

http://pmse.scu.edu.cn

## PBTCA-Tyr协同改性聚环氧琥珀酸及对氟垢的阻垢性能

张益豪<sup>1,2</sup>, 秦哲<sup>1</sup>, 白昕竹<sup>1</sup>, 马丙太<sup>2</sup>, 赵春霞<sup>1</sup>, 路达<sup>1</sup>

(1. 河北大学生态环境系, 河北保定 071000; 2. 河北省地质环境监测院, 河北石家庄 050011)

**摘要:**为了缓解反渗透膜的CaF<sub>2</sub>垢堵塞情况,使用2-磷酸丁烷-1, 2, 4-三羧酸(PBTCA)和酪氨酸(Tyr)对聚环氧琥珀酸(PESA)进行改性得到PBTCA-PESA和PBTCA-Tyr-PESA。通过表征确定了其结构和热稳定性。采用静态实验和动态实验测试阻垢性能。结果表明,静态实验中,投加量为200 mg/L时,PBTCA-PESA和PBTCA-Tyr-PESA对CaF<sub>2</sub>的阻垢率分别为94.92%和98.72%,具有络合Ca<sup>2+</sup>的能力,能够延长结晶诱导时间;动态实验中,膜比通量下降率分别为34%和27%,展现出较好的分散CaF<sub>2</sub>性能,有效缓解了膜堵塞。X射线衍射和扫描电镜表征显示,PBTCA-PESA和PBTCA-Tyr-PESA可以引起CaF<sub>2</sub>晶体的不规则生长,破坏晶体的形成并改变晶型,主要阻垢机理为分散作用、晶格畸变及螯合作用。

**关键词:**酪氨酸;2-磷酸丁烷-1, 2, 4-三羧酸;聚环氧琥珀酸;氟化钙垢;动态实验;阻垢机理

中图分类号:TQ085<sup>+.4</sup>

文献标识码:A

文章编号:1000-7555(2024)12-0127-10

水循环系统是工业上非常重要的一个环节,而管道结垢现象十分常见。结垢不仅影响导热,降低冷却效率,而且对管道也会造成不同程度的破坏。应用阻垢剂能够有效缓解循环水的结垢问题<sup>[1]</sup>。近年来,阻垢剂的使用逐渐向着高性能及绿色化转变。其中聚环氧琥珀酸(PESA)因其分子结构中含有极性的羧基及羟基等官能团,在阻垢领域应用广泛<sup>[2]</sup>。但单独使用PESA,其效果往往不佳,故常将其改性或者复配后使用<sup>[3]</sup>。研究表明,以PESA和2-氨基乙磺酸(SEA)为单体合成的SEA-PESA,当质量浓度为10 mg/L时,对碳酸钙的阻垢率接近100.0%<sup>[4]</sup>;用马来酸酐(MA)、L-精氨酸(LAr)等原料制备的LAr-PESA,当投加浓度为8 mg/L时,其对CaCO<sub>3</sub>和CaSO<sub>4</sub>的阻垢率分别达到91.2%和94.5%<sup>[5]</sup>;用硫脲(CNS)改性PESA,其对碳酸钙和磷酸钙的阻垢率较PESA分别提高了6%和18.7%,同时具有较好的缓蚀性能<sup>[6]</sup>;将缩水甘油与PESA进行了超支化反应,在用量为15 mg/L时,对CaCO<sub>3</sub>和CaSO<sub>4</sub>的阻垢率分别

达到95.9%和94.3%<sup>[7]</sup>;将PESA与PBTCA进行复配,在浓度为3 mg/L时,对CaCO<sub>3</sub>的阻垢率达到95%左右,且在抗硬度、抗碱度及耐温性方面表现出优异的性能<sup>[8]</sup>。

目前针对CaCO<sub>3</sub>和CaSO<sub>4</sub>的阻垢剂研究较多,研究CaF<sub>2</sub>垢的较少。随着工业化的持续发展,很多钢厂的循环冷却水中含有大量的氟离子(F<sup>-</sup>),会在反渗透膜设备上形成氟垢,不仅对管道中的连铸部分造成腐蚀、导致零件变形等,而且还存在对反渗透膜造成堵塞、脱盐效率下降和渗透压增大等问题,影响整个系统的正常运行。氟垢还会缩短反渗透膜的使用寿命。由于CaF<sub>2</sub>晶体带有棱角,在膜表面沉积的过程中,很容易对膜表面造成划伤。而且结垢会导致膜表面磨损和腐蚀加剧,对设备造成不可逆的影响。

本文合成了改性聚环氧琥珀酸阻垢剂PBTCA-PESA和PBTCA-Tyr-PESA,旨在解决CaF<sub>2</sub>结垢导致的膜污染问题,并对其结构以及性能进行了探究。

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0238

收稿日期:2023-12-27

基金项目:河北省自然科学基金面上项目(E2020201036)

通讯联系人:路达,主要从事水处理剂开发研究,E-mail: hdluda@163.com

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

顺丁烯二酸酐、过氧化氢、酪氨酸、二水合柠檬酸钠、无水氯化钙(粒)、四硼酸钠、冰醋酸、氟化钠、氯化钠:分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;氢氧化钠、钨酸钠:分析纯,天津市大茂化学试剂厂;2-磷酸基-1,2,4-三羧酸丁烷:分析纯,上海麦克林生化科技股份有限公司;甲醇:分析纯,天津市纵横兴工贸有限公司;

### 1.2 阻垢剂的合成

取 24.5 g 顺丁烯二酸酐至三颈烧瓶内,加 10 mL 水溶解。加入 30 mL 50% 的 NaOH 溶液,升温至 55 °C,加入 2 g 钨酸钠、25 mL 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,调节 pH 至 6,升温至 65 °C,反应 1.5 h,得到环氧琥珀酸(ESA)。再升温至 90 °C,调节 pH 至 12,加入 Ca(OH)<sub>2</sub>,3 h 后,得到 PESA。

取上述制备的 PESA 5 g 于三颈烧瓶中,加水溶解,温度升至 45 °C,加入 4 mL PBTCA,升温至 90 °C,反应 3 h,制得阻垢剂 PBTCA-PESA。再加入 0.5 g 酪氨酸(Tyr),继续反应 2 h,得到产物 PBTCA-Tyr-PESA。

