

文章编号: 1006-3080(2001)04-0385-03

## 聚天冬氨酸与氧化淀粉复配物的阻垢性能研究

霍宇凝, 赵岩, 陆柱\*

(华东理工大学资源与环境工程学院, 上海 200237)

**摘要:** 对聚天冬氨酸与氧化淀粉复配物的阻垢性能进行了研究。结果表明复配物的最佳配比浓度为: 聚天冬氨酸与氧化淀粉各自的浓度均为  $1\text{mg/L}$ ; 复配物的阻垢性能较单纯的聚天冬氨酸有一定的提高, 适用于高钙、高pH、高温的水系统中, 并可在其中长时间停留; 复配物使碳酸钙的晶格生长受到抑制, 晶粒尺寸变小。

**关键词:** 聚天冬氨酸; 氧化淀粉; 复配物; 碳酸钙; 阻垢性能

**中图分类号:** X384

**文献标识码:** A

## Research on Scale Inhibition of Combination of Polyaspartic Acid and Oxidized Starch

HUO Yu-ning, ZHAO Yan, LU Zhu\*

(College of Resource and Environment ECUST, Shanghai 200237, China)

**Abstract:** In this paper, the scale inhibition of combination of polyaspartic acid (PA SP) and oxidized starch (OS III) was discussed. The optimum dosage of the combination is: PA SP  $1\text{mg/L}$ , and OS III  $1\text{mg/L}$ . It can be used in water system with high calcium concentration and high pH value, and the significant scale inhibition can still be remained even staying in high temperature water system for long resident time. In addition, it can control the growth of crystal lattice of calcium carbonate. As a result, the dimension of grain is smaller.

**Key words:** polyaspartic acids; oxidized starch; combination; calcium carbonate; scale inhibition

聚天冬氨酸(PA SP)作为水处理的新型绿色化学品, 是一种从原料、制备过程到最终产品均对人体和环境无害的易生物降解的水处理药剂, 它的可生物降解性使其成为特别有价值的水处理剂。使用后的PA SP可高效、稳定地被微生物、真菌降解为对环境无害的终产物。作为阻垢剂特别适用于抑制冷却水、锅炉水及反渗透膜处理中的碳酸钙、硫酸钙的成垢<sup>[1]</sup>。但是, 聚天冬氨酸的价格较一般的水处理剂略高, 而氧化淀粉是由次氯酸氧化玉米淀粉得到的具有一定羧酸含量的聚合物, 亦是环境友好的水处理药剂, 但是其投加浓度较大, 一般为  $100\text{mg/L}$ <sup>[2]</sup>。为

了提高与其他产品的竞争能力, 将其与氧化淀粉(OS III)复配, 以求提高聚天冬氨酸和氧化淀粉的性能价格比。本文对聚天冬氨酸与氧化淀粉复配后的阻垢性能进行研究。

本研究所用聚天冬氨酸的相对分子质量为 4000, 氧化淀粉的羧基含量为  $0.15\% \sim 0.25\%$ 。

### 1 实验部分

#### 1.1 仪器及参数

扫描电子显微镜, S-250 型, 电子束直径  $5\text{nm} \sim 10\text{nm}$ , 钨丝电子枪热电子流强度为  $20\text{keV}$ , 并通过  $1\text{kV} \sim 30\text{kV}$  高压加速。

#### 1.2 阻垢性能的评定——静态阻垢法

收稿日期: 2000-07-07

作者简介: 霍宇凝(1972-), 女, 山西人, 博士生, 主要从事工业水处理药剂研究。

用去离子水配制含有一定浓度的 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 和聚天冬氨酸、氧化淀粉的溶液。在一定温度的恒温水浴中放置一段时间,冷却至室温后,取一定量的上清液,用EDTA络合滴定法测定 $\text{Ca}^{2+}$ 浓度,由下式计算阻垢率:

$$\text{阻垢率} = \frac{V_1 - V_0}{V_2 - V_0} \times 100\%$$

式中: $V_2$ 为未加药剂水样(总钙)消耗EDTA的毫升数; $V_1$ 为加药剂水样消耗EDTA的毫升数; $V_0$ 为未加药剂水样(空白)消耗EDTA的毫升数。

### 1.3 垢样制备

在60℃的去离子水中加入氯化钙和聚天冬氨酸及氧化淀粉,充分搅拌下30min内滴加碳酸氢钠溶液,滴加后继续搅拌30min。溶液中 $\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{HCO}_3^-$ 的浓度均为1500mg/L(以 $\text{CaCO}_3$ 计)。静置50h后,过滤,洗涤,自然风干,得碳酸钙垢样,密封保存。

## 2 结果讨论

### 2.1 最佳配比的筛选

为确定最佳配比浓度,在控制聚天冬氨酸与氧化淀粉总浓度的条件下,筛选出最优的配方,总浓度分别为1mg/L和2mg/L,如图1所示。实验中 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 浓度均为600mg/L(均以 $\text{CaCO}_3$ 计),pH为8.5,80℃水浴中恒温16h。

