

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^{1,2}, 秦哲¹, 白昕竹¹, 马丙太², 赵春霞¹, 路达¹

(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CaF₂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CaF₂的阻垢率分别为94.92%和98.72%,具有络合Ca²⁺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CaF₂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CaF₂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:

文献标识码: A

文章编号: 1000-7555(2024)12-000

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^[1]。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^[2]。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^[3]。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%^[4];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CaCO₃和CaSO₄的阻垢率分别达到91.2%和94.5%^[5];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^[6];将缩水甘油与PESA进行了超支化反应,在用量为15 mg/L时,对CaCO₃和CaSO₄的阻垢率分别

达到95.9%和94.3%^[7];将PESA与PBTCA进行复配,在浓度为3 mg/L时,对CaCO₃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^[8]。

目前针对CaCO₃和CaSO₄的阻垢剂研究较多,研究CaF₂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⁻),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CaF₂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CaF₂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% H₂O₂,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)₂,3 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⁻¹)、德国布鲁克公司的AVANCEIII 500的核磁氢谱仪(溶液为D₂O)、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(CaF₂)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。用秒表测定蒸馏水通过计时标线之间的时间,取3组平均值作为 t_0 。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^[9],在系统中 $K=1.21 \times 10^{-3}$, $\alpha=0.5$ 。特性黏度(η)可以通过式(2)计算

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

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

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

式中: t ——共聚物流过黏度计计时标线之间的时间,s; t_0 ——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_{sp} ——增比黏度; η_r ——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)

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

$$\beta = \frac{(0.012 - 5 * F_K) - (0.012 - 5 * F_C)}{-55.2} \quad (6)$$

式中: C_{F^-} ——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_K ——空白中所测氟离子浓度,mol/L; F_C ——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Ca²⁺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,Ca²⁺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， $\text{m}^3/(\text{min} \cdot \text{m}^2)$ ； J_0 ——初始膜通量， $\text{m}^3/(\text{min} \cdot \text{m}^2)$ ； m_t —— t 时刻后的 Δt 分钟内膜产水质量， g ； m_0 ——初始 t_0 分钟内膜产水质量， g 。