### 1.3 测试与表征

**1.3.1 阻垢剂及垢样表征:**使用美国赛默飞公司的 Nicolet Is 10 型红外光谱仪(波数扫描范围 600~4000 cm<sup>-1</sup>)、德国布鲁克公司的 AVANCEIII 500 的核磁氢谱仪(溶液为 D<sub>2</sub>O)、德国耐驰公司的 STA 449C 型热重分析仪(温度 35~400 °C,升温速率 20 °C/min)对合成的阻垢剂进行结构和热稳定分析。

使用荷兰 Phenom-World 公司的扫描电镜(放大倍数为 500 倍)、丹东浩元公司的 X 射线衍射仪(15 (°)/min 的扫描速率,5°~85°)对静态实验中产生的氟化钙垢(CaF<sub>2</sub>)进行测定,探究阻垢机理。

**1.3.2 黏均相对分子质量测定:**使用黏度法对阻垢剂进行分子量测试。以蒸馏水为溶剂,分别配制 10 g/L 的不同阻垢剂溶液。用秒表测定蒸馏水流过计时标线之间的时间,取 3 组平均值作为 t<sub>0</sub>。通过 Mark-Houwink 方程计算黏均相对分子质量(M):

$$\eta = KM^\alpha \quad (1)$$

式中:K 和 α——常数。K——比例常数,受温度影响

较大;α——扩张因子常数,在 0.5~1.0 之间。根据参考文献<sup>[9]</sup>,在系统中 K=1.21×10<sup>-3</sup>,α=0.5。特性黏度(η)可以通过式(2)计算

$$\eta = \frac{\sqrt{2(\eta_{sp} - \ln\eta_r)}}{c} \quad (2)$$

$$\eta_{sp} = \frac{t - t_0}{t_0} \quad (3)$$

$$\eta_r = \frac{t}{t_0} \quad (4)$$

式中:t——共聚物流过黏度计计时标线之间的时间,s;t<sub>0</sub>——蒸馏水流过黏度计计时标线之间的时间,s;η——特性黏度,dL/g;η<sub>sp</sub>——增比黏度;η<sub>r</sub>——相对黏度;c——质量浓度,g/L。

**1.3.3 阻垢性能评价:静态阻垢实验——**在 500 mL 容量瓶中加入 0.15 mol/L 氯化钙 20 mL、阻垢剂、硼砂缓冲溶液 20 mL、0.3 mol/L 氟化钠 20 mL,用水稀释至刻度,摇匀。在 80 °C 的恒温水浴锅中,加热 8 h 后取出。放置室温后过滤,取 10 mL 上清液、10 mL TISAB(氟离子缓冲溶液)定容至 50 mL 摇匀。用电极测定氟离子含量,计算阻垢率,计算公式如式(5)和式(6)

$$\lg C_{F^-} = \frac{E - 50.8}{-55.2} \quad (5)$$

$$\beta = \frac{(0.012 - 5 * F_{\kappa}) - (0.012 - 5 * F_c)}{-55.2} \quad (6)$$

式中:C<sub>F<sup>-</sup></sub>——溶液中氟离子的浓度,mol/L;E——测得的电动势,mV;0.012——总添加的氟离子浓度,mol/L;F<sub>κ</sub>——空白中所测氟离子浓度,mol/L;F<sub>c</sub>——实验组所测氟离子浓度,mol/L;β——阻垢率;50.8,55.2——来自拟合方程。

**1.3.4 电导测量:**将阻垢剂混入氟化钠溶液中,加入氯化钙,使 Ca<sup>2+</sup>浓度为 240 mg/L,调节 pH 至 8.0,溶液温度 25 °C。采用 HQ30d 电导率仪(美国哈希公司)测量溶液电导率。将电导率明显下降的时间点定义为结晶诱导时间。

**1.3.5 动态实验:**如图 1 所示,水箱容积为 500 mL, Ca<sup>2+</sup>浓度为 0.4 mol/L, F 浓度为 0.8 mol/L。膜池有效直径为 60 mm,膜池渗透压力为 0.7 MPa,温度在 25 °C 左右。通过电子天平读取每分钟滤出水的质量变化,计算膜比通量。

膜比通量是衡量膜工作情况的参数,用以判断

阻垢剂的阻垢性能。膜比通量 $J_t/J_0$ 通过式(7)计算

$$J_t/J_0 = \frac{m_t/\Delta t}{m_0/t_0} \quad (7)$$

式中: $J_t$ —— $t$ 时刻膜产水通量,  $m^3/(\text{min} \cdot \text{m}^2)$ ;  $J_0$ ——初始膜通量,  $m^3/(\text{min} \cdot \text{m}^2)$ ;  $m_t$ —— $t$ 时刻后的 $\Delta t$ 分钟内膜产水质量,  $g$ ;  $m_0$ ——初始 $t_0$ 分钟内膜产水质量,  $g$ 。

