

聚天冬氨酸衍生物的合成及阻垢性能研究

李江华, 于萍, 罗运柏

(武汉大学化学与分子科学学院, 湖北 武汉 430072)

[摘要] 绿色阻垢剂已成为当前研究的热点。采用磷酸作催化剂, 以 L- 天冬氨酸热聚合, 再与三乙醇胺化合的方法合成了一种不含磷的环保型阻垢剂聚天冬氨酸衍生物。实验研究发现, 聚天冬氨酸衍生物的阻垢性能优于聚天冬氨酸。在使用质量浓度为 8 mg/L 时, 该阻垢剂对碳酸钙垢的阻垢率就已超过 85%, 10 mg/L 时对硫酸钙垢的阻垢率超过 90%; 试剂的阻垢性能受循环冷却水的温度和 pH 影响不大, 对温度不超过 80 ℃、pH 不高于 9.5 条件下运行的循环冷却水系统有很好的阻垢作用。

[关键词] 聚天冬氨酸衍生物; 合成; 阻垢剂; 循环冷却水

[中图分类号] TK228; TQ085+.412 [文献标识码] A [文章编号] 1005-829X(2006)05-0021-03

Synthesis and scale inhibition of polyaspartic acid derivative

Li Jianghua, Yu Ping, LuoYunbai

(College of Chemistry and Molecular Science, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

Abstract: As a kind of green scale inhibitor, polyaspartic acid derivative is synthesized by using L- aspartic acid and triethanolamine in acid-catalyzing. The experimentation for capability of polyaspartic acid derivative shows that it is more effective than polyaspartic acid. The results demonstrate that the effect of temperature and pH on inhibition is not obvious. It is useful to control the circulating cooling water system which works in the conditions that pH is under 9.5 and temperature is not exceeding 80 ℃.

Key words: polyaspartic acid derivative; synthesis; scale inhibitor; circulating cooling water

节约冷却水已成为工业节水最紧迫的任务。冷却水循环使用是节约冷却水的最有效途径。然而, 循环水系统中的设备表面极易结垢, 水垢的导热系数只有钢铁导热系数的 1/8~1/500, 造成热阻增加, 散热效果下降, 且垢的存在还易产生垢下腐蚀, 严重影响设备的安全运行^[1]。通常可以通过两种方法控制水垢的生成: 一是调节溶液的 pH, 使循环水在弱酸环境下运行; 二是向循环水中投加阻垢剂。低 pH 容易引起系统设备的腐蚀, 所以降低 pH 以控制结垢的方法近年已被淘汰^[2,3]。添加阻垢剂已被广泛应用于循环水、锅炉水的防垢处理中, 是工业上应用最广、最成功的方法之一。

目前, 国内常用的阻垢剂多为含磷阻垢剂, 如聚磷酸盐、磷酸酯和有机含磷聚合物等。这些磷化合物最终将随废水排放, 造成环境水域的富营养化, 促进菌藻的生长而形成“赤潮”, 严重污染水源。无磷或低磷绿色水处理剂的研究已成为重要的研究方向。聚天冬氨酸(PASP)作为无磷、可生物降解的环保型阻垢剂, 已经是研究的热点。为改善聚天冬氨酸的阻垢

性能, 笔者以 L- 天冬氨酸及三乙醇胺为原料合成了一种聚天冬氨酸衍生物(TN/ASP)阻垢剂, 并研究了其阻垢性能。

1 实验部分

1.1 主要设备及原料

RE-52 旋转蒸发仪, 500 mL 茄形烧瓶, SSS-H 不锈钢恒温水浴锅, AB204-E 分析天平, Shimadzu FT-IR 8000 型红外光谱仪。合成原料采用市售 L- 天冬氨酸(质量分数 > 99%), 三乙醇胺(分析纯), 磷酸(分析纯)。阻垢性能对比实验采用市售磺酸盐共聚物(AA/AMPS)和水解聚马来酸酐(HPMA)以及 PASP(实验室合成)阻垢剂。

