

试验研究

DOI:10.19965/j.cnki.iwt.2022-0249

开放科学(资源服务)
标识码(OSID):



低分子质量羧酸聚合物阻垢剂效果评价和理论研究

张可桂¹, 左玉炜², 杨文忠², 葛 峰¹, 朱新胜¹

(1. 生态环境部南京环境科学研究所, 江苏南京 210042;

2. 南京工业大学化学与分子工程学院, 江苏南京 210037)

[摘要] 以低分子质量聚丙烯酸(PAA)和聚环氧琥珀酸(PESA)为研究对象,通过静态阻垢实验和分散能力测试评价其对碳酸钙垢的抑制效果,并结合量子化学计算及分子动力学模拟深入研究羧酸类分子结构与阻垢效果之间的关系。结果表明,两种低分子质量羧酸聚合物阻垢剂抑制了垢晶体的正常生长,引发了晶体畸变,且主要作用于方解石晶体的(104)和(110)晶面。和PESA相比,PAA具有更多的羧基团和负电荷,使其与Ca²⁺之间的结合能增大,从而具备更高的阻垢效率。此外,温度对PAA阻垢能力的影响大于PESA。

[关键词] 聚丙烯酸;聚环氧琥珀酸;阻垢剂;量子化学

[中图分类号] TQ085 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2023)01-0050-06

Performance evaluation and theoretical study of carboxylic polymers with low molecular weight as scale inhibitors

ZHANG Kegui¹, ZUO Yuwei², YANG Wenzhong², GE Feng¹, ZHU Xinsheng¹

(1. *Nanjing Institute of Environmental Science, Ministry of Ecology and Environmental of the People's Republic of China, Nanjing 210042, China*; 2. *College of Chemistry and Molecular Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 210037, China*)

Abstract: In this work, polyacrylic acid (PAA) and polyepoxysuccinic acid (PESA) with low molecular weight were investigated as inhibitors for CaCO₃ scale through static experiment and dispersion test. The relationship between carboxylic molecular structure and inhibitory effect was further studied by quantum chemical calculations and molecular dynamics simulations. The results indicated those two carboxylic polymers inhibited the normal growth of scale crystal and induced its distortion, and the (104) and (110) surface of calcite crystal were mainly affected. Compared with PESA, PAA has more carboxylic group and negative charge, which made the binding energy with Ca²⁺ stronger and provided it the better inhibiting efficiency. Moreover, the inhibitory ability of PAA was affected more than that of PESA by temperature.

Key words: polyacrylic acid; polyepoxysuccinic acid; scale inhibitor; quantum chemical

由于Ca²⁺、HCO₃⁻、CO₃²⁻和SO₄²⁻等成垢离子的存在,冷却水的循环使用和蒸发损耗会引起管道表面结垢,导致换热效率降低,而目前使用阻垢剂仍然是抑制垢生长和延长设备使用寿命的有效手段^[1-2]。工业冷却水中水垢以碳酸钙为主,其呈现的晶体结构(文石、球霰石、方解石)取决于换热材料(不锈钢、黄铜等)和流体性质(温度、pH、钙离子浓度)等因素。同时碳酸钙晶体结构和尺寸又影响材质的换热

效率。一般而言,碳酸钙晶体尺寸越大,扰流作用越大,对换热过程越有利;同时,碳酸钙晶体是热的不良导体,阻碍热量的传递,随着晶体尺寸的增大,水垢在管壁覆盖面积增大,阻碍作用逐渐增强,换热效率降低。阻垢剂按分子质量大小可分为大分子和小分子阻垢剂,其作用机制有所差异。小分子阻垢剂一般通过螯合作用诱导垢晶体畸变,从而抑制其正常生长。而大分子阻垢剂除螯合作用外,还具备一

[基金项目] 生态环境部南京环境科学研究所中央级公益性科研院所基本科研业务专项资助项目(GYZX220302, GYZX210501)

定的位阻效应和分散作用。

前期研究表明膦酸、羧酸、磺酸和醚基等是抑制水垢晶体成核的功能官能团,其中羧酸聚合物是典型的绿色阻垢剂,不仅对晶体有良好的抑制作用,还具有一定的分散作用。分子质量对聚合物的阻垢作用有较大影响,然而目前关于低分子质量聚合物(数均分子质量小于4 000 g/mol)阻垢和分散作用的研究较少。

