m_0$  为中间产物的总质量, g;  $m_1$  为未水解剩余中间产物的质量, g。

### 1.3 性能测定

#### 1.3.1 阻垢性能

依据 GB/T 06632—2008 采用静态阻垢实验方法研究: 500 mL 容量瓶中添加 250 mL 水, 然后用移液管移入 20.85 mL 氯化钙标准溶液和 5 mL 阻垢药剂, 使  $\text{Ca}^{2+}$  质量为 120 mg, 摇匀后添加 20 mL 硼砂缓冲溶液并缓慢加入 20.87 mL 碳酸氢钠溶液, 使  $\text{HCO}_3^-$  质量为 366 mg, 用去离子水稀释至刻度并摇匀, 同时做空白试样。将全部试样置于 80 °C 恒温水浴锅中 10 h, 取出冷却至室温后过滤, 取 25.00 mL 滤液利用 EDTA 标准溶液(0.01 mol/L)滴定至终点。阻垢率  $\eta$  计算公式(2)如下:

$$\eta/\% = (\rho_1 - \rho_0)/(0.24 - \rho_0) \times 100 \quad (2)$$

式中:  $\rho_0$  为空白试样实验后的  $\text{Ca}^{2+}$  质量浓度, g/L;  $\rho_1$  为加入水处理剂试样实验后的  $\text{Ca}^{2+}$  质量浓度, g/L; 0.24 为实验前配置好的试样中  $\text{Ca}^{2+}$  质量浓度, g/L。

#### 1.3.2 缓蚀性能

依据 GB/T18175—2000 采用旋转挂片法进行缓蚀性能研究: 将擦拭、干燥 4 h 后的试片进行称重。在 2 L 烧杯中加入阻垢药剂和实验用水, 混匀后标定液面高度并置于恒温水浴锅中, 连续通入空气, 待试液达到指定温度时, 挂入试片, 启动电机并开始计时, 保证试片按一定速度转动, 并且保持液面恒定, 72 h 后取出试片清洗、干燥并称重, 同时做空白实验。以百分数表示的缓蚀率  $P$  按公式(3)、(4)计算:

$$X_1 = 8760 \times (m - m_2) \times 10 / (s \times \rho \times t) \quad (3)$$

$$P/\% = (X_0 - X_1)/X_0 \times 100 \quad (4)$$

式中:  $m$  为试片质量损失, g;  $m_2$  为试片酸洗空白实验的质量损失平均值, g;  $s$  为试片的表面积,  $\text{cm}^2$ ;  $\rho$  为试片的密度,  $\text{g}/\text{cm}^3$ ;  $t$  为实验时间, h; 8760 为与 1 年相当的小时数, h/a; 10 为与 1 cm 相当的毫米数, mm/cm;  $X_1$  为加入药剂后的试片腐蚀速率, mm/a;  $X_0$  为空白实验的试片腐蚀速率, mm/a。

#### 1.3.3 原子力显微镜(AFM)和 X 射线衍射(XRD)测试

碳酸钙晶体粉末采用 AFM 和 XRD 进行定性分析。原子力显微镜测试条件: 扫描模式为轻敲模式, 扫描频率为 1 Hz, 参考点 0.8, 分辨率为 1024×768, 载片为硅片; X-ray 衍射图谱  $2\theta=5^\circ\sim 90^\circ$ , 封闭陶瓷管 X 射线光源, 扫描速度为 4 ( $^\circ$ )/min, 时间常数

为 0.2 s, X-ray 管电压和电流分别为 40 kV 和 40 mA。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PAC 的合成及表征

#### 2.1.1 PAC 的合成

柠檬酸(2-羟基-丙三羧酸)属于多元羧酸,分



合成路线分两步:首先,天冬氨酸分子结构中—NH<sub>2</sub>与柠檬酸分子结构中—COOH在催化剂和加热条件下发生酰胺化反应,制得中间产物(PSI);然后在碱性条件下,使得中间产物水解,最终得到天冬氨酸-柠檬酸共聚物(PAC)。

#### 2.1.2 L-天冬氨酸和柠檬酸的摩尔比对 PAC 的影响

L-Asp 和 CA 共 0.2 mol, NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 为 1.92 g, PC 为 15 mL, 微波功率 1000 W 时辐射 10 min, 考察  $n(\text{L-Asp}) : n(\text{CA}) = 15 : 1 \sim 7 : 3$  时, 两单体的摩尔比对 PAC 产率及其阻碳酸钙垢性能的影响见图 1。