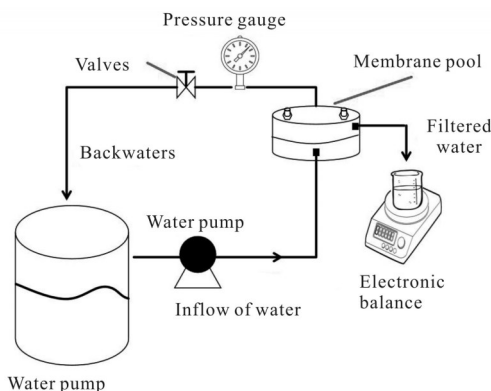


Fig. 1 Dynamic experimental setup diagram

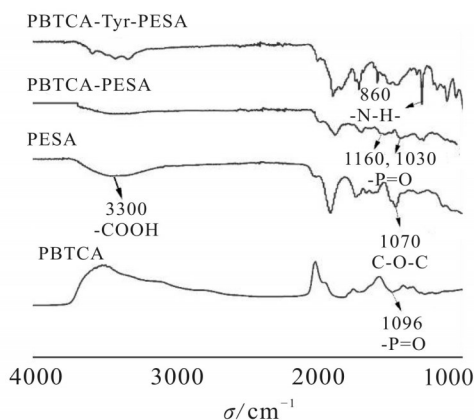


Fig. 2 FT-IR of PBTCa, PESA, PBTCa-PESA and PBTCa-Tyr-PESA

## 2 结果与讨论

### 2.1 合成产物的结构及性能表征

2.1.1 红外光谱:将制得的产物及PESA, PBTCa进行FT-IR分析,结果如图2所示。

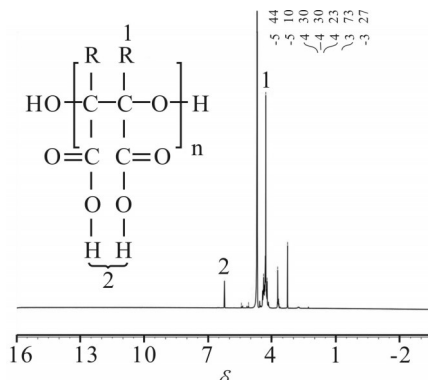


Fig. 3  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of PESA

由图可知: PESA中 $3300\text{ cm}^{-1}$ 处为羧基(-COOH)官能团中羟基O-H的伸缩振动吸收峰,  $1070\text{ cm}^{-1}$ 处为醚基C-O-C的不对称伸缩振动吸收峰,证明PESA合成成功。PBTCa改性PESA引入磷酸基团,在 $1160\text{ cm}^{-1}$ 和 $1030\text{ cm}^{-1}$ 处出现了磷氧双键(-P=O)的对应峰<sup>[10]</sup>,峰发生了偏移且产生了新峰,说明PBTCa-PESA合成成功。此外, $1500\text{ cm}^{-1}$ 是带有离子基团的羧酸的反对称伸缩吸收峰,为酪氨酸中的羧基<sup>[11]</sup>。 $860\text{ cm}^{-1}$ 处是N-H的伸缩振动吸收峰,说明酪氨酸成功引入。红外分析表明成功合成了PBTCa-PESA和PBTCa-Tyr-PESA。

2.1.2 核磁共振氢谱:为进一步确定合成共聚物的结构,使用 $^1\text{H-NMR}$ 对合成物质进行表征,结果如图3和图4所示。

在图3中,  $\delta 4.30$ 处为次链端-CH-中的氢峰,  $\delta 5.10\sim 5.44$ 处为链端O-H中的氢峰,符合PESA的特征峰值,证明合成成功。

在图4(a)中,除了有PESA的特征峰以外,还

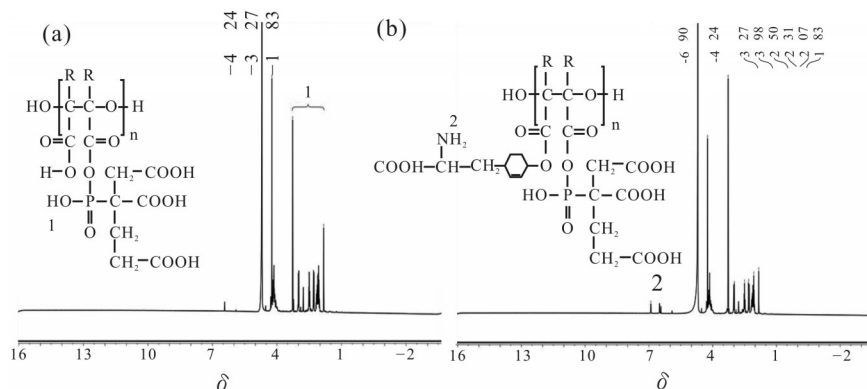


Fig. 4  $^1\text{H-NMR}$  spectra of the modified products: (a) PBTCa-PESA; (b) PBTCa-Tyr-PESA

Tab. 1 Viscosity of PBTCa-PESA

Time	$t_0/s$	$t_1/s$	$\eta_r$	$\eta_{sp}$	$[\eta]/(dL \cdot g^{-1})$	$M_n$
1	83.34	86.92	1.0430	0.0430	0.0424	1225.37
2	83.42	87.02	1.0432	0.0432	0.0425	1236.57
3	83.38	86.92	1.0425	0.0425	0.0419	1197.38

Tab. 2 Viscosity of PBTCa-Tyr-PESA

Time	$t_0/s$	$t_1/s$	$\eta_r$	$\eta_{sp}$	$[\eta]/(dL \cdot g^{-1})$	$M_n$
1	83.34	87.01	1.0440	0.0440	0.0434	1286.86
2	83.42	87.12	1.0444	0.0444	0.0437	1305.21
3	83.38	87.10	1.0446	0.0446	0.0440	1320.40

出现了  $\delta 1.83\sim 3.26$  磷酸基团中 H 的峰。说明 PBTCa 中的磷酸基团被引入到了 PESA 中, 所得产物与理论目标产物一致, PBTCa 接枝改性 PESA 成功。

在 Fig.4(b) 中, 除了含有 PESA 和磷酸基团的特征峰之外, 还出现了  $\delta 6.90$  酰胺基团中 H 的峰。说明 Tyr 中的酰胺基团与 PESA 羧基中的羟基发生了反应, 所得产物与理论目标分子所含基团一致。

红外光谱和核磁氢谱结果显示 PBTCa-PESA 和 PBTCa-Tyr-PESA 都含有目标产物的官能团, 因此认为合成成功。

**2.1.3 分子量测定:** 将 PBTCa-PESA 和 PBTCa-Tyr-PESA 流经标线间的时间代入式(1)~式(4), 计算出黏度相关的数据。结果见 Tab.1 和 Tab.2。  $M_n$  取平均值, 得到  $M_{PBTCa-PESA}=1219.77$ ,  $M_{PBTCa-Tyr-PESA}=1304.16$ 。

**2.1.4 热稳定性分析:** 为了判断合成产物的热稳定性, 对其进行热重分析, 结果如 Fig.5 所示。

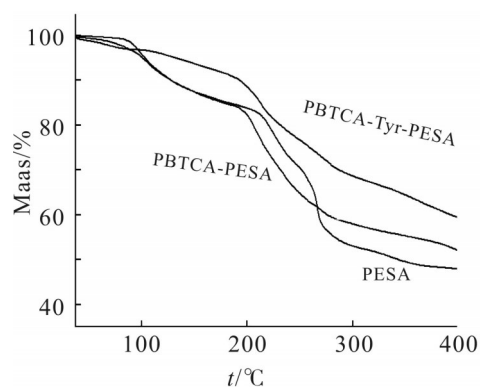


Fig. 5 TGA of PESA, PBTCa-PESA and PBTCa-Tyr-PESA

由图可知, PBTCa-Tyr-PESA 在  $200\text{ }^\circ\text{C}$  之前质量损失约为 10%, 主要是水分子的蒸发和小分子的分解; 在  $200\sim 280\text{ }^\circ\text{C}$  质量损失约为 20%, 是因为部分化学键的断裂, 但聚合物的整体损失较小<sup>[12]</sup>。在  $280\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$  之间聚合物的质量缓慢下降, 最后进入稳定阶段, 质量保持在 60% 左右。因为 PBTCa-Tyr-PESA 在高温条件下会出现碳化现象, 聚合物持续分解, 质量变小, 之后保持稳定。整体而言 PBTCa-Tyr-PESA 展现出良好的热稳定性。