笔者选取两种低分子质量羧酸聚合物聚丙烯酸(PAA)和聚环氧琥珀酸(PESA)并研究其对碳酸钙垢的抑制效果,利用X射线衍射仪(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)分析碳酸钙沉淀物的晶体结构和微观形貌,并借助分子动力学模拟(MD)和量子化学计算研究阻垢剂的微观吸附行为和阻垢机理。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

实验试剂:碳酸钠、碳酸氢钠、硫代硫酸钠、过硫酸钾、三氧化二铁、乙酸乙酯、二水硫酸钙、四硼酸钠、乙二胺四乙酸二钠盐(EDTA),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;丙烯酸和PESA溶液(质量分数50%),山东泰和水处理科技股份有限公司。

实验仪器:SU8010型扫描电子显微镜,日本日立;Bruker D8型X射线衍射仪,德国布鲁克;凝胶渗透色谱,美国安捷伦。

1.2 低分子质量PAA的合成

以去离子水为溶剂,加入丙烯酸单体并不断搅拌,持续鼓入氮气除氧。然后添加质量分数相同的硫代硫酸钠和过硫酸钾回流反应。反应结束后,用乙酸乙酯清洗沉淀物,50℃下真空干燥24 h获得目标产物PAA。

1.3 静态阻垢实验

根据《水处理剂阻垢性能的测定 碳酸钙沉积法》配制含有Ca²⁺和HCO₃⁻的空白溶液^[3]。首先将6 mmol/L的Ca²⁺和12 mmol/L HCO₃⁻标准溶液混合到250 mL容量瓶中,然后加入少量Na₂B₄O₇缓冲溶液以维持溶液pH为9左右,加入阻垢剂配制浓度分别为0.33、0.67、1.33、2.67、3.33 μmol/L的PESA和PAA溶液。测试溶液分别在30℃和80℃下恒温10 h,冷却至室温后经30 μm滤纸过滤,清液中的Ca²⁺浓度通过EDTA滴定确定,阻垢效率(η)通过下式计算^[4]:

$$\eta = \frac{C_2 - C_0}{C_1 - C_0} \times 100\%$$

式中:C₀——未加入阻垢剂测试后溶液中Ca²⁺浓度,μmol/L;

C₁——测试前溶液中初始Ca²⁺浓度,μmol/L;

C₂——加入阻垢剂测试后溶液中Ca²⁺浓度,μmol/L。

1.4 分散作用实验

利用Fe₂O₃悬浮液透光率测试研究阻垢剂的分散作用。将150 mg/L CaCl₂溶液和10 mg/L Fe₂(SO₄)₃溶液混合,加入不同量阻垢剂并用硼砂缓冲液调节pH至9左右。溶液在水浴锅中加热至50℃并恒温5 h。最后测试溶液冷却至室温,静置5 h后取上清液,用紫外分光光度计测量透光率。

1.5 分子动力学模拟

在COMPASS力场中进行分子动力学模拟研究阻垢剂和碳酸钙晶体之间的相互作用^[5]。选取R3(-)C空间组方解石晶体作为研究对象,晶胞参数:a=b=0.499 1 nm,c=1.706 1 nm,α=β=90°,γ=120°^[6]。其中,(104)和(110)晶体为主要作用界面,阻垢剂聚合度为30。借助非线性时变模型(NVT),模拟实验在313 K下运行,步长为0.1 fs,模拟时长为500 ps。

阻垢剂分子和晶体之间的相互作用能(E_{inter})可通过下式计算得到:

$$E_{inter} = E_{total} - (E_{surface} + E_{polymer}) + E_{water}$$

式中:E_{total}是吸附系统总能量,E_{surface}是晶面能量,E_{polymer}和E_{water}分别是阻垢剂和水分子能量。结合能E_{binding}= -E_{inter}。

1.6 量子化学计算

借助量子化学计算研究Ca²⁺和阻垢剂分子之间的构效关系。聚合物分子和Ca²⁺结构通过B3LYP/6-31G(d)方法进行密度泛函理论计算^[7]。同时进行频率计算,确保优化结构能量最低。

2 结果与讨论

2.1 阻垢剂分子质量

使用凝胶渗透色谱分析聚合物阻垢剂分子质量,结果表明,PAA重均分子质量(M_w)和数均分子质量(M_n)分别为6 043 g/mol和3 798 g/mol,而PESA的M_w和M_n分别为4 119 g/mol和2 541 g/mol。