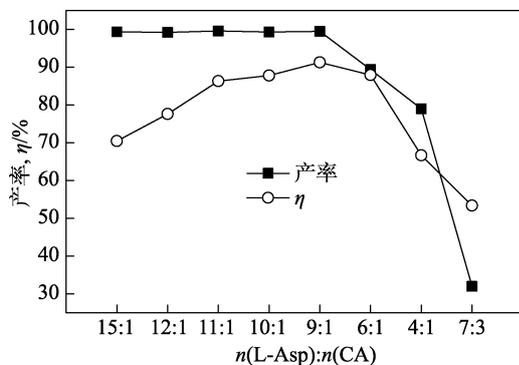


图 1 不同摩尔比对 PAC 的影响

Fig. 1 Effects of different molar ratio on PAC

图 1 中, PAC 对碳酸钙的阻垢率随摩尔比的减小而呈先上升后下降趋势, 当  $n(\text{L-Asp}) : n(\text{CA}) = 9 : 1$  时, PAC 对碳酸钙的阻垢率达到最高值, 为 91.26%, 原因是当摩尔比较大或较小时, L-Asp 和 CA 达到过饱和度导致阻垢率降低。当  $n(\text{L-Asp}) : n(\text{CA})$  大于 9 : 1 时, PAC 产率均在 99% 以上, 原因是 L-ASP 结构中—NH<sub>2</sub> 数量明显少于 CA 中—COOH, 当—NH<sub>2</sub> 越多时, L-ASP 和 CA 酰胺化程度越强, 产率越高, 反之越低。当  $n(\text{L-ASP}) : n(\text{CA}) = 9 : 1$  时, 满足 PAC 产率和阻垢率均较高的要求。因此 L-天冬氨酸与柠檬酸的最佳摩尔比确定为 9 : 1。

子结构中含 1 个—OH 和 3 个—COOH 基团, 易溶于水, 可与 Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup> 等金属离子螯合; 天冬氨酸分子结构中含 2 个—COOH 和 1 个—NH<sub>2</sub>, 羧基分别为  $\alpha$ -羧基和  $\beta$ -羧基, 一定条件下, —COOH 与—NH<sub>2</sub> 基团能够发生酰胺化聚合反应, 合成路线如下所示:

#### 2.1.3 红外谱图分析

PAC 经乙醇纯化 4 次后, 取少许纯化样品与 KBr 进行研磨压片, 制样后进行测试, 其红外谱图见图 2。

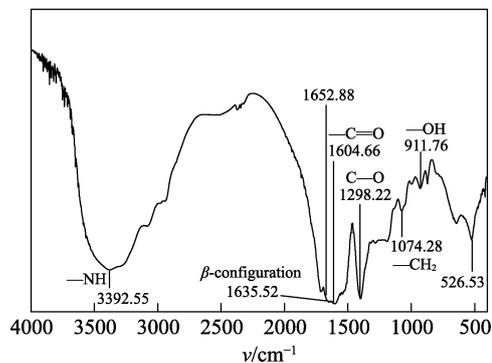


图 2 PAC 的红外谱图

Fig. 2 Infrared spectrum of PAC

由图 2 可看出, 3392.55 和 1604.66 cm<sup>-1</sup> 附近的吸收峰可能是由酰胺键中的—NH 和 C=O 基团伸缩引起的, 因为—C=O 基团的吸收频率在 1850~1600 cm<sup>-1</sup> 附近, 形式为伸缩振动, 当与其相连接的原子为 C、O、N 时, C=O 谱带分别出现在 1715、1735、1680 cm<sup>-1</sup>, 故可以根据 C=O 谱带的不同区分酮、酯和酰胺; 另外, C=O 因氮原子的共轭作用, 使 C=O 双键的电子云移向 C—N 单键, C=O 双键上的电子云密度降低, 力常数减小, 所以 C=O 频率降低为 1652.88 cm<sup>-1</sup>。911.76 和 1298.22 cm<sup>-1</sup> 处的峰分别是由羧基中 C—O 伸缩振动、—OH 面外变形振动形成的。1074.28 cm<sup>-1</sup> 的峰是—CH<sub>2</sub>—和—CH—的弯曲振动形成的; 而 1635.52 和 526.53 cm<sup>-1</sup> 附近的吸收峰是天冬氨酸分子的  $\beta$ -构型形成的, 说明天冬氨酸与柠檬酸确实发生了共聚反应, 合成产物为 PAC。

#### 2.1.4 核磁共振谱图分析

以重水为溶剂, 对纯化后的 PAC 进行核磁共振测试, 结果见图 3。

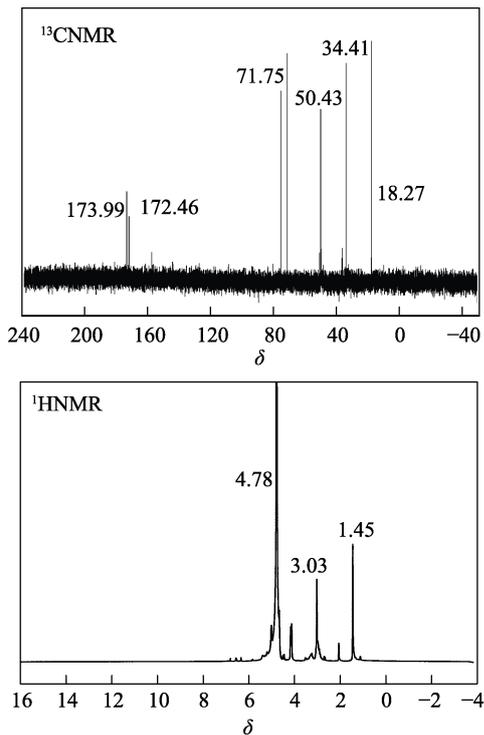


图 3 PAC 的 <sup>13</sup>C NMR 和 <sup>1</sup>H NMR 谱图  
Fig. 3 <sup>13</sup>C NMR and <sup>1</sup>H NMR spectra of PAC

