

天冬氨酸-谷氨酸共聚物的阻垢机理

张玉玲^{1,2}, 吴明松¹, 黄君礼¹, 韩洪军¹, 程志辉¹

(1. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 哈尔滨 150090, zhangyl_77@yahoo.com.cn;

2. 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-谷氨酸共聚物(PAG)具有优良的阻垢性能,为保障其安全广泛地应用到各个领域,对PAG的阻垢作用机理进行研究,以CaCO₃和CaSO₄为研究对象,对有无阻垢剂(PAG)条件下的CaCO₃和CaSO₄晶体进行XRD和SEM测试,并计算CaCO₃晶体表面的分维数.结果表明:PAG改变了CaCO₃晶体的晶格结构,破坏了CaSO₄晶体的微晶构造.PAG抑制CaCO₃和CaSO₄结垢的主要作用机理分别表现为晶格畸变作用和吸附及随后的分散作用.

关键词: 天冬氨酸-谷氨酸共聚物(PAG); CaCO₃; CaSO₄; 阻垢机理

中图分类号: TQ228 **文献标志码:** A **文章编号:** 0367-6234(2010)08-1250-04

Scale inhibition mechanism of aspartic acid - glutamic acid copolymer

ZHANG Yu-ling^{1,2}, WU Ming-song¹, HUANG Jun-li¹, HAN Hong-jun¹, CHENG Zhi-hui¹

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China, zhangyl_77@yahoo.com.cn; 2. School of Environmental Science & Engineering, North China Electric Power University, Baoding 071003, China)

Abstract: Aspartic acid - glutamic acid copolymer has good inhibition to CaSO₄ and CaCO₃. In order to ensure its application security in various fields, scale inhibition mechanism of PAG was studied. X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) were used to analyze CaCO₃ crystal and CaSO₄ crystal with and without the scale inhibitor. And fractal dimension of CaCO₃ crystal was calculated. The results show that the configuration of CaCO₃ crystal lattice has been changed, the structure of CaSO₄ crystallite has been broken. The main mechanisms of PAG inhibition to CaCO₃ crystal and CaSO₄ crystal are lattice distortion and cohesion and the following dispersion respectively.

Key words: aspartic acid-glutamic acid copolymer (PAG); CaCO₃; CaSO₄; inhibition mechanism

阻垢剂作为抑制难溶性无机盐类沉积成垢的化学品,已经在工业循环冷却水系统^[1]、锅炉、油气田水处理系统^[2]等领域广泛应用.一般是用来抑制CaCO₃、CaSO₄、Ca₃(PO₄)₂等结垢,由于阻垢剂的类别不同,对各种结垢表现出的阻垢效果亦不相同,这是由于它们在阻垢机理上存在差异^[3-4].阻垢剂的阻垢机理比较复杂,成垢物质和

阻垢剂之间存在着多种动态平衡^[5-6].目前,关于阻垢机理的观点尚不统一,主要有晶格畸变、络合增溶、凝聚与分散、再生-自解膜假说和双电层作用机理等^[7],阻垢剂的类型不同,在不同的介质中所表现出的主要作用机制不同^[8-9].阻垢剂作用机理的研究是其安全有效应用的重要保障.

聚天冬氨酸(PASP)是近年来研制开发的绿色阻垢剂,天冬氨酸-谷氨酸共聚物(PAG)是PASP的优良改性产物,它不仅易于生物降解^[10],且阻垢性能优良^[11].为了使其在工业水处理中得到安全广泛的应用,以工业水中常见CaCO₃和CaSO₄垢为例,利用XRD和SEM对有无阻垢剂条件下得到的晶体进行了比较分析,从垢型变化

收稿日期: 2008-07-15.

基金项目: 中国博士后基金资助项目(20070420884); 哈尔滨市科技攻关项目(2003AA4CS123).

作者简介: 张玉玲(1977—),女,博士,讲师;
黄君礼(1938—),男,教授,博士生导师;
韩洪军(1955—),男,教授,博士生导师.