2.2 静态阻垢测试

考察PAA和PESA在不同阻垢剂浓度和温度下的阻垢效率,结果见图1。

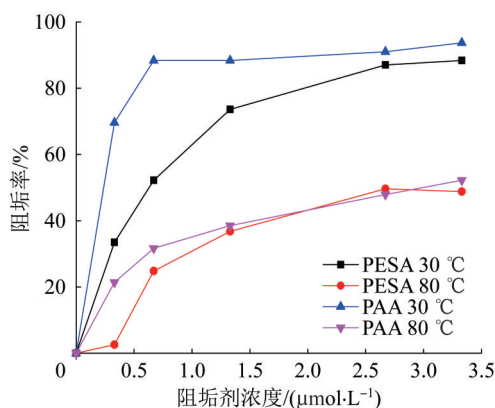


图1 PAA和PESA在不同阻垢剂浓度和温度下的阻垢效率

Fig.1 The inhibition efficiency of PAA and PESA at different concentration and temperature

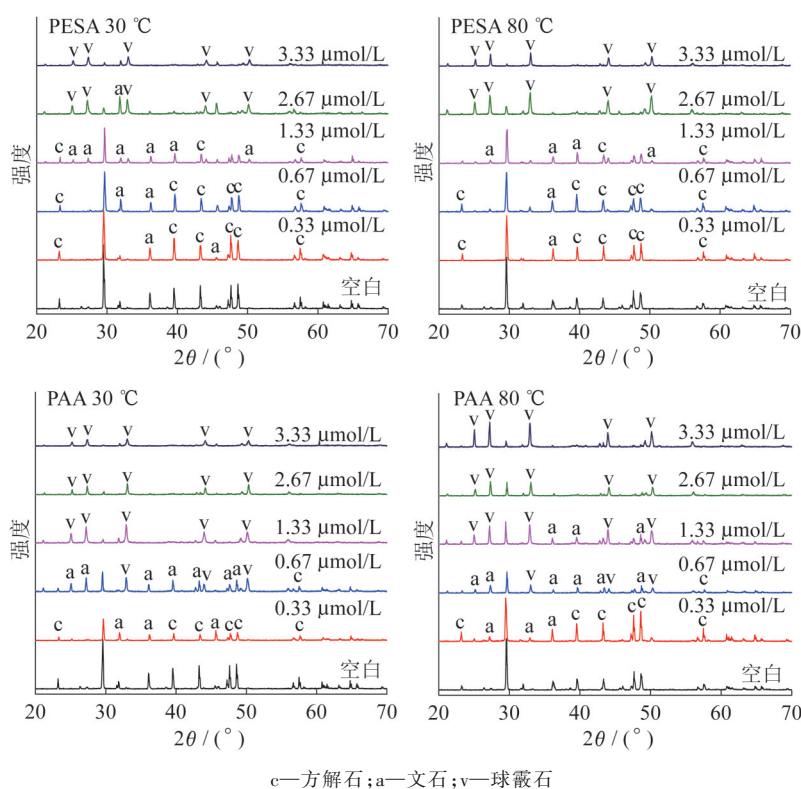


图2 30 °C和80 °C时含有不同浓度阻垢剂的溶液中碳酸钙沉淀的XRD

Fig.2 The XRD results for CaCO_3 depositions with different concentrations of PESA and PAA at 30 °C and 80 °C

由图2可知,在空白溶液中,碳酸钙晶体以方解石为主。随着阻垢剂的加入,碳酸钙晶体逐渐向文石和球霏石转变。当阻垢剂浓度达到 $3.33 \mu\text{mol/L}$ 时,垢晶体全部转变成稳定的球霏石,表明阻垢剂影响了碳酸钙垢的晶型,且其浓度与转变速率相关。比较30 °C和80 °C下的晶体结构可知,温度升高对PAA的阻垢作用影响较大。

80 °C时,含有不同浓度阻垢剂的溶液中碳酸钙

由图1可知,PAA和PESA的阻垢效率随阻垢剂浓度的增加而增大,在阻垢剂浓度为 $3.33 \mu\text{mol/L}$ 时分别获得最大阻垢率92%和88%。阻垢剂分子数目的增加提供了更多与碳酸钙晶体发生作用的活性点位,从而获得更高的抑制效率。随着温度从30 °C增加到80 °C,PAA和PESA的抑制能力明显下降,这是由于温度升高导致碳酸钙溶解度降低,且 Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 活动加剧,更容易结合析出。值得注意的是,30 °C下PAA的阻垢效率高于PESA,而80 °C时二者阻垢效果接近。