## 2.2 静态阻垢测试

**2.2.1 阻垢剂浓度对阻垢率的影响:** 按照 1.2 中的合成方法合成 PBTCa-Tyr-PESA, 并采用静态阻垢实验对其进行阻垢性能的测定, 将改性后的阻垢剂与 PESA 进行对比, 结果见 Fig.6。

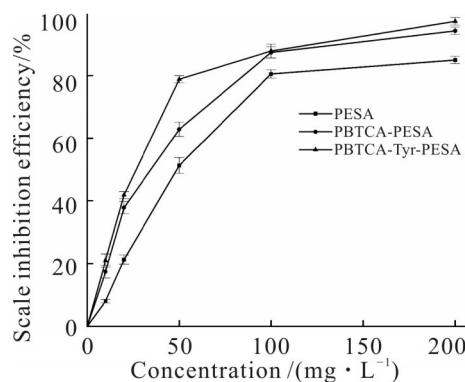


Fig. 6 Relationship between PESA, PBTCa-Tyr-PESA concentration and scale inhibition rate

从图中可以看出, 阻垢率随着浓度的增加而升高。这是因为溶液中官能团数量增加, 螯合了更多

的 $\text{Ca}^{2+}$ 。羧基和磷酸基团能够减小溶液局部过饱和程度,分散溶液中的微小颗粒,从而达到抑制结垢的效果;同时能够吸附在晶体表面,通过电荷排斥作用对已生成的 $\text{CaF}_2$ 微晶有良好的分散增容作用<sup>[13]</sup>。

在20~50 mg/L, PBTCa-Tyr-PESA 优于 PBTCa-PESA。这是因为 PBTCa-Tyr-PESA 引入了酰胺基团,酰胺基团也能与 $\text{Ca}^{2+}$ 结合进一步提高阻垢效果。但是当浓度大于100 mg/L后,两者的阻垢率趋于一致。这是因为 PBTCa-PESA 中的羧基和磷酸基团几乎可以结合水中所有的 $\text{Ca}^{2+}$ ,即使没有酰胺基团的协同作用也可以达到较高的阻垢效果。两者的阻垢率最终变得稳定,表现出“阈值效应”。

因此在阻垢剂的使用过程中,要考虑浓度对水质及环境的影响,适当的阻垢剂剂量对于获得良好的阻垢性能和最低成本至关重要<sup>[14, 15]</sup>。

**2.2.2 其他因素对阻垢率的影响:**探究不同影响因素对 PBTCa-Tyr-PESA 阻垢性能的影响,结果如图7所示。

从 Fig.7(a) 可以看出,阻垢率随温度升高而降

低。因为高温时水垢更容易形成,阻垢剂对垢的抑制作用减弱;另外,阻垢剂在高温条件下稳定性也会受到影响,导致阻垢能力降低。PBTCa-PESA 和 PBTCa-Tyr-PESA 在高温时也保持了较高的阻垢率。说明磷酸基团、酰胺基团的引入有助于提高阻垢剂的稳定性。

如图7(b)所示,当 $\text{Ca}^{2+}$ 浓度增大时,阻垢率呈现出先上升后下降的趋势,在 $\text{Ca}^{2+}$ 浓度达到240 mg/L时阻垢率最高。这是因为在较低 $\text{Ca}^{2+}$ 浓度时,阻垢剂抑制垢的形成,当 $\text{Ca}^{2+}$ 浓度持续增高时,阻垢剂螯合作用有限,阻垢率就会下降。PBTCa-PESA 和 PBTCa-Tyr-PESA 的阻垢率始终高于 PESA,这是因为其中磷酸基团、羧基、酰胺基团相互协同作用,保持了较高的阻垢效果。

如图7(c)所示,随着加热时间延长,阻垢率逐渐降低。这是因为到达一定恒温时间之前,阻垢剂吸附和分散 $\text{Ca}^{2+}$ 能力逐渐增强,阻垢率升高。当时间超过6 h后,溶液中可结合的 $\text{Ca}^{2+}$ 逐渐减少,导致络合反应平衡逆向移动,从而使阻垢率持续下降<sup>[16]</sup>。