1.2 合成

将 15 g L- 天冬氨酸加入 500 mL 茄形烧瓶中, 再加入一定量的磷酸作催化剂, 置于旋转蒸发仪上, 油浴加热到 170 ℃, 反应 3 h, 冰水冲洗多次, 可得到淡黄色晶体聚琥珀酰亚胺。再将聚琥珀酰亚胺按一定比例在三乙醇胺溶液中反应, 可得到红棕色高分子聚合物溶液 TN/ASP。

1.3 静态阻垢性能

1.3.1 阻碳酸钙垢性能实验

阻碳酸钙垢性能实验参照中石化集团公司“冷却水分析和实验方法”中的“碳酸钙沉积法”进行^[4]。

1.3.2 阻硫酸钙垢性能实验

配置 Ca^{2+} 质量浓度为 6 800 mg/L (以 CaSO_4 计), SO_4^{2-} 质量浓度为 7 100 mg/L (以 Na_2SO_4 计) 的实验用水, 加入一定量的阻垢剂, 于 80 °C 条件下水浴恒温 6 h (同时做空白实验), 由络合滴定法测定实验前后溶液的 Ca^{2+} 含量, 计算阻垢率^[5]。阻垢率可用下式计算:

$$f = \frac{\text{Ca}_0^{2+} - \text{Ca}_2^{2+}}{\text{Ca}_0^{2+} - \text{Ca}_2^{2+}} \times 100\%$$

式中: f ——阻垢率, %;

Ca_0^{2+} ——实验前 Ca^{2+} 质量浓度乘以浓缩倍数而得到的理论 Ca^{2+} 质量浓度, mg/L;

Ca_1^{2+} ——加有阻垢剂的试液实验后的 Ca^{2+} 质量浓度, mg/L;

Ca_2^{2+} ——空白试液在相同实验条件下的 Ca^{2+} 质量浓度, mg/L。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

本实验合成的聚天冬氨酸衍生物红外谱图显示, $3\ 350\text{ cm}^{-1}$ 的宽带吸收峰为缔合态 O—H 的伸缩振动吸收峰, $1\ 250\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\ 080\text{ cm}^{-1}$ 有 C—O—C 的反对称伸缩振动和对称伸缩振动吸收峰, 说明有酯存在; $3\ 180\text{ cm}^{-1}$ 处有仲酰胺的 N—H 伸缩振动吸收峰, $2\ 750 \sim 2\ 200\text{ cm}^{-1}$ 处的宽谱带为叔胺基盐的离子的特征吸收谱带。L-天冬氨酸热聚合后与三乙醇胺反应生成聚天冬氨酸衍生物。

2.2 阻碳酸钙垢性能研究

各取已配制好的实验用水 750 mL 于 1 000 mL 的烧杯中, 分别添加不同浓度的阻垢剂 TN/ASP、PASP、AA/AMPS 以及 HPMA, 于 80 °C 的恒温水浴中加热 10 h 后测定药剂的阻垢率。结果如图 1 所示。

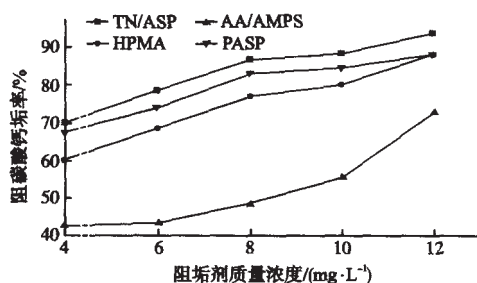


图 1 阻垢剂质量浓度与阻碳酸钙垢性能的关系

由图 1 可见, TN/ASP 的阻碳酸钙垢性能明显优于其他几种阻垢剂。PASP 的阻垢效果不如 TN/ASP 好, 但高于另外两种常用药剂。在使用质量浓度为 4 mg/L 时, TN/ASP 阻垢率就已达到 70%, 在用量少于 8 mg/L 的低质量浓度范围内, TN/ASP、PASP 以及 HPMA 的阻垢率增长较快, 而 AA/AMPS 的阻垢效果变化不大。当投加质量浓度达到 8 mg/L 时, TN/ASP 的阻垢率就已超过 85%, 使用浓度继续增加, TN/ASP、PASP 以及 HPMA 阻垢率随药剂浓度的变化不大, 但 AA/AMPS 的阻垢率在使用质量浓度达到 8 mg/L 时开始有明显的上升, 不过即使质量浓度增加到 12 mg/L 仍不及 TN/ASP、PASP 和 HPMA 的阻碳酸钙垢效果好。