的角度分析了 PAG 的阻垢作用机理,并利用分形理论对垢的形貌进行了理论计算,从微观角度证明了阻垢剂的实际作用。

1 实验

1.1 实验材料

1.1.1 天冬氨酸-谷氨酸共聚物

实验室自制,经 NMR 和 IR 定性检测确证, GPC 测定 $M_w \approx 2\ 000 \sim 5\ 000$ 。

1.1.2 晶体样品的制备

向 100 mL 的 0.2 mol/L CaCl_2 溶液中加入阻垢剂,配制成阻垢剂- CaCl_2 复合溶液,混合均匀;电磁搅拌条件下,向复合溶液中过量加入 0.2 mol/L NaHCO_3 溶液,得到沉淀后真空过滤,并用去离子水充分淋洗沉淀物,自然风干得到 CaCO_3 晶体.同样的方法制得 CaSO_4 晶体。

1.2 研究方法

1.2.1 SEM 测试

碳酸钙和硫酸钙晶体样品喷金后于扫描电镜下观察. SEM 测试条件:高压 20 kV,束流 5×10^{-9} mA,工作距离 15 mm。

1.2.2 XRD 测试

将晶体样品直接在 X 射线衍射仪上进行定向分析.测试条件:40 kV,50 mA;狭缝:DS/SS, 1° ;扫描速度: $8^\circ/\text{min}$;时间常数:0.2 s。

1.2.3 分维数计算

采用盒子维法测量 CaCO_3 结晶垢表面的分形维数^[12].取 CaCO_3 经处理后在扫描电子显微镜上进行形貌观察,摄取结晶垢表面形貌图像,将该图像通过扫描仪及 Photoshop 等图像处理软件处理成 $256 \times 256 \times 8$ bit 的数字图像,取图像的灰度级作为第 3 位信息,建立 $256 \times 256 \times 256$ 的立方体(盒子),统计覆盖的盒子数和每个盒子所含灰度的级数,并计算分维值

$$D = \frac{\ln \sum_{i=0}^{255} \sum_{j=0}^{255} B_{ij}}{\ln 255}$$

式中: D 为分维值; B_{ij} 为数字图像各像素灰度值。

2 结果与讨论

2.1 PAG 对 CaCO_3 晶体的阻垢作用

2.1.1 CaCO_3 晶体的 XRD 分析

以 PASP 作对比,考察了 PAG 质量浓度分别为 0,5.0,10.0 和 15.0 mg/L 与 PASP 质量浓度为 10.0,15.0 mg/L 时碳酸钙晶体的 XRD 测试结果,分析结果如表 1。

表 1 CaCO_3 晶体的 XRD 分析结果

阻垢剂种类	阻垢剂质量浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	球霰石/ 方解石
PAG	0	0/100
PAG	5	18/81
PAG	10	39/60
PAG	15	72/27
PASP	10	31/68
PASP	15	55/44

由表 1 可见,加入阻垢剂,部分方解石转化为球霰石,且阻垢剂投加量越大,球霰石的含量增大,同样质量浓度的 PASP 和 PAG,加入 PAG 的晶体中球霰石的含量更大.这表明 PAG 更能有效地破坏方解石的坚实结构,使其变为结构松散的球霰石。

分析晶体结构的变化过程:一是 Ca^{2+} 价态的表观降低,方解石是坚硬的层状结构, Ca^{2+} 与 CO_3^{2-} 处于不同的层面上,投加药剂后, PAG 或 PASP 离解出的 $-\text{COO}^-$ 与 Ca^{2+} 结合,使原来 Ca^{2+} 价态表观降低,即形成了 $\text{PAG}-\text{Ca}^+$,这样即使原来的 Ca^{2+} 与 CO_3^{2-} 再结合,它们之间的结合力也会明显降低,表现为析出晶体松散;二是 Ca^{2+} 与 CO_3^{2-} 的结合错位,由于阻垢剂的 $-\text{COO}^-$ 与 Ca^{2+} 结合,占据了原来 CO_3^{2-} 的位置,使 Ca^{2+} 与 CO_3^{2-} 的结合错位,晶体晶格发生改变.以上两点原因均造成方解石的结构破坏,表明 PAG 破坏了方解石晶格内部的化学力而使之变为了另一种晶体(球霰石)的晶格结构,即 PAG 的阻垢机理主要表现为晶格歪曲作用。