不同温度下,含有不同浓度阻垢剂的溶液中所产生碳酸钙垢的XRD见图2。

晶体的SEM见图3。

由图3可知,空白溶液沉淀析出的碳酸钙垢呈现典型的菱形六面体结构。加入阻垢剂后,垢晶体变得疏松、多孔。随着阻垢剂浓度的增加,晶体形状变得更加不规则。阻垢剂浓度为 $3.33 \mu\text{mol/L}$ 时,碳酸钙沉淀转变为具有薄片状结构的不规则球体。同时碳酸钙晶体的形貌和尺寸在阻垢剂作用下变化明显,而PAA使垢颗粒更加分散,粒径更小,表明其具

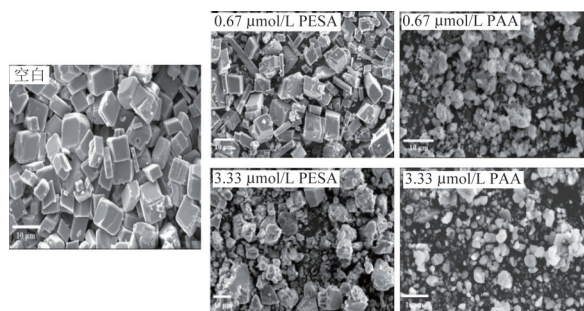


图3 80 °C时含有不同浓度阻垢剂的溶液中碳酸钙沉淀的微观形貌

Fig. 3 The SEM images of CaCO_3 in the absence and presence of PESA and PAA at 80 °C

有更强的分散作用。

不同浓度阻垢剂对 Fe_2O_3 的分散效果见图4。

由图4可知,悬浮液的透光率随阻垢剂浓度的增加而降低,相同浓度时投加PAA的透光率大于投加PESA的透光率。阻垢剂浓度从0.33 $\mu\text{mol/L}$ 增大到3.33 $\mu\text{mol/L}$ 时,投加PAA的透光率从95%降低至20%,投加PESA的透光率从88%降低至11%,表明PAA比PESA的分散能力更强。

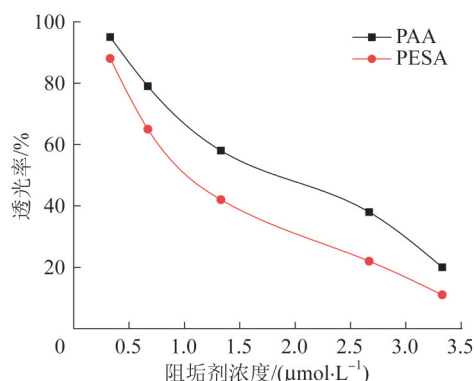


图4 不同浓度阻垢剂对 Fe_2O_3 悬浮液透光率的影响

Fig. 4 The transmittance curves for Fe_2O_3 particles in the presence of different concentration scale inhibitors

2.3 理论计算分析

XRD数据表明,方解石(104)和(110)晶体是主要作用表面。为确保系统达到平衡,分子动力学模拟时的温度和能量波动应控制在5%~10%。模拟到达平衡前100 ps阻垢剂分子和碳酸钙晶体表面作用系统的温度和能量曲线,结果见图5。