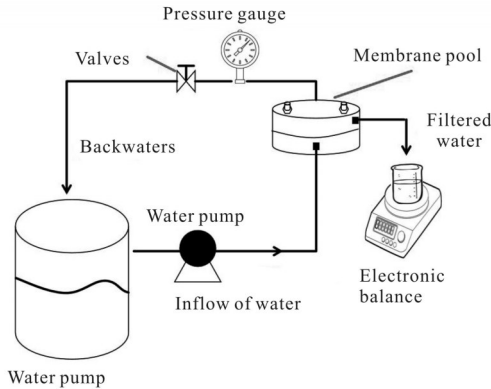


Fig. 1 Dynamic experimental setup diagram

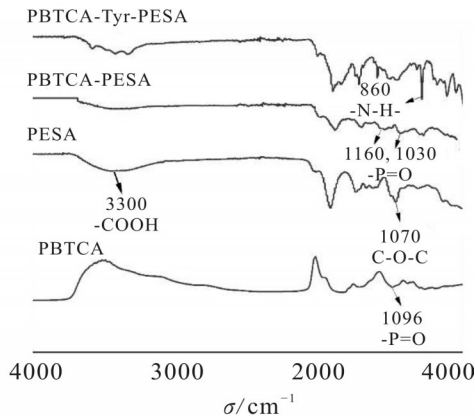


Fig. 2 FT-IR of PBTCa, PESA, PBTCa-PESA and PBTCa-Tyr-PESA

2 结果与讨论

2.1 合成产物的结构及性能表征

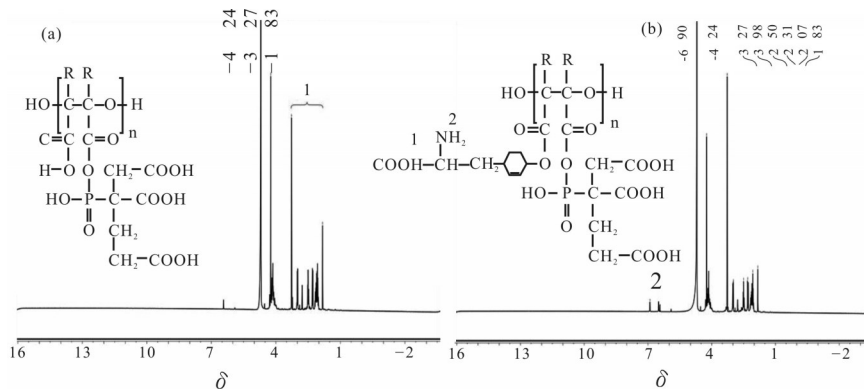


Fig. 4 $^1\text{H-NMR}$ spectra of the modified products: (a) PBTCa-PESA; (b) PBTCa-Tyr-PESA

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。

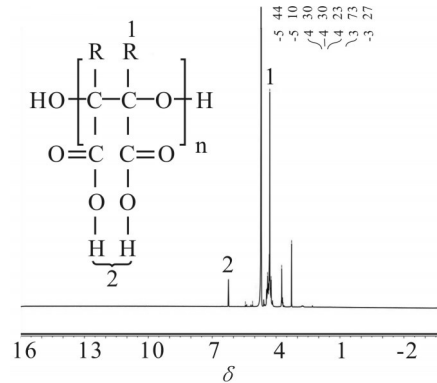


Fig. 3 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of PESA

由图可知: PESA中 3300 cm^{-1} 处为羧基(-COOH)官能团中羟基O-H的伸缩振动吸收峰, 1070 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 cm^{-1} 和 1030 cm^{-1} 处出现了磷氧双键(-P=O)的对应峰^[10],峰发生了偏移且产生了新峰,说明PBTCa-PESA合成成功。此外, 1500 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^[11]。 860 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,化学位移 $\delta=4.30$ 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

Tab. 1 Viscosity of PBTCa-PESA

Time	t_0/s	t_1/s	η_r	η_{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	η_r	η_{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。

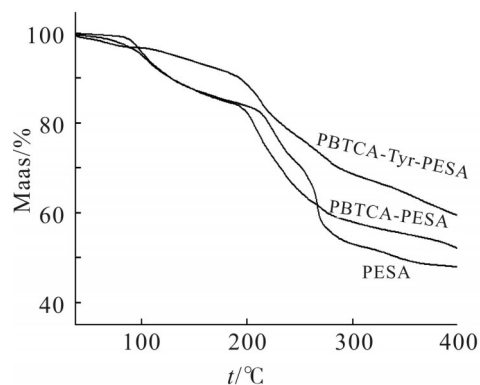


Fig. 5 TGA of PESA, PBTCa-PESA and PBTCa-Tyr-PESA

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^[12]。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。

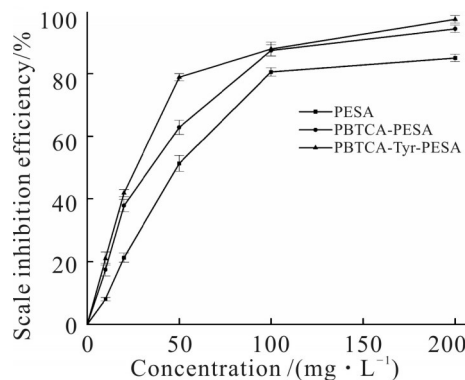


Fig. 6 Relationship between PESA, PBTCa-Tyr-PESA concentration and scale inhibition rate

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 Ca^{2+} 。羧基和磷酸基团能够减小溶液局部过饱和度和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 CaF_2 微晶有良好的分散增容作用^[13]。

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 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 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^[14, 15]。

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 Ca^{2+} 浓度增大时,阻垢率呈现出先上升后下降的趋势,在 Ca^{2+} 浓度达到240 mg/L时阻垢率最高。这是因为在较低 Ca^{2+} 浓度时,阻垢剂抑制垢的形成,当 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,随着加热时间增加,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 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 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^[16]。