同质量浓度的 PAG 和 PASP 的结垢中球霰石含量不同,可能是因为相同质量的 PASP 和 PAG 实质所含的聚合物的分子数量不同,这可能由于 PAG 的相对数量略少,链略长,如果每个 $-\text{COO}^-$ 都与一个 Ca^{2+} 结合,则使得两个 Ca^{2+} 的间距变大,形成晶格之间的空隙较 PASP 大,表现出来垢体更容易松散。

2.1.2 CaCO_3 晶体的 SEM 分析

对 PAG 投加量分别为 0,5,10 和 15 mg/L 时制备的 CaCO_3 晶体进行了扫描电镜测试,4 000 倍的扫描电镜照片如图 1 所示。

由图 1 中(a)可见,无阻垢剂时生成的 CaCO_3 晶体外形有规则的几何外形,颗粒规整,结构紧密,棱角分明,呈现明显的方解石结构,且构型单一.由图 1(b)、(c)、(d)可见,随着 PAG 投加量的增加,碳酸钙的方解石结构逐步被破坏,结晶体

的棱角逐渐变得模糊,甚至变成圆弧状,晶体的颗粒变小.由图 1(b)可见方解石规则的外形出现了明显的沟痕和缺陷;由图 1(c)可看出大部分方解石外形被破坏掉了,这表明晶体中存在部分的球

霰石,且与方解石混合在一起.由图 1(d)可见,所有能观察到的晶体均为松散的不规则结构.以上说明 PAG 的加入改变了 CaCO_3 晶体的形貌,这与 XRD 测试结果一致.

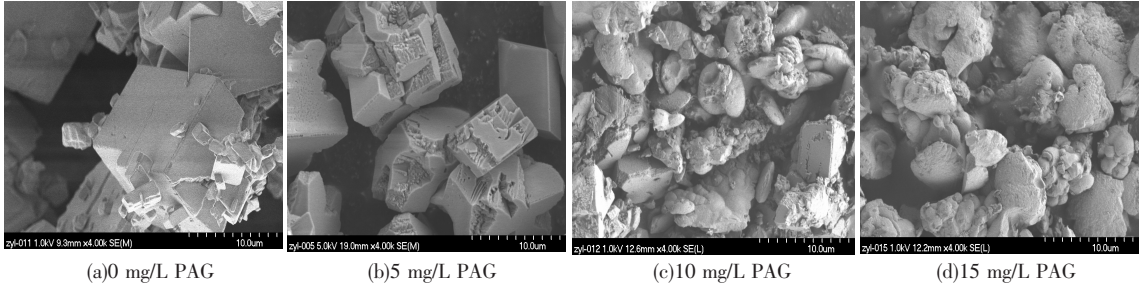


图 1 PAG 投加量不同时 CaCO_3 晶体的扫描电镜照片

2.1.3 CaCO_3 晶体的分维数

CaCO_3 晶体本身具有自相似性^[13-14],加入阻垢剂后 CaCO_3 垢体的形貌同样具有相似性^[15],因此利用分形几何计算了 PAG 质量浓度不同时的 CaCO_3 垢体的分维数,结果如表 2.

表 2 PAG 质量浓度不同时 CaCO_3 晶体的分维数

PAG 质量浓度/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	分维数 D
0	2.867 2
10	2.872 9
20	2.891 9
30	2.904 3

由表 2 可见,随着阻垢剂用量的增加,垢形分维数增大.根据分维数概念及计算方法可知,垢型分维数的大小代表着垢体形貌的不规则程度,分维数越大,垢体越不规则,即垢体破坏越严重,颗粒之间的粘结力越差,垢体越松散,这表明垢体内的方解石结构发生了变化,即晶体晶格发生了畸变.垢体的分维数计算结果表明加入 PAG 后, CaCO_3 垢体的内部结构产生变化,这与 XRD 和 SEM 分析结果一致.