由图 3 可见，<sup>13</sup>C NMR 中， $\delta$ 173.99 处为酰胺基中的羰基吸收峰， $\delta$ 172.46 处为羧基吸收峰， $\delta$ 71.75 处为柠檬酸结构式中与酰胺基相连的 C 吸收峰， $\delta$ 50.43 处为—CH—NH—吸收峰， $\delta$ 34.41 处为柠檬酸结构中—CH<sub>2</sub>—吸收峰， $\delta$ 18.27 处为天冬氨酸结构—CH<sub>2</sub>—中 C 吸收峰。<sup>1</sup>H NMR 中， $\delta$ 4.78~4.46 处的吸收峰是天冬氨酸结构中—CH<sub>2</sub>—质子产生的；对于 C=O 双键，其  $\pi$  电子云垂直双键所处的平面，且能在外磁场存在下产生环流，其磁场方向与双键平面上质子周围的感应磁场方向一致，导致去屏蔽，使质子吸收峰位于低场，然而屏蔽区域出现在双键的上下方向，处在此区域内的质子共振信号将会出现在高场，即产生  $\delta$ 3.03~2.98 处的吸收峰；—CO—NH 结构中，因氮原子的共轭作用，—NH 中的质子出现在较高磁场， $\delta$ 1.58~1.45 处的吸收峰是—NH 质子产生的。

## 2.2 PAC 的阻垢性能分析

### 2.2.1 药剂投加量对 PAC 阻垢效果的影响

试样中 Ca<sup>2+</sup>质量浓度 240 mg/L，HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>质量浓度 732 mg/L，pH=7.40，80 °C 下恒温 10 h，考察药剂投加量对 PAC 阻垢效果的影响，结果见图 4。

由图 4 可看出，随着药剂质量浓度的增加，PAC 对碳酸钙的阻垢效果越好，超过 6.4 mg/L 后阻垢率增长变缓。当 PAC 投加量较低时，羧基团与 Ca<sup>2+</sup> 充分反应生成络合物；随着投加量的增加，羧基团同时与 Ca<sup>2+</sup>、碳酸钙晶核络合并逐渐趋于饱和度；

当继续增大投加量时，PAC 的阻垢率因络合饱和度不断降低而缓慢增长。当药剂质量浓度为 6.4 mg/L 时，PAC 的阻垢率高达 95.04%。由此可见，PAC 对碳酸钙具有极好的抑制作用，最佳质量浓度为 6.4 mg/L。

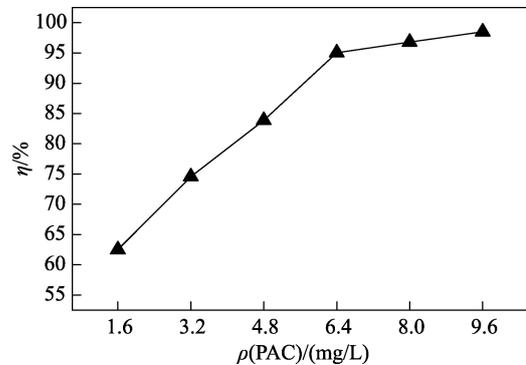


图 4 药剂投加量对阻垢效果的影响  
Fig. 4 Effects of dosage of PAC on the scale inhibition effect

### 2.2.2 恒温温度对 PAC 阻垢效果的影响

试样中 Ca<sup>2+</sup>质量浓度 240 mg/L，HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>质量浓度 732 mg/L，pH=7.40，不同温度下恒温 10 h，PAC 质量浓度为 6.4 mg/L，考察恒温温度对 PAC 阻垢效果的影响，结果见图 5。

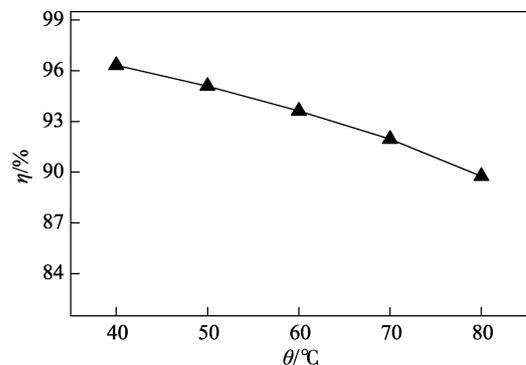


图 5 恒温温度对阻垢效果的影响  
Fig. 5 Effects of constant temperature on the scale inhibition effect

由图 5 可看出，PAC 对碳酸钙的阻垢率随恒温温度的升高而降低。当恒温温度升高时，PAC 中肽键的 C—N 键可发生断裂，断裂产物脱稳而降低络合性能；碳酸钙垢因高温而缩短其形成周期，降低了羧基团与 Ca<sup>2+</sup> 和碳酸钙晶核的络合效率进而减弱阻垢效果。可见，高温能够破坏 PAC 结构和降低羧基团络合效率而影响 PAC 的阻垢作用。当恒温温度为 40 °C 时，PAC 对碳酸钙的阻垢率高达 96.33%，由此说明，PAC 在较低温循环冷却系统中阻垢效果更好。

### 2.2.3 恒温时间对 PAC 阻垢效果的影响

试样中 Ca<sup>2+</sup>质量浓度 240 mg/L，HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>质量浓

度 732 mg/L, pH=7.40, 80 °C 下恒温水浴, PAC 质量浓度为 6.4 mg/L, 考察恒温时间对 PAC 阻垢效果的影响, 结果见图 6。