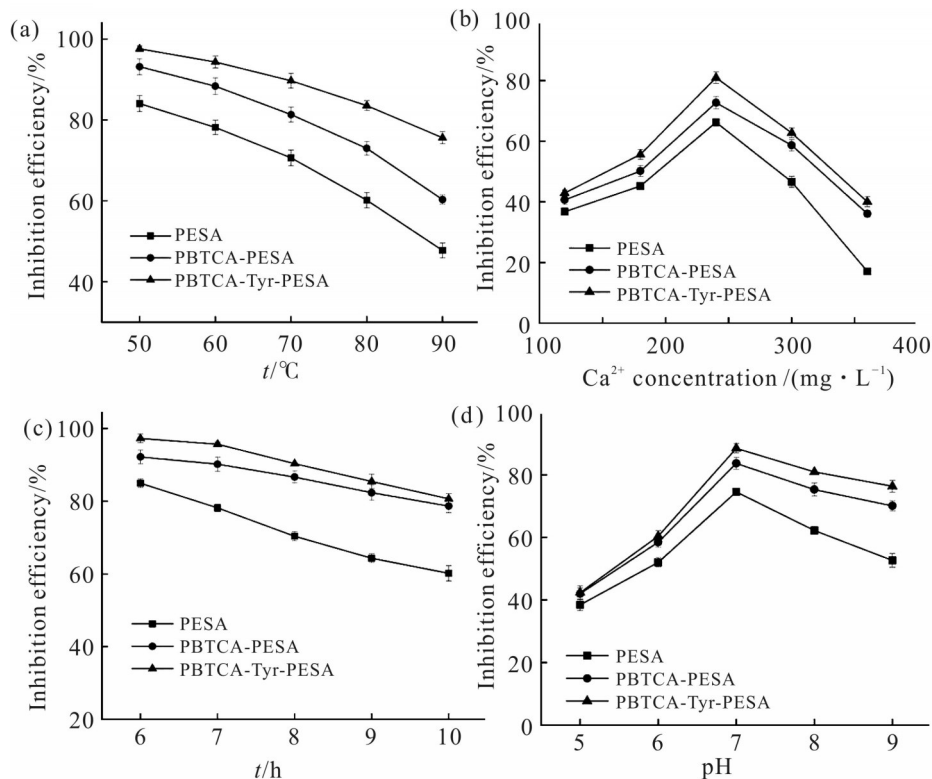


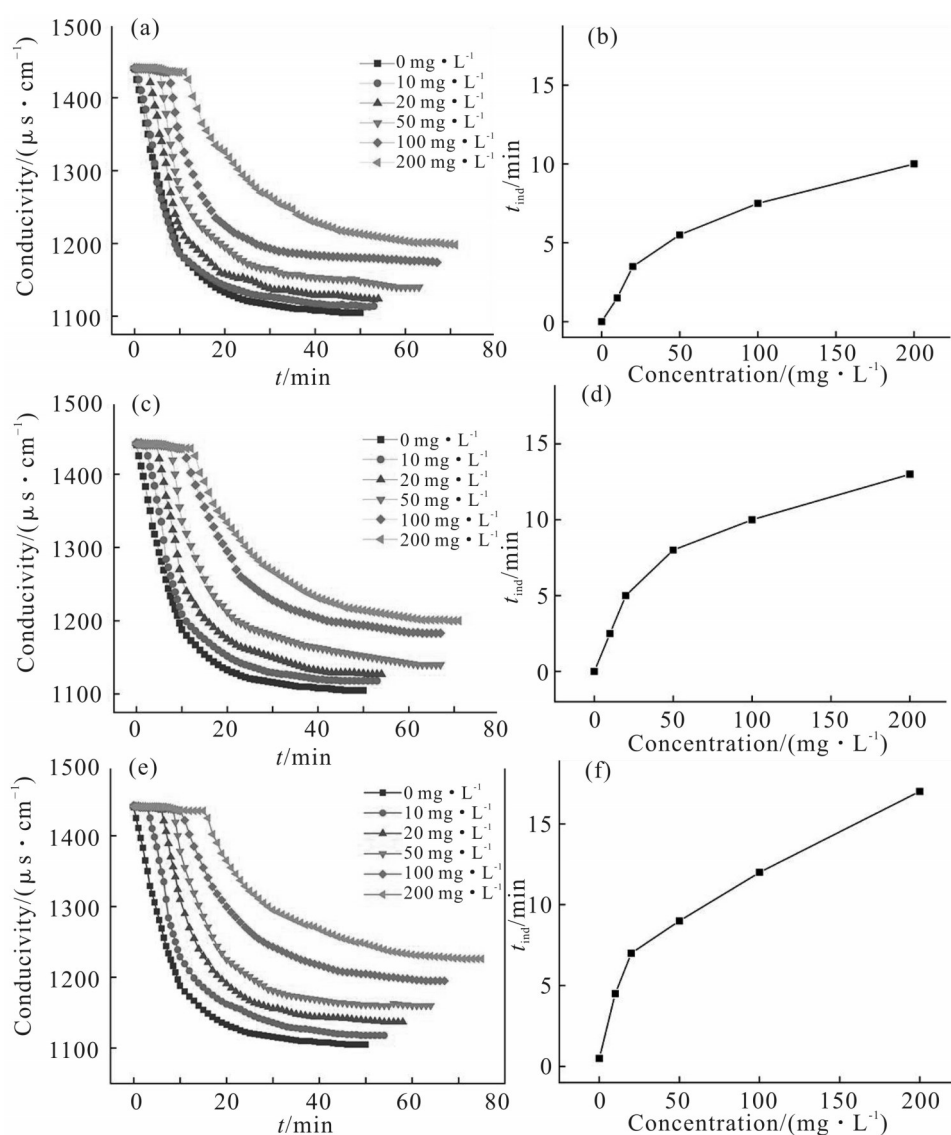
Fig. 7 Influence of various influencing factors on scale inhibition rate: (a) effect of heating temperature on scale inhibition rate; (b) effect of  $\text{Ca}^{2+}$  concentration on scale inhibition rate; (c) effect of heating time on scale inhibition rate; (d) effect of pH on scale inhibition rate

Fig.7(d)显示了pH值对阻垢剂性能的影响。虽然pH=9的阻垢率略低于pH=7的阻垢率,但整体而言,在较高的pH值下阻垢剂显示出较好的阻垢性能,且PBTCA-PESA和PBTCA-Tyr-PESA的阻垢效果优于PESA。

综上,PBTCA-PESA和PBTCA-Tyr-PESA均在浓度为100 mg/L,温度50 °C,Ca<sup>2+</sup>浓度240 mg/L,加热时间6 h,pH=7时具有最优阻垢率。

**2.2.3 离子浓度的影响:**为考察阻垢剂对CaF<sub>2</sub>结晶过程的影响,进行了电导实验,结果如图8所示。

Fig.8(a, c, e)反映了在阻垢过程中,溶液电导率随阻垢剂浓度的变化。PBTCA-Tyr-PESA下降的最缓慢,说明溶液中离子含量多,结垢较少,有效地阻止了氟化钙结晶,延长了结晶时间。Fig.8(b, d, f)中显示诱导时间随着浓度的增加而延长。200 mg/L的PBTCA-Tyr-PESA可以将结晶诱导时间延长至17 min,有效延缓了氟化钙垢体的形成。较高的投加量,可以增加溶液中羧基和磷酸基团的含量,在氟化钙溶液浓度相同的情况下,能与更多的Ca<sup>2+</sup>络合,更好的抑制成垢现象,从而呈现出更长的结晶



**Fig. 8** Changes in conductivity and corresponding  $t_{\text{ind}}$  changes for different concentrations of scale inhibitors: (a, c, e) changes in conductivity of solutions after dosing different concentrations of scale inhibitors; (b, d, f) corresponding changes in  $t_{\text{ind}}$