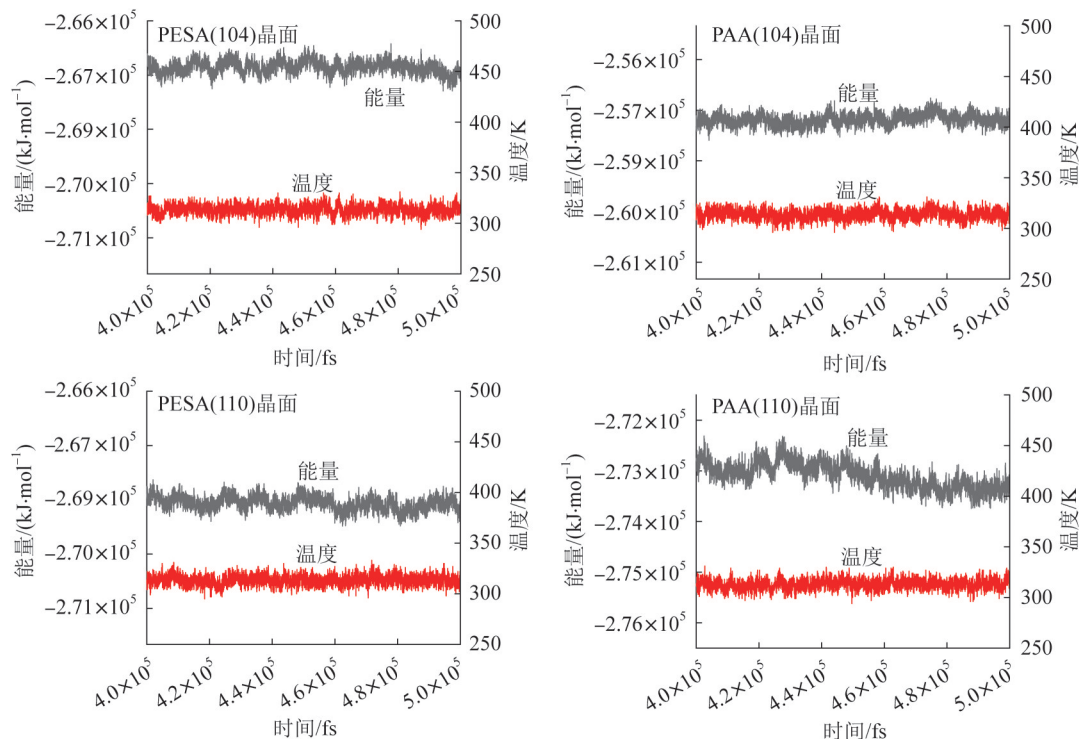


图5 分子模拟过程的能量和温度扰动

Fig. 5 Fluctuations of energy and temperature during molecular simulations

由图5可知,不同阻垢剂和晶面构成的作用系统在动态模拟过程中的温度变化不大,均在303 K

左右浮动,而此过程的能量变化较明显。以方解石(104)晶面为作用晶面时,含有PESA和PAA系统的

能量分别在 -2.666×10^5 kJ/mol 和 -2.578×10^5 kJ/mol 附近扰动,前者能量大于后者;而以方解石(110)晶面为作用晶面时,PESA系统表现出连续动态稳定性,能量在 -2.687×10^5 kJ/mol 上下小范围波动,而PAA系统初始能量相对较低,并从约 -2.627×10^5 kJ/mol 开始动态增大,最终稳定在 -2.631×10^5 kJ/mol 左右,前者能量仍然大于后者。由此可见,分子结构和晶面类型影响阻垢剂/碳酸钙相互作用体系能量。

阻垢剂分子在方解石晶面的初始构型和平衡构型见图6。

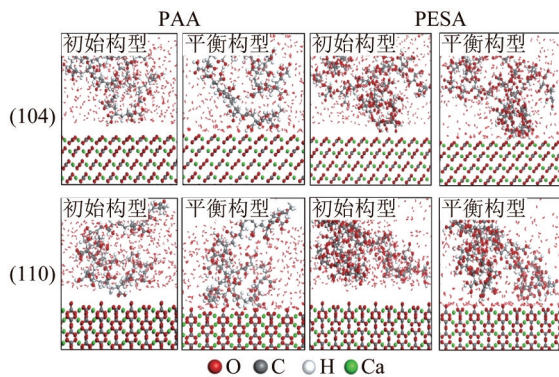


图6 阻垢剂分子在方解石晶面的初始构型和平衡构型

Fig. 6 The original and balanced structures of scale inhibitor molecules on calcite surface

由图6可知,有机分子和方解石晶体相互作用,而羧基团克服边界效应黏附在晶面上。阻垢剂分子和碳酸钙之间的相互作用能和结合能见表1。

表1 羧酸聚合物和方解石晶体之间的相互作用能和结合能

Table 1 The interaction energy and binding energy between carboxylic polymers and calcite crystal

晶面	分子	相互作用能/ (kJ·mol ⁻¹)	结合能/ (kJ·mol ⁻¹)
(104)	PESA	-291.2	291.2
	PAA	-444.6	444.6
(110)	PESA	-360.8	360.8
	PAA	-591.2	591.2