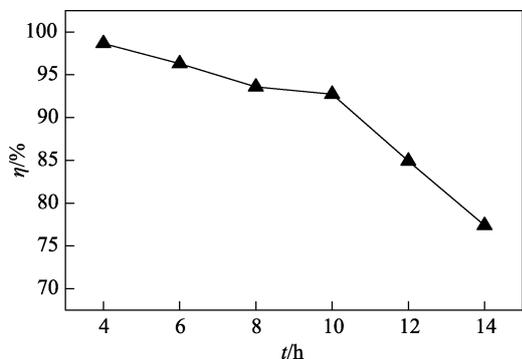


图 6 恒温时间对阻垢效果的影响

Fig. 6 Effects of constant time on the scale inhibition effect

由图 6 可看出, PAC 对碳酸钙的抑制性能随恒温时间的延长而下降, 当恒温时间小于 10 h 时, PAC 的阻垢率缓慢下降; 超过 10 h 后, 快速下降。这是因为随着恒温时间的增加, PAC 中—CO—NH—越易被氧化, 钙络合物被重新分解成 Ca<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>继续成核、生长至沉淀, 而羧基团与 Ca<sup>2+</sup>络合速率减慢, 与碳酸钙晶核络合时易被结垢覆盖而失去抑制性能。当恒温时间为 10 h 时, PAC 的阻垢率高达 92.73%, 说明 PAC 在较短运行周期循环冷却系统中阻垢效果更好。

2.2.4 Ca<sup>2+</sup>浓度对 PAC 阻垢效果的影响

PAC 质量浓度为 6.4 mg/L, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>质量浓度 732 mg/L, pH=7.40, 80 °C 下恒温 10 h, 考察 Ca<sup>2+</sup>浓度对 PAC 阻垢效果的影响, 结果见图 7。

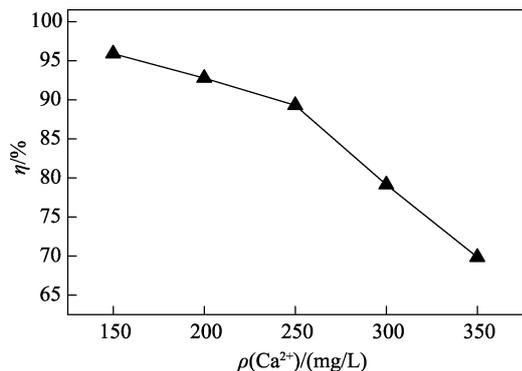


图 7 Ca<sup>2+</sup>浓度对阻垢效果的影响

Fig. 7 Effects of Ca<sup>2+</sup> concentration on the scale inhibition effect

由图 7 可看出, PAC 的阻垢率随 Ca<sup>2+</sup>浓度的升高而降低, 当 Ca<sup>2+</sup>浓度为 150 mg/L 时, PAC 的阻垢率高达 95.89%; 150~250 mg/L 时, PAC 的阻垢效果缓慢下降; 超过 250 mg/L 后, 急剧下降。这是因为结垢形成 3 个过程: 晶体成核、生长和沉淀<sup>[23-24]</sup>,

Ca<sup>2+</sup>浓度越高时, 正、负离子间碰撞几率越大, 碳酸钙晶核生成周期越短, 快速生长至沉淀; Ca<sup>2+</sup>浓度越低时, 离子间越易发生布朗运动, 碰撞几率小, 成核周期长, 阻垢剂中作用官能团与 Ca<sup>2+</sup>反应充分。

2.2.5 PAC 与 HEDP 复配比例对碳酸钙抑制的影响

试样中 Ca<sup>2+</sup>质量浓度 240 mg/L, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>质量浓度 732 mg/L, pH=7.40, 80 °C 下恒温 10 h; PAC 质量浓度 6.4 mg/L, 考察 PAC 与 HEDP 不同复配比例对碳酸钙抑制的影响, 结果见图 8。

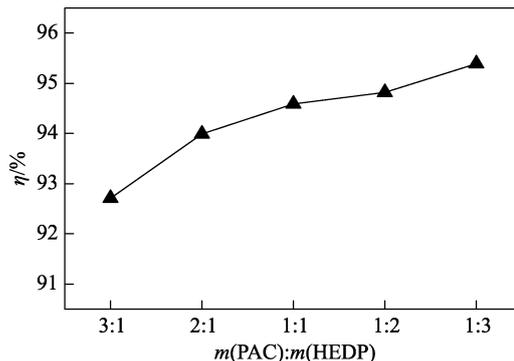


图 8 PAC/HEDP 复配比例对碳酸钙抑制的影响

Fig. 8 Effects of PAC/HEDP proportion of on the scale inhibition effect of CaCO<sub>3</sub>

由图 8 可看出, PAC/HEDP 对碳酸钙的阻垢率随二者复配比的降低而增大, 增大幅度较小, 当 PAC 与 HEDP 复配比例为 3 : 1 时, 阻垢率达到 92.71%, 比 1 : 3 时低 2.68%, 说明不同复配比例对其阻垢效果影响不大。PAC/HEDP 对碳酸钙垢具有极好的抑制作用, PAC 中羧基团、HEDP 中膦酸基和羟基团是抑制碳酸钙垢生成的主要原因, 因单位膦酸基和羟基团结合 Ca<sup>2+</sup>能力强于羧基而使 PAC/HEDP 阻垢效果增强。考虑含磷阻垢剂易引起水体富营养化, 且为满足 PAC 与 PAC/HEDP 阻垢实验对比要求, 选定 m(PAC) : m(HEDP)= 3 : 1。