诱导时间。

### 2.3 动态实验

动态实验阻垢剂添加量为 100 mg/L。通过膜比通量判断阻垢效果,结果如图 9 所示。

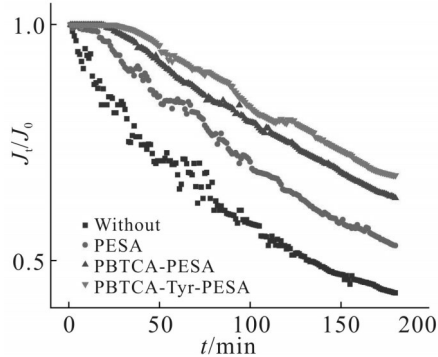


Fig. 9 Membrane specific flux versus time curves

未添加阻垢剂的系统中,膜比通量下降趋势快且不稳定。这是因为  $\text{CaF}_2$  垢流经膜时造成堵塞,膜比通量减少;当没有垢体或者颗粒流经时,膜比通量又短时增大。加入阻垢剂后产生了一定的分散作用,使得系统中各处浓度均匀,没有大块的  $\text{CaF}_2$  垢生成,膜比通量下降均匀。PBTCa-Tyr-PESA 的膜比

通量下降的最少,仅下降了 32%,比空白提升了 25%。这是因为磷酸基团和羧基可以与  $\text{Ca}^{2+}$  络合,形成可溶性物质,抑制氟化钙的形成,缓解膜孔的堵塞;另外,PBTCa-Tyr-PESA 中引入的酰胺基团也发挥了相同的作用,在使用量相同的情况下,PBTCa-Tyr-PESA 具有更多的官能团,多官能团相互协同作用,效果更为显著。

PBTCa-PESA 和 PBTCa-Tyr-PESA 投加量对膜比通量的影响实验结果见图 10。

阻垢剂浓度越大,膜比通量下降越缓慢、越少。Fig.10(a)中,当 PBTCa-PESA 浓度为 200 mg/L 时,膜比通量下降了 34%; Fig.10(b)中,当 PBTCa-Tyr-PESA 浓度为 200 mg/L 时,膜比通量下降了 27%。浓度越大,水中磷酸基团和羧酸基团越多,能络合更多的  $\text{Ca}^{2+}$ ,抑制了氟化钙垢的生成,使得膜不容易被堵塞。PBTCa-Tyr-PESA 的出水更为均匀,说明其具有更优异的分散性能。2 种阻垢剂在浓度为 100 mg/L 和 200 mg/L 时,膜比通量相差很小,与静态实验结果一致,说明此时出现“阈值效应”,此时阻垢剂量

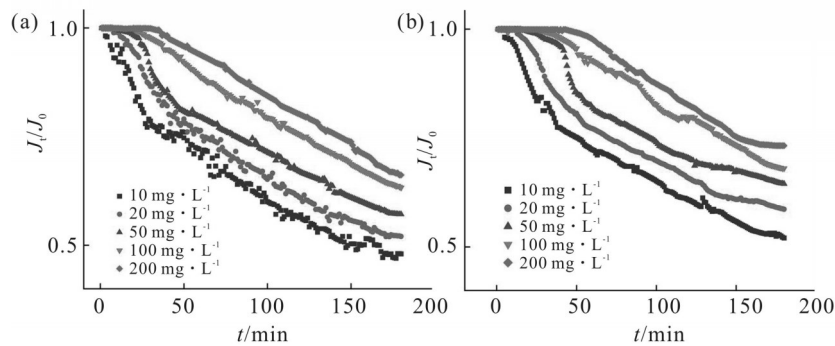


Fig. 10 Effect of concentration on membrane specific fluxes: (a) effect of PBTCa-PESA concentration on membrane specific flux; (b) effect of PBTCa-Tyr-PESA concentration on membrane specific flux

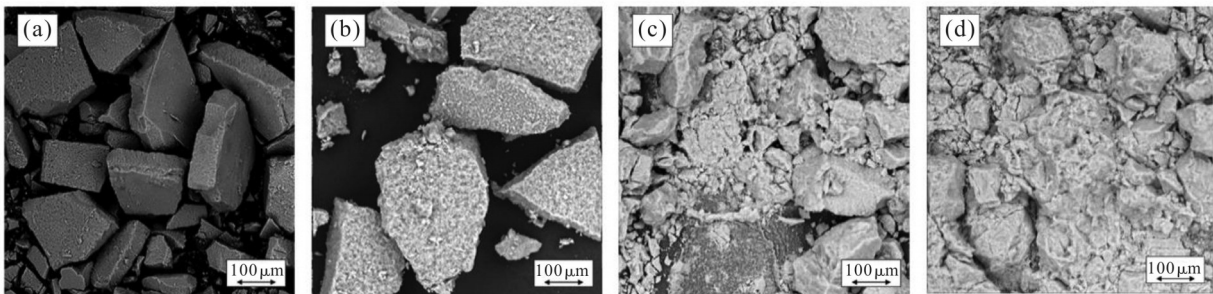


Fig. 11 SEM images of  $\text{CaF}_2$  scale under different conditions (scale inhibitor concentration of 100 mg/L): (a) for scale without added scale inhibitor; (b) for scale with added PESA; (c) the scale with the addition of PBTCa-PESA; (d) the scale with the addition of PBTCa-Tyr-PESA

多,但是没有更多的 $\text{Ca}^{2+}$ 需要络合,静态实验表现出阻垢率接近,动态实验则表现出膜比通量相近。

## 2.4 阻垢机理的表征

**2.4.1 SEM 分析:**使用飞纳式扫描电镜仪在500倍的放大倍数下鉴别垢的晶型,结果如图11所示。

未添加阻垢剂样品,如图11(a)所示, $\text{CaF}_2$ 晶体呈现出致密的方体结构,形状较为规则。添加了PESA后如图11(b)所示,晶体表面出现了明显的疏松孔洞,部分晶体从整体上掉落,但整体仍具有图11(a)中的晶体结构。加入PBTCA-PESA如图11(c)所示, $\text{CaF}_2$ 垢已经基本失去原有的形状,部分棱角消失,向着圆润的方向转变,更多的晶体分裂成小块晶体,能够明显看出垢的变化。加入PBTCA-Tyr-PESA如图11(d)所示, $\text{CaF}_2$ 晶体变得疏松、圆润、分散,分裂成更多的没有规则的晶体。