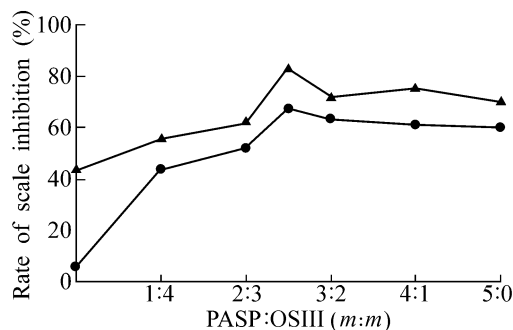


图1 PASP与OSI复配的阻垢性能

Fig. 1 Scale inhibition of mixture of PASP and OSI

—Total concentration of PASP and OSI, 1mg/L;  
—Total concentration of PASP and OSI, 2mg/L

由图1可看出,在总浓度为2mg/L时,当聚天冬氨酸与氧化淀粉的浓度比为1:1,其阻垢效果最好,复配效果最佳。这是由于在该配比浓度时,聚天冬氨酸与氧化淀粉中的活性基团能最好地发挥出对碳酸钙的分散离解作用的协同效应。由此确定PASP与OSI的最佳配比浓度为两者各自的浓度

均为1mg/L。在以下的研究中均采用此配比浓度。

### 2.2 不同因素对复配物阻垢性能的影响

2.2.1 钙离子浓度 在pH为8.5,温度80℃,恒温16h的条件下,改变钙离子浓度(以 $\text{CaCO}_3$ 计),阻垢性能的变化见图2。由图2可看出:钙离子浓度对PASP及复配物的阻垢性能都有较大影响,均随 $\text{Ca}^{2+}$ 浓度的增大而减小。但复配物较单纯的PASP阻垢率在 $\text{Ca}^{2+}$ 浓度<1200mg/L时下降缓慢。但在 $\text{Ca}^{2+}$ 为1200mg/L时,复配物的阻垢性能下降较大。说明复配物与聚天冬氨酸均可应用于较高钙离子浓度的水系统中,但 $\text{Ca}^{2+}$ 浓度达到一定程度时,会因氧化淀粉部分丧失对 $\text{Ca}^{2+}$ 的作用,而使阻垢性能受到较大的影响。

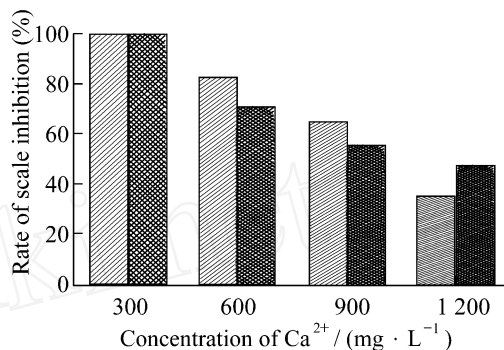


图2 钙离子浓度对阻垢性能的影响

Fig. 2 Effect of  $\text{Ca}^{2+}$  on rate of scale inhibition

▨—PASP+OSI, 2mg/L; ■—PASP, 2mg/L

2.2.2 pH的影响 在温度80℃,  $\text{Ca}^{2+}$ 浓度为300mg/L,恒温16h的条件下,改变pH,阻垢率的变化见图3。由图3可以看出,复配物受pH的影响较聚天冬氨酸大,这可能是由于在碱性条件下氧化淀粉易水解变性。但即使在pH=10.5时,两者的阻垢率都在50%以上,说明它们都可以应用在较高pH的水系统中。

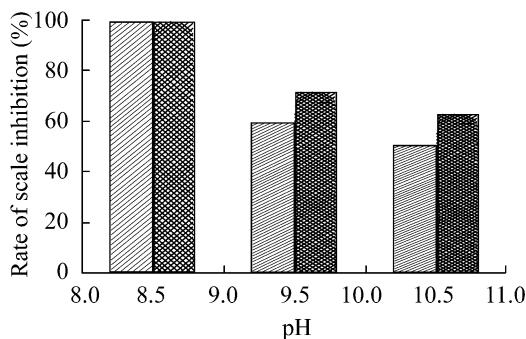


图3 pH对阻垢性能的影响

Fig. 3 Effect of pH on rate of scale inhibition

▨—PASP+OSI, 2mg/L; ■—PASP, 2mg/L

2.2.3 恒温时间的影响 在温度  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  浓度为  $300\text{ mg/L}$ ,  $\text{pH}=8.5$  的条件下, 改变恒温时间, 阻垢率的变化见图 4。

