

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 1mg/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 Polyspartic 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 polyspartic acid (PA SP) and oxidized starch (OS III) was discussed. The optimum dosage of the combination is: PA SP 1mg/L , and OS III 1mg/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: polyspartic 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^[1]。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基含量的聚合物, 亦是环境友好的水处理药剂, 但是其投加浓度较大, 一般为 100mg/L ^[2]。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%~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 20keV , 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 Ca^{2+} 、 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 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°C 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 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 的浓度均为 1500mg/L (以 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 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 浓度均为 600mg/L (均以 CaCO_3 计), pH 为 8.5 , 80°C 水浴中恒温 16h 。

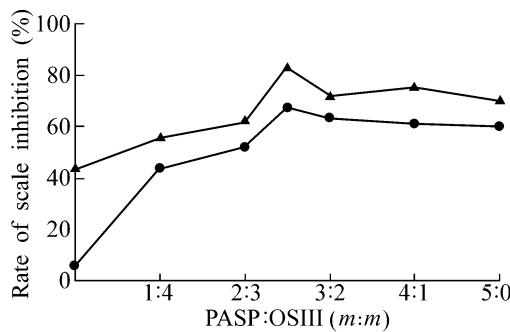


图 1 PA SP 与 OS III 复配的阻垢性能

Fig. 1 Scale inhibition of mixture of PA SP and OS III
—Total concentration of PA SP and OS III, 1mg/L ;
—Total concentration of PA SP and OS III, 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 PA SP 与 OS III 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°C , 恒温 16h 的条件下, 改变钙离子浓度(以 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 PA SP 及复配物的阻垢性能都有较大影响, 均随 Ca^{2+} 浓度的增大而减小。但复配物较单纯的 PA SP 阻垢率在 Ca^{2+} 浓度 $< 1200\text{mg/L}$ 时下降缓慢。但在 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 Ca^{2+} 浓度达到一定程度时, 会因氧化淀粉部分丧失对 Ca^{2+} 的作用, 而使阻垢性能受到较大的影响。

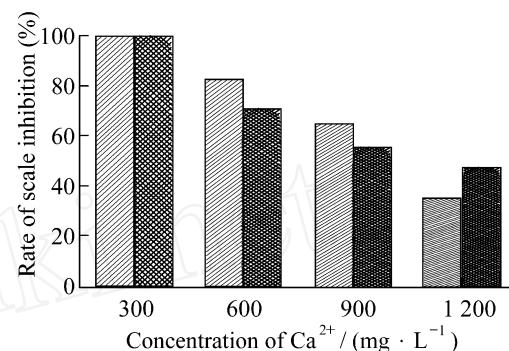


图 2 钙离子浓度对阻垢性能的影响

Fig. 2 Effect of Ca^{2+} on rate of scale inhibition
—PA SP + OS III, 2mg/L ; —PA SP, 2mg/L

2.2.2 pH 的影响 在温度 80°C , 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 $\text{pH} = 10.5$ 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。

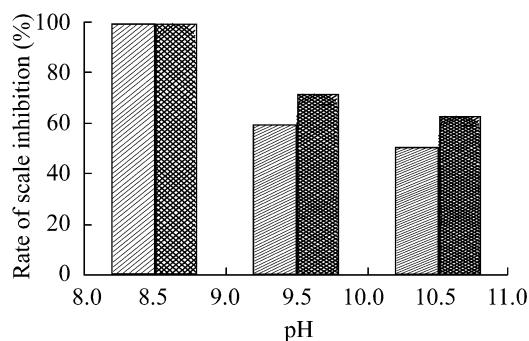


图 3 pH 对阻垢性能的影响

Fig. 3 Effect of pH on rate of scale inhibition
—PA SP + OS III, 2mg/L ; —PA SP, 2mg/L

2.2.3 恒温时间的影响 在温度 80 ℃, Ca^{2+} 浓度为 300 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。

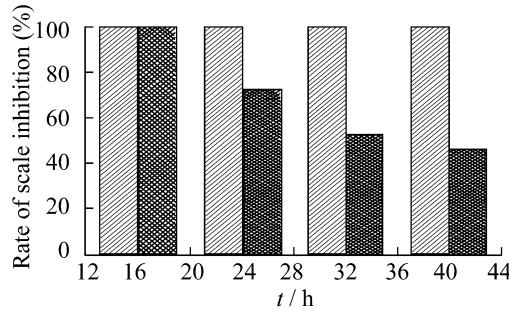


图 4 恒温时间对阻垢性能的影响

Fig. 4 Effect of time on rate of scale inhibition

■ PA SP+OS III, 2 mg/L; ■ PA SP, 2 mg/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 16 h, Ca^{2+} 浓度为 900 mg/L, $\text{pH} = 8.5$ 的条件下, 改变温度, 阻垢率的变化见图 5。

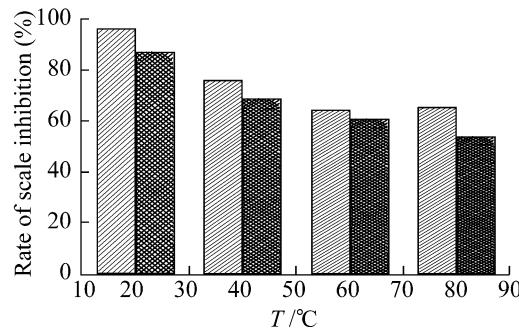


图 5 温度对阻垢性能的影响

Fig. 5 Effect of temperature on rate of scale inhibition

■ PA SP+OS III, 2 mg/L; ■ PA SP, 2 mg/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 ℃ 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。

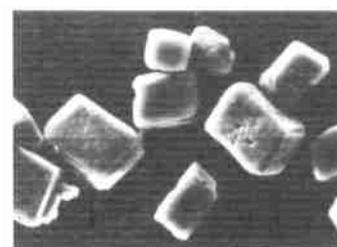


图 6 碳酸钙的空白垢样 ($\times 1000$)

Fig. 6 SEM of blank CaCO_3 ($\times 1000$)

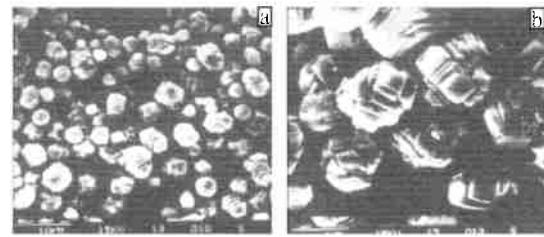


图 7 加入 PA SP 和 OS III 后的碳酸钙

Fig. 7 SEM of CaCO_3 with PA SP and OS III

图 6 中空白的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 mg/L PA SP 和 5 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 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]. U S: 5116513, 1992
- [2] 徐丽英, 汪祖模. 羧酸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