2.3 PAC、HEDP 和 PAC/HEDP 的阻垢、缓蚀性能对比

阻垢实验条件: 试样中 Ca<sup>2+</sup>质量浓度 150 mg/L, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>质量浓度 732 mg/L, pH=7.40, 40 °C 下恒温 4 h, 阻垢剂质量浓度均为 6.4 mg/L。缓蚀实验条件: 实验水样温度为 45 °C, 试片线速度为 0.4 m/s, 恒温时间 72 h, 阻垢剂投加量均为 3.2 mg/L。PAC/HEDP 复配比例为 3 : 1, 考察 3 种阻垢剂分别对碳酸钙的抑制性能和对铜片的缓蚀性能, 结果见图 9。

由图 9 可看出, PAC 的阻垢效果优于 HEDP, 而缓蚀效果劣于 HEDP, 这是因为在最佳阻垢实验条件下, PAC 中羧基充分与 Ca<sup>2+</sup>、CaCO<sub>3</sub> 晶核络合反应, 实现最佳阻垢效果; 而 HEDP 在阻垢的同时易分解成正磷酸根, 与 Ca<sup>2+</sup>结合形成磷酸钙沉淀,

阻碍其抑制性，少量沉淀物附着于金属表面形成钝化膜起缓蚀作用。PAC/HEDP 的阻垢、缓蚀效果均略优于 PAC，原因是 PAC 与 HEDP 之间的微弱酯化反应减弱 HEDP 被分解且单位磷酸基络合  $\text{Ca}^{2+}$  能力强于羧基而增强其抑制作用。由此可见，PAC 对碳酸钙的抑制性能优于 HEDP，且具有较好的缓蚀性能，与 HEDP 复配效果较好。

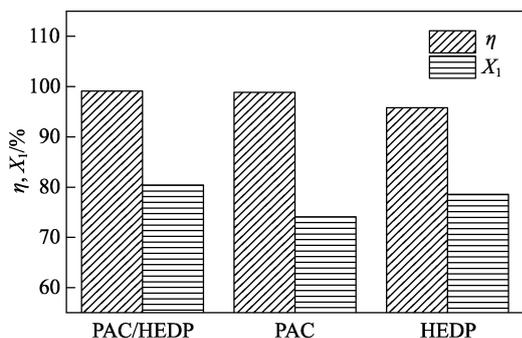


图 9 3 种阻垢剂对  $\text{CaCO}_3$  和铜片的阻垢缓蚀性能  
Fig. 9 Scale inhibition performances of three inhibitors against  $\text{CaCO}_3$  and copper

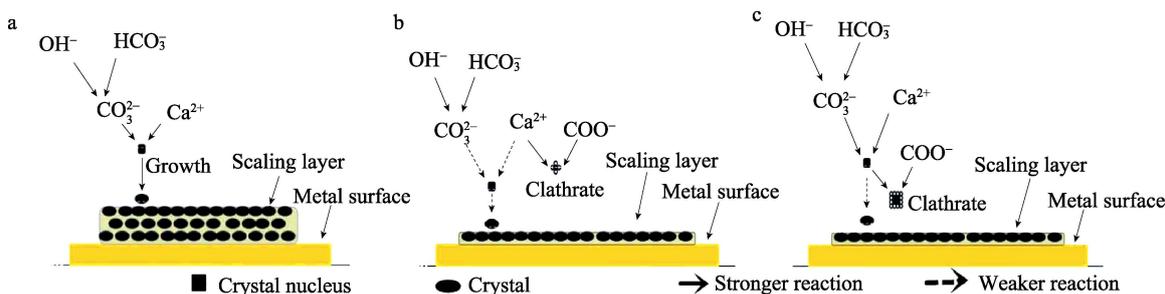
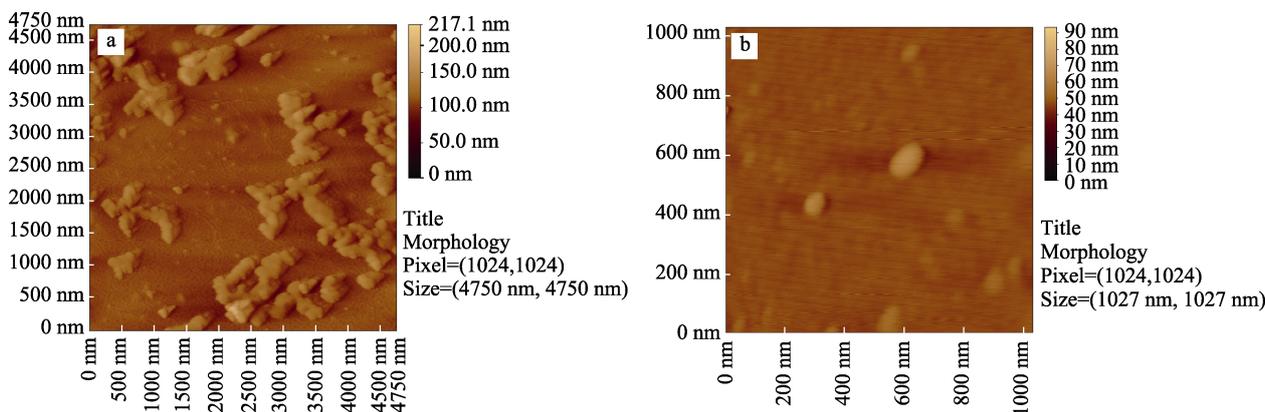