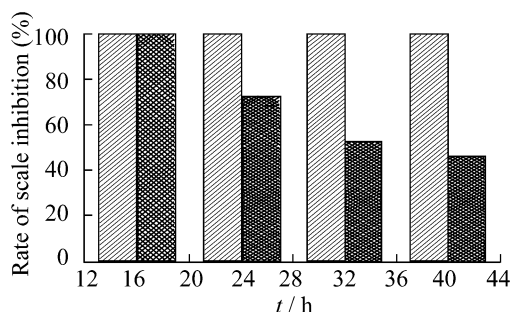


图4 恒温时间对阻垢性能的影响

Fig 4 Effect of time on rate of scale inhibition

▨—PA SP+ OS III, 2mg/L; ▩—PA SP, 2mg/L

由图 4 可以看到, 恒温时间的延长对复配物的阻垢性能没有影响, 阻垢率都能达到 100%, 而单独的聚天冬氨酸的阻垢率随恒温时间的延长呈明显降低的趋势。这说明, 复配物较单纯的聚天冬氨酸能在较长时间内发挥出优异的阻垢效果, 这对实际应用来说, 无疑可节省药剂用量, 降低生产成本。

2.2.4 温度的影响 在恒温时间为 16h,  $\text{Ca}^{2+}$  浓度为  $900\text{ mg/L}$ ,  $\text{pH}=8.5$  的条件下, 改变温度, 阻垢率的变化见图 5。

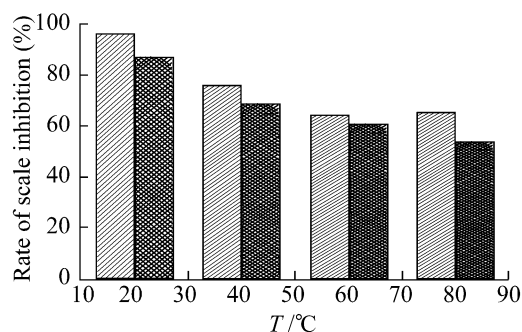


图5 温度对阻垢性能的影响

Fig 5 Effect of temperature on rate of scale inhibition

▨—PA SP+ OS III, 2mg/L; ▩—PA SP, 2mg/L

从图 5 中可看出, 复配物及聚天冬氨酸的阻垢性能均随温度的增高而逐渐降低。复配物的阻垢性能较聚天冬氨酸优异, 即使在  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  时复配物的阻垢率仍有 65%, 可见复配物较聚天冬氨酸更适用于较高温度的水系统中。

### 2.3 复配物对碳酸钙微观结构的影响

为探讨聚天冬氨酸与氧化淀粉复配物对碳酸钙微观结构的影响, 采用扫描电镜分析碳酸钙微观形

貌的变化, 电镜照片如图 6 及图 7 所示。



图6 碳酸钙的空白垢样 ( $\times 1\ 000$ )

Fig 6 SEM of blank  $\text{CaCO}_3$  ( $\times 1\ 000$ )

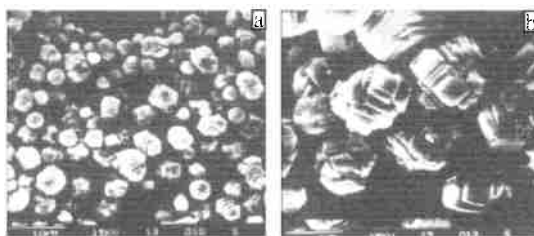


图7 加入 PA SP 和 OS III 后的碳酸钙

Fig 7 SEM of  $\text{CaCO}_3$  with PA SP and OS III

图 6 中空白碳酸钙晶体呈现出很完整的立方体形状。图 7 中碳酸钙垢样中均加入了  $5\text{ mg/L}$  PA SP 和  $5\text{ mg/L}$  OS III。比较图 6 和图 7(a), 加入药剂后, 晶格发生畸变, 而且晶粒尺寸明显变小, 空白的碳酸钙晶体约为  $9\text{ }\mu\text{m} \sim 12\text{ }\mu\text{m}$ , 加药剂后的晶体仅约为  $2\text{ }\mu\text{m} \sim 4\text{ }\mu\text{m}$ , 可见复配物明显抑制了晶体的生长。从图 7(b) 可进一步观察加药后的晶格变化, 碳酸钙晶格形成明显的片状或层状结构, 并在垢层中形成了一些凹坑, 这样晶体的不规则排列使形成的垢层松软, 硬垢变成软垢, 极易被水流冲洗掉, 从而达到阻垢的作用。

## 3 结 论

(1) 聚天冬氨酸与氧化淀粉复配的最佳配比浓度为两者各自浓度均为  $1\text{ mg/L}$ 。

(2) 复配后的阻垢性能较单纯的聚天冬氨酸优异, 可适用于高钙、高 pH、高温的水系统中, 并可在水系统中长时间停留。

(3) 复配物使碳酸钙的晶格生长受到抑制, 晶粒尺寸变小。

### 参考文献:

- [1] Koskan L P, Low K C. Polyaspartic acid scale inhibitors[P]. US: 5116513, 1992
- [2] 徐丽英, 汪祖模. 羧基磷酸化淀粉的合成及其缓蚀阻垢性能测定[J]. 腐蚀科学与防护技术, 1990, (2): 4