2.2 PAG 对 CaSO_4 晶体的阻垢作用

2.2.1 XRD 结果分析

为了考察 PAG 对 CaSO_4 结垢的抑制作用, PAG 质量浓度分别为 0, 3.0 和 5.0 mg/L 时制备了 CaSO_4 晶体,晶体的 XRD 测试结果如图 2 所示.

由图 2 可见,3 种晶体的所有衍射峰的角度位置没有变化,证明 3 种情况下得到的晶体结构只有一种,即 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,这表明 PAG 的存在没有改变析出晶体的结构.实验中发现, PAG 质量浓度不同,晶体的析出量不同,阻垢剂对 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的阻垢作用不是改变其结构,而是直接导致垢体不能形成,分析原因, PAG 的 $-\text{COO}^-$ 与微晶或微粒上的 Ca^{2+} 络合,致使微晶或微粒表面的

带电能力减弱,而 PAG 在微晶或微粒的周围形成了位阻, SO_4^{2-} 与 $\text{PAG}-\text{Ca}^+$ 与微晶或微粒表面 Ca^{2+} 之间的结合力不能克服该位阻而接近 Ca^{2+} ,使得微晶或微粒处于分散状态,不能成垢析出,这表明 PAG 破坏的是微晶或微粒之间的结合力,通过凝聚与分散作用达到抑制结垢的效果.

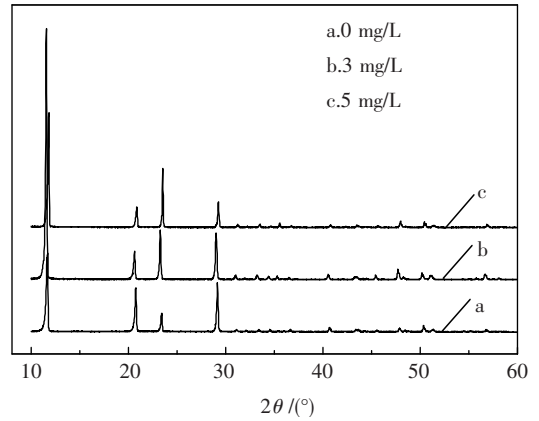


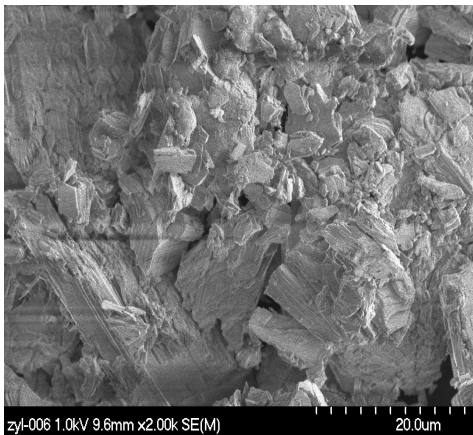
图 2 PAG 质量浓度不同时 CaSO_4 晶体的 XRD

2.2.2 SEM 结果分析

PAG 的质量浓度分别为 0, 3.0 mg/L, CaSO_4 晶体的扫描电镜照片如图 3 所示.由图 3 可见,无阻垢剂的 CaSO_4 晶体为规则的针形结构;加入阻垢剂,晶体呈现出碎块状,由 XRD 的测试结果可知破碎的 CaSO_4 晶体的晶格依然为 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 结构.这表明 PAG 通过分散作用打破了大块晶团内晶粒之间的结合力,使之分解为小的晶粒,甚至进而分解为微核分散到水中,不呈现垢体附着在管壁上,宏观上表现为结垢量减少且结垢形貌不规则.主要原因是 PAG 通过吸附在某个晶粒的周围而排斥同种电性的 SO_4^{2-} 或微晶,从而抑制微粒的继续长大或微粒之间的结合,即通过吸附与随后分散作用来破坏 CaSO_4 晶体结垢.这与 XRD 的测试结果相一致.