图 10 抑制机理示意图  
Fig. 10 Schematic diagram of inhibition mechanism



a—空白试样；b—投加 PAC

图 11  $\text{CaCO}_3$  晶体形态  
Fig. 11 Morphology of  $\text{CaCO}_3$  crystals

图 11a 中出现较多碳酸钙晶体，晶体呈粒状，结构紧实，棱线清晰，尺寸较大且不均，晶体间有聚集。图 11b 中仅有少量碳酸钙晶体，晶体呈球状，

## 2.4 PAC 对碳酸钙晶体形态、结构的影响

### 2.4.1 PAC 对碳酸钙的抑制机理分析

PAC 抑制碳酸钙结垢的机理见图 10。

图 10a 表示水中  $\text{Ca}^{2+}$  与  $\text{CO}_3^{2-}$  正常结晶过程；PAC 对碳酸钙的抑制过程可能存在两种途径，分别如图 10b、c 所示，图 10b 中 PAC 分子链中羧基官能团与  $\text{Ca}^{2+}$  络合生成络合物，通过抑制晶核生成而起到阻垢作用，金属表面只有少量结垢出现。图 10c 中 PAC 分子链中羧基官能团与  $\text{CaCO}_3$  晶核络合生成络合物，通过抑制晶体生长而达到阻垢效果，金属表面同样只有少量结垢出现。由此可见，PAC 对碳酸钙的抑制机理主要是利用羧基官能团抑制晶核生成和晶体生长来达到阻垢目的。因为 PAC 分子链中有多个羧基官能团和较长的碳链，该碳链亦能抑制晶核生成和晶体生长，因此，说明 PAC 对碳酸钙具有较好的抑制性能。

### 2.4.2 AFM 对碳酸钙晶体的形态分析

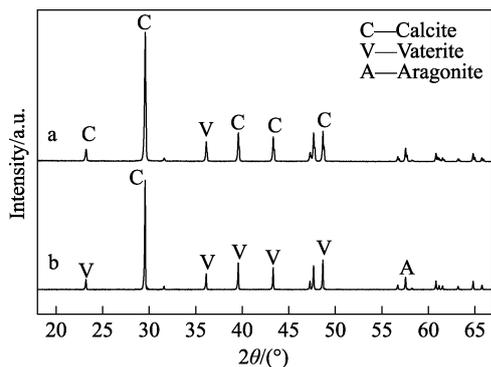
空白试样和投加 PAC 时  $\text{CaCO}_3$  晶体的形貌特征见图 11。

形体均一，尺寸较小且不聚集。由此，说明 PAC 改变了碳酸钙晶体的形态，改变途径可能有两种：一种是 PAC 中羧基官能团与  $\text{Ca}^{2+}$  络合，抑制了晶核生

成;另一种是 PAC 中羧基官能团与碳酸钙晶核络合,抑制了晶体生长。两种改变途径使得碳酸钙晶体数量明显减少,因生成钙络合物附着于碳酸钙晶体表面而使碳酸钙晶体尺寸减小,黏滞性降低,晶体形态和内部结构发生改变,生成了热力学不稳定的碳酸钙晶相,且该晶相因受 PAC 抑制而趋于稳定态。

#### 2.4.3 XRD 对碳酸钙晶体的结构分析

图 12 是空白试样和投加 PAC 时  $\text{CaCO}_3$  晶体的 XRD 谱图。



a—空白; b—PAC

图 12  $\text{CaCO}_3$  晶体结构

Fig. 12 Structure of  $\text{CaCO}_3$  crystals

图 12a、b 中均出现了角度和强度相近的衍射峰。图 12a 中出现了较多方解石衍射峰,仅有 1 个球霏石衍射峰。可见,碳酸钙正常结晶后以方解石晶相为主。图 12b 中则存在 1 个方解石、1 个文石和 5 个球霏石衍射峰,球霏石数量多于方解石。方解石是由初始相无定型碳酸钙 (ACC) 溶解、重建成为球霏石,球霏石在中性或弱碱性溶液中溶解-再结晶转化而来的,PAC 通过抑制球霏石的溶解-再结晶过程而阻碍其转化为方解石<sup>[25-27]</sup>。可见,PAC 可能依然是通过羧基官能团分别与  $\text{Ca}^{2+}$  或碳酸钙晶核络合抑制晶核生成或晶体生长来达到减少碳酸钙晶体总量的同时抑制球霏石转化为方解石的目的,碳酸钙晶体的结构发生了改变。

### 3 结论

(1) PAC 由天冬氨酸和柠檬酸经微波加热共聚合成,两单体最佳摩尔比为 9 : 1, FTIR 和 NMR 分析表明天冬氨酸和柠檬酸之间发生了共聚反应,生成了含酰胺基、羧基和羰基等基团的共聚产物,其产率高达 99.47%。

(2) PAC 对碳酸钙具有极好的抑制性能,其阻垢效果优于 HEDP,当 PAC 投加量为 6.4 mg/L 时,PAC 对碳酸钙的阻垢率达到 95.04%,并随阻垢剂投加量增加而升高。PAC 对铜片具有较好的缓蚀性能,与 HEDP 配伍性较好,PAC/HEDP 对碳酸钙和铜片