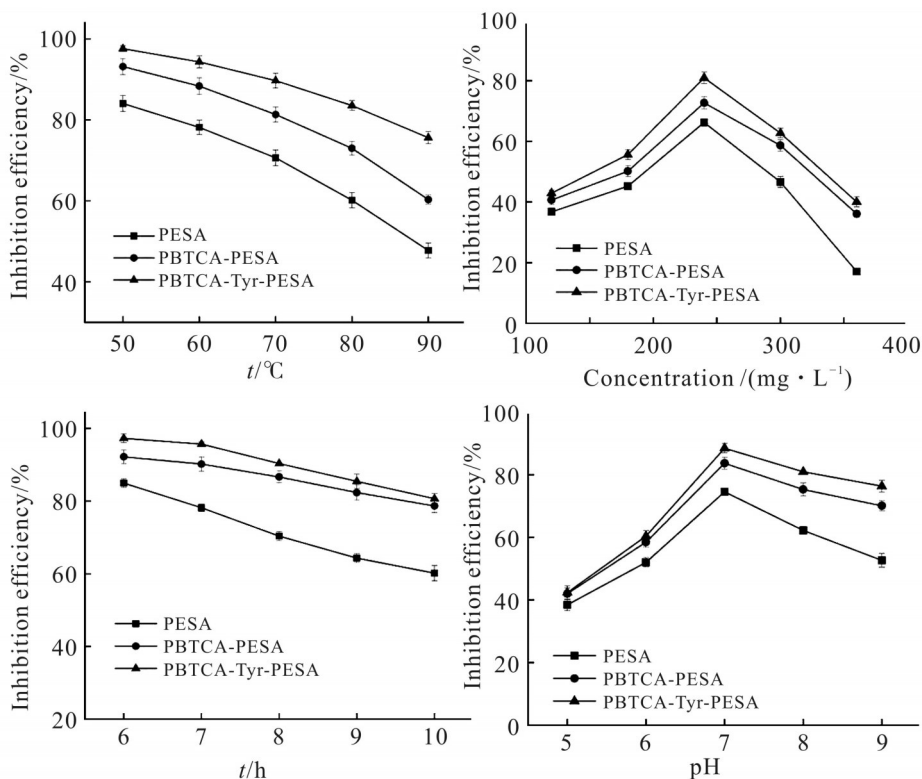


Fig. 7 Influence of various influencing factors on scale inhibition rate: (a) effect of heating temperature on scale inhibition rate; (b) effect of Ca^{2+} concentration on scale inhibition rate; (c) effect of heating time on scale inhibition rate; (d) effect of pH on scale inhibition rate

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,Ca²⁺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CaF₂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Ca²⁺络合,更好的抑制成垢现象,从而呈现出更长的结晶诱导时间。