PBTCA-Tyr-PESA表现出强烈的晶格畸变效应,有助于形成松散、柔软的粉末,很容易被水冲走<sup>[17]</sup>。另外其中所含的磷酸基团、磺酸基团、酰胺基团等官能团与溶液中的 $\text{Ca}^{2+}$ 发生螯合作用<sup>[18,19]</sup>,形成螯合物溶于水,将更多的 $\text{Ca}^{2+}$ 稳定在溶液中,减少了垢的形成。

**2.4.2 XRD 分析:**为进一步探究PBTCA-Tyr-PESA的阻垢机理,进行了XRD分析,结果如图12所示。

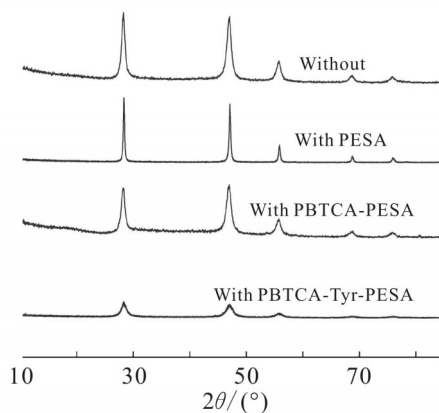


Fig. 12 XRD of  $\text{CaF}_2$  scale samples with and without the addition of polyepoxysuccinic acid and its derivatives

由图可知,投加阻垢剂后得到的 $\text{CaF}_2$ 晶体XRD图谱呈现出与空白样品相同的衍射峰,说明PESA及其衍生物在一定程度上影响 $\text{CaF}_2$ 晶体的形成,降低晶体的完整度和有序度,但不会改变其最终的晶型<sup>[20,21]</sup>。这是因为PBTCA-Tyr-PESA可以吸附在晶

体的活性部位,增强与 $\text{Ca}^{2+}$ 的螯合作用,引起晶体生长不规则<sup>[22]</sup>;另外PBTCA-Tyr-PESA能电离出带负电的离子,吸附在 $\text{CaF}_2$ 微晶表面使其带上相同的电荷形成双电层,微晶之间通过静电斥力阻止自身之间相互碰撞,悬浮于水溶液中而不发生沉淀,从而达到阻垢的效果<sup>[23]</sup>。

由SEM和XRD谱图反映出,加入PBTCA-Tyr-PESA后 $\text{CaF}_2$ 晶体的生长受到抑制,阻垢剂改变了 $\text{CaF}_2$ 晶体的形状、外貌,引起了晶体生长的不规则性,既有螯合作用,也有晶格畸变,是多官能团之间协同作用的结果。

## 3 结论

聚环氧琥珀酸的改性产品对氟垢的阻垢性能大幅提升。不仅降低了药剂用量,更进一步提高了其阻垢效率。结论如下。

(1)改性得到的PBTCA-PESA和PBTCA-Tyr-PESA,均具有较好的热稳定性。浓度为200 mg/L时,阻垢率分别为94.92%和98.72%。此外,两者能够延长结晶诱导时间,缓解结垢。PBTCA-Tyr-PESA的阻垢能力优于PBTCA-PESA和PESA。具有更强络合 $\text{Ca}^{2+}$ 的能力,展现出良好的分散性能。

(2)PBTCA-PESA和PBTCA-Tyr-PESA可以引起 $\text{CaF}_2$ 晶体生长的不规则性,破坏晶体的形成,PBTCA-PESA和PBTCA-Tyr-PESA的阻垢机理是分散作用、晶格畸变和螯合作用,能够达到缓解膜孔堵塞的目的。

### 参考文献:

- [1] Can H K, Üner G. Water-soluble anhydride containing alternating copolymers as scale inhibitors[J]. Desalination, 2015, 355:225-232.
- [2] Wang C, Shen T T, Li S P, *et al.* Investigation of influence of low phosphorous co-polymer antiscalant on calcium sulfate dihydrate crystal morphologies[J]. Desalination, 2014, 348: 89-93.
- [3] 高玉华. 聚天冬氨酸衍生物的合成及其性能研究[D]. 天津: 河北工业大学, 2010.
- [4] Gao Y H. Synthesis and performance research of polyaspartic acid derivative [D]. Tianjin: Hebei University of Technology, 2010.
- [4] 贾静娴, 柳鑫华, 王丽红, 等. 聚环氧琥珀酸衍生物及复合配方