的抑制效果均优于 PAC。

(3) AFM 和 XRD 分析结果表明:PAC 改变了碳酸钙晶体的形态和结构,改变途径可能是 PAC 中羧基官能团分别与溶液中  $\text{Ca}^{2+}$  或碳酸钙晶核络合,通过抑制晶核生成或晶体生长而使碳酸钙晶体形态由尺寸较大的粒状体转化为尺寸较小的球状体,结构由热力学最稳定的方解石相转变为最不稳定的球霏石相。

(4) 循环冷却水系统中存在碳酸钙、硫酸钙、磷酸钙等多种垢型,考察 PAC 对其他垢型的抑制性能成为今后重要的研究内容,该研究为 PAC 能高效、经济和绿色地应用到循环冷却水系统中提供重要参考。

#### 参考文献:

- [1] Chaussemier M, Pourmohtasham E, Gelus D, *et al.* State of art of natural inhibitors of calcium carbonate scaling. A review article[J]. Desalination, 2015, 356(1): 47-55.
- [2] Zhang G C, Ge J J, Sun M Q, *et al.* Investigation of scale inhibition mechanisms based on the effect of scale inhibitor on calcium carbonate crystal forms[J]. Science in China Series B: Chemistry, 2007, 50(1): 114-120.
- [3] Li H, Hsieh M K, Chien S H, *et al.* Control of mineral scale deposition in cooling systems using secondary-treated municipal wastewater[J]. Water Research, 2011, 45(2): 748-760.
- [4] Amor M B, Zgolli D, Tlili M M, *et al.* Influence of water hardness, substrate nature and temperature on heterogeneous calcium carbonate nucleation[J]. Desalination, 2004, 166(1): 79-84.
- [5] Liu F, Lu X H, Yang W, *et al.* Optimizations of inhibitors compounding and applied conditions in simulated circulating cooling water system[J]. Desalination, 2013, 313(11): 18-27.
- [6] Can H K, Üner G. Water-soluble anhydride containing alternating copolymers as scale inhibitors[J]. Desalination, 2015, 355(1): 225-232.
- [7] Amjad Z, Koutsoukos P G. Evaluation of maleic acid based polymers as scale inhibitors and dispersants for industrial water applications[J]. Desalination, 2014, 335(1): 55-63.
- [8] Al-Hamzah A A, East C P, Doherty W O S, *et al.* Inhibition of homogeneous formation of calcium carbonate by poly(acrylic acid). The effect of molar mass and end-group functionality[J]. Desalination, 2014, 338(1): 93-105.
- [9] Zhang Y X, Wu J H, Hao S C, *et al.* Synthesis and inhibition efficiency of a novel quadri-polymer inhibitor[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2007, 15(4): 600-605.
- [10] Wang C, Li S P, Li T D. Calcium carbonate inhibition by a phosphonate-terminated poly (maleic-co-sulfonate) polymeric inhibitor[J]. Desalination, 2009, 249(1): 1-4.
- [11] Hasson D, Dan B, Limoni-Reils B, *et al.* Influence of the flow system on the inhibitory action of  $\text{CaCO}_3$  scale prevention additives[J]. Desalination, 1997, 108(1/2/3): 67-79.
- [12] Xu Y, Zhao L L, Wang L N, *et al.* Synthesis of polyaspartic acid-melamine grafted copolymer and evaluation of its scale inhibition performance and dispersion capacity for ferric oxide[J]. Desalination, 2012, 286(1): 285-289.
- [13] Lai Xiaofang (来晓芳), Wang Jide (王吉德), Xu Xuliang (徐新良), *et al.* Research progress in environmental friendly water treatment agent polyaspartic acid[J]. Modern Chemical Industry (现代化工), 2013, 13(4): 24-29.
- [14] Liang Zhiqun (梁志群), Li Jingning (李景宁), Zhixia (智霞). Synthesis and scale inhibition of modified polyaspartic acid[J].

- Industrial Water Treatment(工业水处理), 2008, 28(8): 38-40.
- [15] Zhang Yuling (张玉玲), Huang Juli (黄君礼), Yang Shilin (杨士林), *et al.* Comparison of static scale-inhibiting properties between polyaspartic acid and polyacrylic acid to calcium sulphate, calcium carbonate[J]. Journal of Donghua University (东华大学学报), 2004, 30(5): 120-123.
- [16] Jing Guolin (荆国林), Zhaohai (赵海), Wang Xiaoyu (王晓玉). Performance study on scale inhibitor of biodegradable PASP[J]. Polymer Materials Science & Engineering (高分子材料科学与工程), 2007, 23(3): 235-242.
- [17] Huo Yuning (霍宇凝), Liu Shan (刘珊), Lu Zhu (陆柱). Research on synthesis and behavior of polyaspartic acid-A new type polymeric scale inhibitors[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2000, 17(10): 581-583.
- [18] He Huanjie (何焕杰), Xu Chunxuan (许春萱), Wang Yonghong (王永红), *et al.* Study on performance of scale inhibition and dispersion agent of the copolymer of phosphor carboxylic acid of the MA/HPA/IPPA[J]. Industrial Water Treatment (工业水处理), 2003, 23(7): 33-35.
- [19] Roomi Y A, Hussein K F, Riazi M R. Inhibition efficiencies of synthesized anhydride based polymers as scale control additives in petroleum production[J]. Journal of Petroleum Science & Engineering, 2012, 81(1): 151-160.
- [20] Ling L, Zhou Y M, Huang J Y, *et al.* Carboxylate-terminated double-hydrophilic block copolymer as an effective and environmental inhibitor in cooling water systems[J]. Desalination, 2012, 304: 33-40.
- [21] Gao Y H, Fan L H, Ward L, *et al.* Synthesis of polyaspartic acid derivative and evaluation of its corrosion and scale inhibition performance in seawater utilization[J]. Desalination, 2015, 365(6): 220-226.
- [22] Zhang Y L, Huang J L, Cheng Z H, *et al.* Microwave-assisted synthesis of modified polyaspartic acid in solvent[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2007, 15(3): 458-462.
- [23] Morse J W, Arvidson R S, Lüttge A. Calcium carbonate formation and dissolution[J]. Chemical Reviews, 2007, 107(2): 342-381.
- [24] Kazmierczak T F, Tomson M B, Nancollas G H. Crystal growth of calcium carbonate. A controlled composition kinetic study[J]. the Journal of Chemical Physics, 1982, 86(1): 103-107.
- [25] Chao Y J, Horner O, Vallée P, *et al.* In situ probing calcium carbonate formation by combining fast controlled precipitation method and small-angle X-ray scattering[J]. Langmuir the Acs Journal of Surfaces & Colloids, 2014, 30(12): 3303-3309.
- [26] Wolf G, Königsberger E, Schmidt H G, *et al.* Thermodynamic aspects of the vaterite-calcite phase transition[J]. Journal of Thermal Analysis & Calorimetry, 2000, 60(2): 463-472.
- [27] Lei Yun (雷云). Research progress of vaterite type calcium carbonate[J]. Journal of Yangtze University (长江大学学报), 2014, 11(34): 35-43.