2.3 动态实验

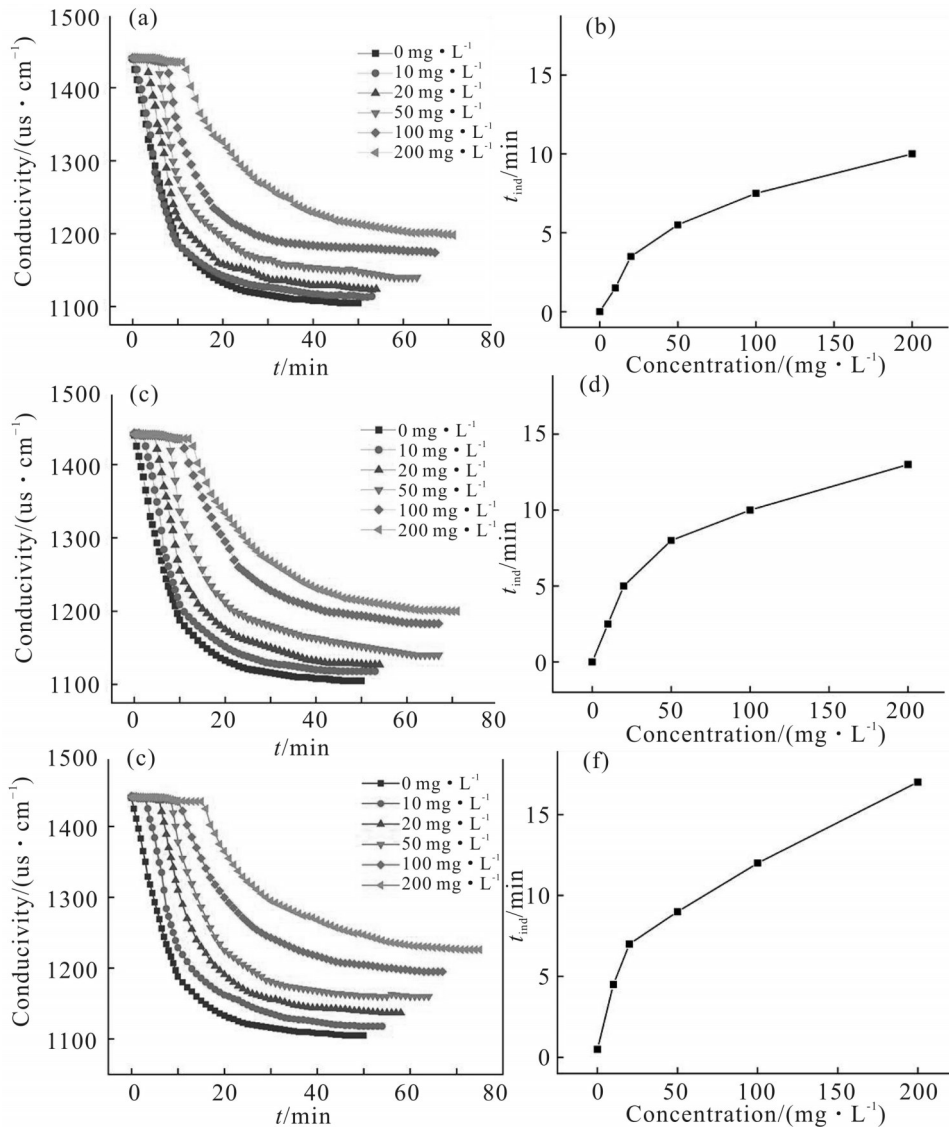


Fig. 8 Changes in conductivity and corresponding t_{ind} changes for different concentrations of scale inhibitors: (a, c, e) changes in conductivity of solutions after dosing different concentrations of scale inhibitors; (b, d, f) corresponding changes in t_{ind}

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 Fig.9 所示。

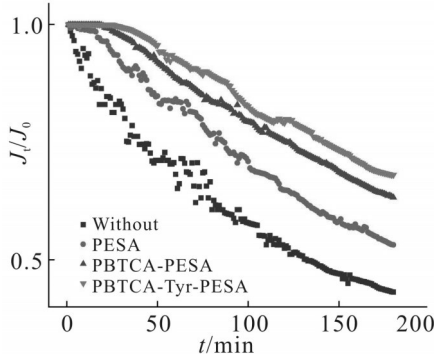


Fig. 9 Membrane specific flux versus time curves

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 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 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 Ca^{2+} 络合,形成可溶物质,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 Fig.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 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。两种阻垢剂在浓度为 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

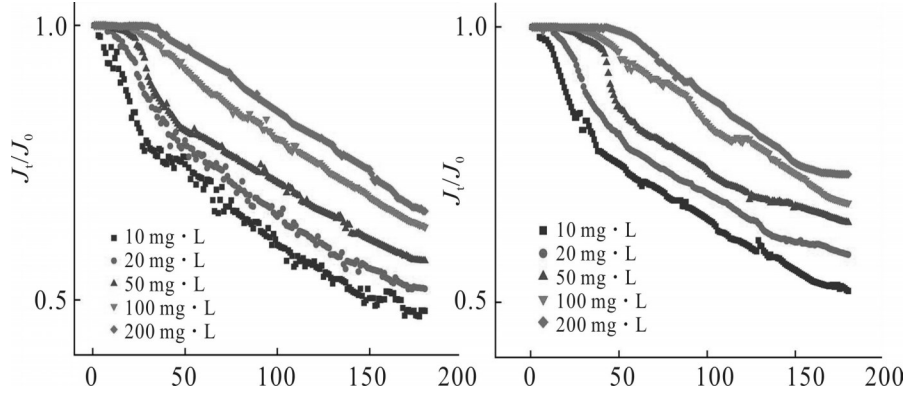


Fig. 10 Effect of concentration on membrane specific fluxes: (a) effect of PBTCa-PESA concentration on membrane specific flux; (b) effect of PBTCa-Tyr-PESA concentration on membrane specific flux