2.3 阻硫酸钙垢性能研究

向盛有 750 mL 实验室配制水的 1 000 mL 烧杯中, 分别加入一定量的阻垢剂 TN/ASP、PASP、AA/AMPS 以及 HPMA, 浓缩 6 h 后测定阻垢剂对硫酸钙垢的阻垢率。实验结果如图 2 所示。

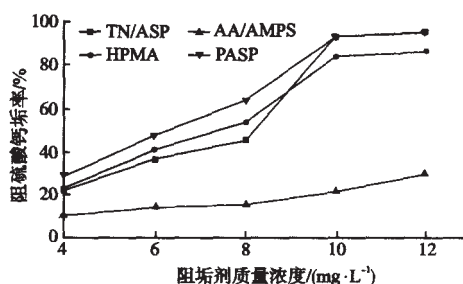


图 2 阻垢剂质量浓度与阻硫酸钙垢性能的关系

由图 2 可知, 在实验浓度范围内, TN/ASP 与 PASP 的阻硫酸钙垢效果比较接近, AA/AMPS 几乎没有表现出阻垢作用。使用质量浓度低于 9 mg/L 时, TN/ASP 的阻垢效果不如 PASP 以及 HPMA 的好, 且阻垢率低于 60%; 但当质量浓度达到 10 mg/L 时, TN/ASP 阻垢率达到了 PASP 的 92.6%, 高于 HPMA 的 83.6%。药剂的使用浓度继续增加, 该三种阻垢剂的阻垢率变化不大, TN/ASP 与 PASP 的阻垢曲线几乎重合, HPMA 的效果稍差。

2.4 温度对 TN/ASP 阻垢性能的影响

采用 Ca^{2+} 质量浓度分别为 250 mg/L 和 4 000 mg/L, HCO_3^- 以及 SO_4^{2-} 质量浓度分别为 250 mg/L 和 4 800 mg/L, pH=7.5 的实验室配置水, 加入 TN/ASP 的质量浓度为 10 mg/L, 浓缩 1.5 倍, 测定 TN/ASP 在不同温度条件下对碳酸钙、硫酸钙的阻垢情况。实验结果见图 3。

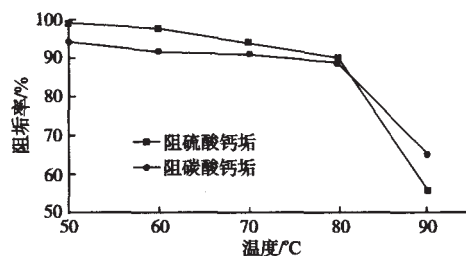


图3 TN/ASP阻垢性能与温度的关系

由图3可见, 药剂的阻碳酸钙垢能力和阻硫酸钙垢能力均随温度的升高而降低。温度低于80℃时, 曲线变化平缓, 温度对阻垢率的影响不大; 但当温度高于80℃以后, 药剂的阻垢率陡然下降, 由高于87%变为低于65%。说明该药剂对温度不超过80℃的循环冷却水系统有良好的阻垢作用。

2.5 pH对TN/ASP阻垢性能的影响

调节实验用水的pH, 其他实验条件不变, TN/ASP的使用质量浓度为10 mg/L, 由静态阻垢法测得其阻垢性能与pH的关系, 如图4所示。

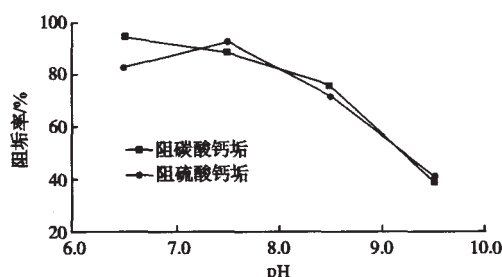


图4 TN/ASP阻垢性能与pH的关系

由图4可见, 随着配制水pH的升高, 药剂对碳酸钙垢的阻垢效率不断下降。当pH低于6.5时, 对碳酸钙垢的阻垢率高于94.8%, 在pH为6.5~8.5这一阶段, 药剂的阻垢率变化不大, 阻垢率高于75%; 但pH高于9.5后, 药剂的阻垢率很低, 只有42%。pH太低或太高时, 药剂的阻硫酸钙垢性能都不很