## (上接第 1876 页)

- [8] Schweiger Richard G. Acetylation of alginic acid. II. Reaction of algin acetates with calcium and other divalent ions[J]. Journal of Organic Chemistry, 1962, 27(5): 1789-1791.
- [9] Coleman R J, Lawrie G, Lambert L K, *et al.* Phosphorylation of alginate: synthesis, characterization, and evaluation of in vitro mineralization capacity[J]. Biomacromolecules, 2011, 12(4): 889-897.
- [10] Huang R H, Du Y M, Yang J H. Preparation and in vitro anticoagulant activities of alginate sulfate and its quaterized derivatives[J]. Carbohydrate Polymers, 2003, 52(1): 19-24.
- [11] Gomez C G, Rinaudo M, Villar M A. Oxidation of sodium alginate and characterization of the oxidized derivatives[J]. Carbohydrate Polymers, 2007, 67(3): 296-304.
- [12] Yang L, Zhang B, Wen L, *et al.* Amphiphilic cholesteryl grafted sodium alginate derivative: Synthesis and self-assembly in aqueous solution[J]. Carbohydrate Polymers, 2007, 68(2): 218-225.
- [13] Vallée F, Müller C, Durand A, *et al.* Synthesis and rheological properties of hydrogels based on amphiphilic alginate-amide derivatives[J]. Carbohydrate Research, 2009, 344(2): 223-228.
- [14] Yan H Q, Chen X Q, Li J C, *et al.* Synthesis of alginate derivative via the Ugi reaction and its characterization[J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 136: 757-763.
- [15] Pawar S N, Edgar K J. Chemical modification of alginates in organic solvent systems[J]. Biomacromolecules, 2011, 12: 4095-4103.
- [16] Pawar S N, Edgar K J. Alginate esters via chemoselective carboxyl group modification[J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 98(2): 1288-1296.
- [17] Islam M S, Karim M R. Fabrication and characterization of poly (vinyl alcohol)/alginate blend nanofibers by electrospinning method [J]. Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects, 2010, 366(1/2/3): 135-140.
- [18] Nie H R, He A H, Zheng J F, *et al.* Effects of chain conformation and entanglement on the electrospinning of pure alginate[J]. Biomacromolecules, 2008, 9(5): 1362-1365.
- [19] Chen X Q, Yan H Q, Sun W, *et al.* Synthesis of amphiphilic alginate derivatives and electrospinning blend nanofibers: a novel hydrophobic drug carrier[J]. Polymer Bulletin, 2015, 72: 3097-3117.
- [20] Yang J S, Ren H B, Xie Y J. Synthesis of amidic alginate derivatives and their application in microencapsulation of  $\lambda$ -cyhalothrin[J]. Biomacromolecules, 2011, 12(8): 2982-2987.
- [21] Liu M, Dai L, Shi H, *et al.* In vitro evaluation of alginate/halloysite nanotube composite scaffolds for tissue engineering[J]. Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications, 2015, 49 (49): 700-712.
- [22] Kang H, Shu Y, Li Z, *et al.* An effect of alginate on the stability of LDH nanosheets in aqueous solution and preparation of alginate/LDH nanocomposites[J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 100: 158-165.
- [23] Qin Z, Ji L, Yin X, *et al.* Synthesis and characterization of bacterial cellulose sulfates using a  $\text{SO}_3$ /pyridine complex in DMAc/LiCl[J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 101: 947-953.
- [24] Cao Y, Shen X C, Chen Y, *et al.* pH-induced self-assembly and capsules of sodium alginate[J]. Biomacromolecules, 2005, 6: 2189-2196.
- [25] Yi C, Yang Y, Zhu Y, *et al.* Self-assembly and emulsification of poly {[styrene-alt-maleic acid]-co-[styrene-alt-(N-3,4-dihydroxyphenylethyl-maleamic acid)]}[J]. Langmuir, 2012, 28(25): 9211-9222.