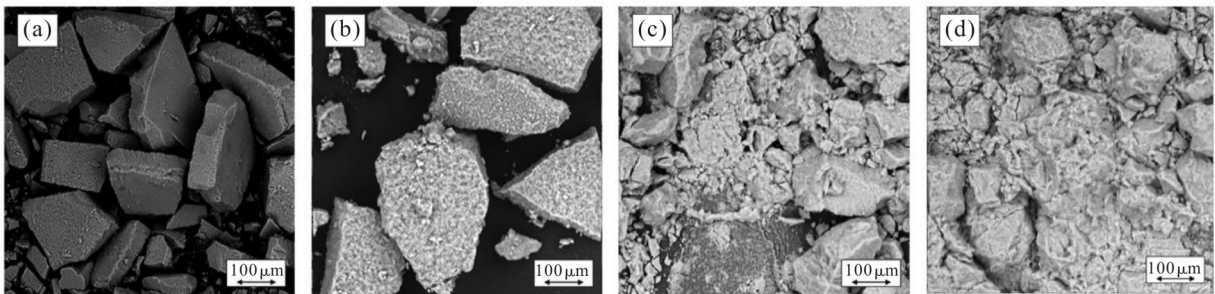


Fig. 11 SEM images of CaF_2 scale under different conditions (scale inhibitor concentration of 100 mg/L): (a) for scale without added scale inhibitor; (b) for scale with added PESA; (c) the scale with the addition of PBTCa-PESA; (d) the scale with the addition of PBTCa-Tyr-PESA

量多,但是没有更多的 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 Fig.11 所示。

未添加阻垢剂样品,如图 11(a)所示, 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 Fig. (a)中的晶体结构。加入 PBTCA-PESA 如图 11(c)所示, 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, 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^[17]。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 Ca^{2+} 发生螯合作用^[18,19],形成螯合物溶于水,将更多的 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。

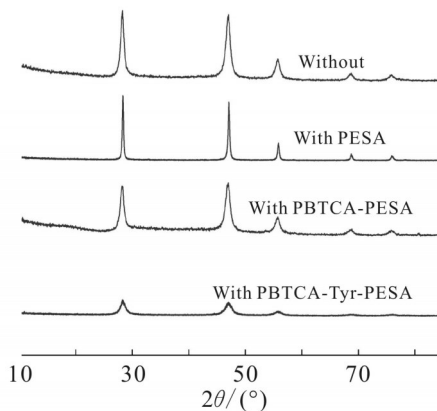


Fig. 12 XRD of CaF_2 scale samples with and without the addition of polyepoxysuccinic acid and its derivatives

由图可知,投加阻垢剂后得到的 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 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^[20,21]。这是因为 PBTCA-Tyr-PESA 可以吸附在晶

体的活性部位,增强与 Ca^{2+} 的螯合作用,引起晶体生长不规则^[22];另外 PBTCA-Tyr-PESA 能电离出带负电的离子,吸附在 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^[23]。

由 SEM 和 XRD 谱图反映出,加入 PBTCA-Tyr-PESA 后 CaF_2 晶体的生长受到抑制,阻垢剂改变了 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 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 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 D W, 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^{1,2}, Zhe Qin¹, Xinzhu Bai¹, Bingtai Ma², Chunxia Zhao¹, Da Lu¹

(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 CaF₂ 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 CaF₂ are 94.92% and 98.72%, respectively, at the dosage of 200 mg/L, which possess the ability of complexing Ca²⁺ 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 CaF₂ and effectively alleviating membrane blockage. XRD and SEM characterization show that PBTCA-PESA and PBTCA-Tyr-PESA can cause the irregular growth of CaF₂ 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