好, pH低于6.5后, 药剂对硫酸钙垢的作用呈下降趋势, pH在6.5~8.5时阻垢效果最佳, 阻垢率高于70%。在实际使用的循环水系统中, pH过低会对设备产生腐蚀, 一般循环水的初始pH都在6.5~8.5范围内, 该药剂能满足生产需求。

3 结论

(1) 以磷酸为催化剂, 采用L-天冬氨酸于170℃条件下缩聚, 再与三乙醇胺反应可制得聚天冬氨酸衍生物阻垢剂。

(2) 聚天冬氨酸衍生物对碳酸钙垢的阻垢效果好于聚天冬氨酸, 对硫酸钙垢的阻垢作用与聚天冬氨酸相当; 而且阻垢效率都高于水解聚马来酸酐以及磺酸盐共聚物阻垢剂。

(3) 温度和pH对TN/ASP的阻垢性能有一定的影响。该药剂对温度不超过80℃, pH低于9.5条件下运行的循环冷却水有很好的阻垢作用。

(4) 聚天冬氨酸衍生物不含磷, 对环境无污染, 是优异的环保型阻垢剂。

[参考文献]

- [1] 马瑞廷, 王艳军, 丁保宏. 水解聚马来酸酐的阻垢分散性能[J]. 沈阳工业学院学报, 2004, 23(1): 68-71.
- [2] Jasbir S G. A novel inhibitor for scale control in water desalination[J]. Desalination, 1999, 124: 43-50.
- [3] Butt F H, Rahman F, Baduruthamal U. Evaluation of SHMP and advanced scale inhibitors for control of CaSO_4 , SrSO_4 and CaCO_3 scale in RO desalination[J]. Desalination, 1997, 109: 323-332.
- [4] 中国石油化工总公司生产部发展部. 冷却水分析与实验方法[M]. 北京: 中国石油化工出版社, 1990: 285-288.
- [5] 吕清河, 何焕杰, 冉兴秀, 等. 含磷丙烯酸-丙烯磺酸钠共聚物阻垢分散剂的合成[J]. 精细化工, 2000, 17(8): 456-458.

[作者简介] 李江华(1979—), 2003年毕业于贵州工业大学化学工程及工艺专业, 现为武汉大学化学与分子科学学院硕士研究生。电话: 027-68772263, E-mail: lijiaang47@126.com.
[收稿日期] 2005-12-03(修改稿)

·简讯·

山西省太原精神病医院污水处理系统改建中水工程投入使用

医院住宅部位于太原市迎泽区, 地处太原东山。由于地理位置偏、地势高, 市政给水管网没有接通, 因此采用地下水作为供水水源。因过量开采, 自备井出水量持续下降, 医院与职工宿舍不得不采用定时供水的方式, 给工作、生活带来不便。为解决这一矛盾, 将现有生活污水处理系统改建为中水

原水 格栅 生物接触氧化池1 生物接触氧化池2 调节池

回用 中水池 消毒 活性炭吸附 机械过滤 二沉池 反应池 水力静态混合器

本项目效益显著, 每日节约水费440元, 年节约水费16万元。该工程于2005年8月开始试运行, 10月正式投入使

用系统, 处理水回用于新建住宅大楼和职工宿舍楼冲厕及室外绿化等。

医院原有生活污水处理系统采用微氧曝气方式, 接纳医院和职工宿舍生活污水, 日处理水量100 m³, 出水排入附近渗坑。改建中水工程拟采用的工艺流程如下:

用, 11月3日该工程通过太原市节水办的评审。

(本刊通讯员陈宏平供稿)