- 在天然海水中阻垢缓蚀性能的研究[J]. 表面技术, 2021, 50(12): 390-399.
- Jia J X, Liu X H, Wang L H, *et al.* Study on scale and corrosion inhibition properties of polyepoxy-succinic acid derivatives and composite formulas in natural seawater[J]. Surface Technology, 2021, 50(12): 390-399.
- [5] 尹一铭, 张一江, 崔继方, 等. 聚环氧琥珀酸衍生物阻钙垢性能及生物降解性研究[J]. 工业水处理, 2019, 39(8): 41-43.
- Yin Y M, Zhang Y J, Cui J F, *et al.* Study on calcium scale inhibition and biodegradation of polyepoxysuccinic acid derivatives[J]. Industrial Water Treatment, 2019, 39(8): 41-43.
- [6] Htet T T, Zeng D F. Study on the corrosion and scale inhibition mechanism of the thiourea- modified polyepoxysuccinic acid (CNS-PESA)[J]. Journal of Chemistry, 2022, 2022: 1-15.
- [7] Huang H J, Qi Y, Qi J, *et al.* Polyepoxysuccinic acid with hyperbranched structure as an environmentally friendly scale inhibitor and its scale inhibition mechanism[J]. Journal of Saudi Chemical Society, 2018, 23: 61-74.
- [8] 吕宇涛. 聚环氧琥珀酸类绿色阻垢剂的合成及性能研究[D]. 西安: 西安石油大学, 2020.
- Lü Y T. Synthesis and performance study of green scale inhibitors of polyepoxysuccinic acid[D]. Xi'an: Xi'an Shiyou University, 2020.
- [9] 李猛, 谢凤龙. 聚环氧琥珀酸的合成方法改进及其阻垢性能研究[J]. 内蒙古科技与经济, 2012(16): 106-108.
- Li M, Xie F L. Improved synthesis method and scale inhibition performance of polyepoxysuccinic acid[J]. Inner Mongolia Science Technology & Economy, 2012(16): 106-108.
- [10] 张积楷, 江力, 黄文艳, 等. 超支化聚醚阻垢剂的制备及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(10): 40-45.
- Zhang J K, Jiang L, Huang W Y, *et al.* Preparation and properties of hyperbranched polyether scale inhibitors[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(10): 40-45.
- [11] 余嵘, 成柯瑶, 付少华, 等. 氨基酸改性PASP荧光示踪阻垢剂的合成及性能[J]. 功能材料, 2022, 53(12): 12184-12188.
- Yu R, Cheng K Y, Fu S H, *et al.* Synthesis and performance of amino acid modified PASP fluorescent tracer scale inhibitor[J]. Journal of Functional Materials. 2022, 53(12): 12184-12188.
- [12] Luo H M, Chen D J, Yang X P, *et al.* Synthesis and performance of a polymeric scale inhibitor for oilfield application[J]. Journal of Petroleum Exploration and Production Technology, 2015, 5: 177-187.
- [13] 宋荻, 陈炜, 余伟, 等. 羧甲基壳聚糖接枝聚丙烯酸阻垢缓蚀性能研究[J]. 环境科学学报, 2022, 42(2): 81-95.
- Song D, Chen W, Yu W, *et al.* Study on the scale and corrosion inhibition performance of carboxymethyl chitosan- graft- poly (acrylic acid)[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2022, 42(2): 81-95.
- [14] Yao Q, Zhan R F, Ren H G, *et al.* Carboxyl or phosphate functionalization polyamidoamine dendrimer efficient scale inhibitor: preparation and properties[J]. Journal of Molecular Structure, 2022, 1252.
- [15] Oshchepkov M, Tkachenko S, Popov K. Synthesis and applications of fluorescent- tagged scale inhibitors in water treatment. a review[J]. International Journal of Corrosion and Scale Inhibition, 2019, 8: 480-511.
- [16] Chen Y, Chen X S, Liang Y N. Synthesis of polyaspartic acid/graphene oxide grafted copolymer and evaluation of scale inhibition and dispersion performance[J]. Diamond & Related Materials, 2020, 108: 107949.
- [17] Zheng Y X, Gao Y H, Li H H, *et al.* Chitosan- acrylic acid- polysuccinimide terpolymer as environmentally friendly scale and corrosion inhibitor in artificial seawater[J]. Desalination, 2021, 520: 115367.
- [18] 王恒, 钟显康, 扈俊颖. 马来酸酐四元共聚物阻垢剂的阻垢规律及机理[J]. 石油学报(石油加工), 2021, 37(5): 1120-1128.
- Wang H, Zhong X K, Hu J Y. Inhibitor behaviours and mechanisms of maleic anhydride terpolymer scale inhibitor[J]. Acta Petrolei Sinica(Petroleum Processing Section), 2021, 37(5): 1120-1128.
- [19] Shi Y P, Li Z, Li Z S, *et al.* Synthesis and evaluation of scale inhibitor with high- temperature resistance and low corrosion capability for geothermal exploitation[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2022, 218: 110976.
- [20] 张子钰, 何国锋, 王杰, 等. 膜阻垢剂及其阻垢机理研究新进展[J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2024, 50(1): 4-14.
- Zhang Z Y, He G F, Wang J, *et al.* New progress in research on membrane scale inhibitors and their scale inhibition mechanisms [J]. Journal of East China University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2024, 50(1): 4-14.

- [21] Lai C, Wang W, Lv S J, *et al.* Study on scale and corrosion inhibition performance of ethane-1,2-diaminium O,O'-dicyclohexyldithiophosphate[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2020, 15: 11306-11315.
- [22] Zhang X J, Zhao X W, Zhang M L, *et al.* Synthesis scale inhibition performance evaluation and mechanism study of 3-amino-1-propane sulfonic acid modified polyaspartic acid copolymer[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2023, 1272: 134141.
- [23] 赵伟东, 柳鸿斌, 苟瑞坤, 等. 马来酸酐-烯丙氧基乙烯氧基羧酸共聚物去质子化程度对钙垢的影响[J]. *高分子材料科学与工程*, 2021, 37(5): 16-21.
- Zhao W D, Liu H B, Gou R K, *et al.* Effect of the degree of deprotonation of maleic anhydride-allyloxyethoxycarboxylic acid copolymers on calcium scaling[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2021, 37(5): 16-21.

## Synergistic Modification of Poly(epoxysuccinic acid) with PBTCA-Tyr and Scale Inhibition Properties Against Fluoride Scale

Yihao Zhang<sup>1,2</sup>, Zhe Qin<sup>1</sup>, Xinzhu Bai<sup>1</sup>, Bingtai Ma<sup>2</sup>, Chunxia Zhao<sup>1</sup>, Da Lu<sup>1</sup>

(1. *School of Eco-Environment, Hebei University, Baoding 071000, China*; 2. *Hebei Institute of Environmental Geology Exploration, Shijiazhuang 050011, China*)

**ABSTRACT:** In order to alleviate the CaF<sub>2</sub> scale blockage of reverse osmosis membranes, poly(epoxysuccinic acid) (PESA) was modified with 2-phosphobutane-1, 2, 4-tricarboxylic acid (PBTCA) and tyrosine (Tyr) to obtain PBTCA-PESA and PBTCA-Tyr-PESA. The static and dynamic experiments were used to test the scale inhibition performance, and the results show that in the static experiment, the scale inhibition rates of PBTCA-PESA and PBTCA-Tyr-PESA on CaF<sub>2</sub> are 94.92% and 98.72%, respectively, at the dosage of 200 mg/L, which possess the ability of complexing Ca<sup>2+</sup> to prolong the time of crystalline induction; and in the dynamic experiment, the decrease rates of the specific flux of the membrane are 34% and 27%, showing better performance in dispersing CaF<sub>2</sub> and effectively alleviating membrane blockage. XRD and SEM characterization show that PBTCA-PESA and PBTCA-Tyr-PESA can cause the irregular growth of CaF<sub>2</sub> crystals, destroy the crystal formation and change the crystalline shape, and the main scale inhibition mechanisms are dispersive effect, lattice aberration, and chelating effect.

**Keywords:** tyrosine; 2-phosphobutane-1,2,4-tricarboxylic acid; polyepoxysuccinic acid; calcium fluoride; dynamic experiment; scale inhibition mechanism