(a)0 mg/L PAG



(b)3 mg/L PAG

图3 PAG质量浓度不同时CaSO₄晶体的扫描电镜照片

3 结论

1)PAG 主要是通过晶格畸变作用抑制CaCO₃结垢,它改变了CaCO₃晶体原有的晶格结构,即由方解石结构转化为球霏石结构,是通过Ca²⁺价态降低和Ca²⁺与CO₃²⁻的结合错位两个过程实现的,破坏的是成垢离子之间的化学力。

2)PAG没有改变CaSO₄晶体的结构,加入前后均为CaSO₄·2H₂O,PAG是通过吸附及随后的分散作用抑制CaSO₄·2H₂O结垢的,PAG破坏的是晶粒之间的结合力,使之不能凝结为大块的晶团而析出。初步判断PAG抑制CaSO₄结垢破坏的是晶粒之间的物理力。

参考文献:

- [1] DEMADIS K D, MAVREDAKI E, STATHOULOPOULOU A, *et al.* Industrial water systems: Problems, challenges and solutions for the process industries[J]. Desalination, 2007, 213(1/3): 38 - 46.
- [2] 李伟超,吴晓东,刘平,等. 油田用阻垢剂评价研究[J]. 钻采工艺, 2007, 30(1): 120 - 123.
- [3] ROQUÉ J, MOLERA J, VENDRELL - SAZ M, *et al.*

Crystal size distributions of induced calcium carbonate crystals in polyaspartic acid and *Mytilus edulis* acidic organic proteins aqueous solutions [J]. Journal of Crystal Growth, 2004, 262: 543 - 553.

- [4] SHEIKHOLESLAMI R, ONG H W K. Kinetics and thermodynamics of calcium carbonate and calcium sulfate at salinities up to 1.5M[J]. Desalination, 2003, 157: 217 - 234.
- [5] TIANGUI W, ZUOHU L. Dissolution kinetics of granular calcium carbonate in concentrated aqueous sodium dichromate solution at pH6.0 - 7.0 and 110 - 130°C [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2005, 281: 130 - 135.
- [6] DICKINSON S R, HENDERSON G E, MCGRATH K M. Controlling the kinetic versus thermodynamic crystallization of calcium carbonate[J]. Journal of Crystal Growth, 2002, 244: 369 - 378.
- [7] 王睿,张岐,丁洁,等. 阻垢剂作用机理研究进展[J]. 化学工业与工程, 2001, 18(2): 79 - 92.
- [8] MAHMOUD M H H, RASHAD M M, IBRAHIM I A, *et al.* Crystal modification of calcium sulfate dihydrate in the presence of some surface - active agents [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, 270: 99 - 105.
- [9] KJELLIN P. X - ray diffraction and scanning electron microscopy studies of calcium carbonate electrodeposited on a steel surface [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects, 2003, 212: 19 - 26.
- [10] 黄君礼,程志辉,张玉玲,等. 天冬氨酸/谷氨酸共聚物的可生物降解性[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2007, 39(8): 1230 - 1232.
- [11] 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, 2007, 31(2): 248 - 251.
- [12] YANG Q F, DING J, SHEN Z Q. Investigation on fouling behaviors of low - energy surface and fouling fractal characteristics [J]. Chemical Engineering Science, 2000, 55(4): 797 - 805.
- [13] ENRIGHT M B, LEITNER D M. Mass fractal dimension and the compactness of proteins [J]. Phys Rev E, 2005, 71(1): 1912 - 1920.
- [14] HELALIZADEH A, MÜLLER - STEINHAGEN H, JAMIALAHMADI M. Application of fractal theory for characterisation of crystalline deposits [J]. Chemical Engineering Science, 2006, 61(6): 2069 - 2078.
- [15] LIANG J Z. Evaluation of dispersion of nano - CaCO₃ particles in polypropylene matrix based on fractal method [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2007, 38(6): 1502 - 1506.

(编辑 刘 彤)