由表1可知,正的结合能值表明两者之间的结合是稳定的,结合能值越大,表明阻垢效率越高^[8-9]。PESA与(104)和(110)晶面的结合能分别为291.2 kJ/mol和360.8 kJ/mol,而PAA与其结合能分别为444.6 kJ/mol和591.2 kJ/mol,表明两种阻垢剂抑制了晶体的生长且PAA的抑制效果更明显。理论计算结果与静态阻垢实验结果一致,表明PAA具有更高的阻垢效率。

PAA和PESA单体的优化结构见图7,原子上负电荷分布情况见表2。

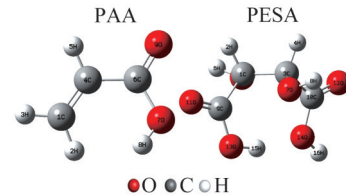


图7 PAA和PESA单体的优化结构

Fig. 7 The optimal configurations of PAA and PESA monomer

表2 阻垢剂分子负电荷分布情况

Table 2 The distribution of negative charge for inhibitor molecules

阻垢剂分子	—OH/eV	C=O/eV
PESA	-0.554	-0.389
PAA	-0.610	-0.438

由图7、表2可知,聚合物分子中负电荷主要分布在羧基团中的氧原子上,其可通过静电吸引作用与Ca²⁺相互结合^[10]。此外,负电荷电量影响阻垢剂的作用强度。负电荷越大越有利于结合Ca²⁺。PAA的羧基团具有更多的负电荷,能够更有效地螯合钙离子,从而更好地发挥阻垢作用。

2.4 阻垢机理

本研究中,PAA表现出比PESA更强的阻垢分散能力,其阻垢机理见图8。

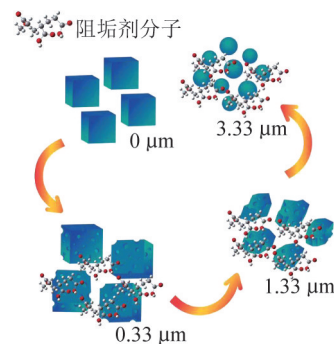


图8 阻垢机理

Fig. 8 Schematic illustration of the mechanism

由图8可知,PAA引发碳酸钙晶体畸变,使其由致密规则的方解石转变为不规则的疏松多孔球霏石。阻垢剂分子进入溶液后,自发吸附到碳酸钙晶核上,占据晶体活性生长位点,抑制晶体正常生长,导致晶体晶格发生畸变,从而实现对垢的抑制作用。相同投加量下,PAA拥有比PESA更多的羧基团,因此具有更高的阻垢效率。有机羧基团尺

寸较大,能够包裹较小尺寸的碳酸钙晶体,从而通过位阻效应抑制垢的进一步生长。此外,低分子质量的PAA在溶液中电离出部分阴离子,通过静电吸引作用与 Ca^{2+} 结合,获得对无机垢的分散和稳定作用。由此可见,含有更多负电荷的PAA可以在水相中有效螯合钙离子,且螯合能力强于PESA。

3 结论

(1)静态阻垢实验结果表明,常温下低分子质量的PAA阻垢效率优于PESA,而温度升高后二者的阻垢效果接近。

(2)XRD和SEM结果表明,PAA和PESA抑制方解石(104)和(110)晶面的生长并促进球霏石的形成。

(3)和PESA相比,PAA的结合能更大表明其和方解石(104)和(110)晶面之间的相互作用更强,阻垢效率更高,理论计算结果与静态阻垢实验结果一致。

(4)PAA结构中含有更多羧酸基团,使其比PESA具有更高的阻垢效率。

参考文献

- [1] 张可桂,左兆顺,杨文忠,等. HEDP、PBTCA、PAA对 CaCO_3 垢抑制作用的电化学研究[J]. 工业水处理, 2021, 41(9): 117-123.
- ZHANG Kegui, ZUO Zhaoshun, YANG Wenzhong, et al. Electrochemical investigations of the inhibitory effect of HEDP, PBTCA and PAA on CaCO_3 scale[J]. Industrial Water Treatment, 2021, 41(9): 117-123.
- [2] 王亚杰,秦冬玲,杨刚. 超支化聚酯阻垢剂的合成[J]. 南京工业大学学报:自然科学版, 2021, 43(4): 442-449.
- WANG Yajie, QIN Dongling, YANG Gang. Synthesis of hyperbranched polyester scale inhibitor[J]. Journal of Nanjing Tech University(Natural Science Edition), 2021, 43(4): 442-449.
- [3] YUAN Xiaojing, DONG Sheying, ZHENG Qian, et al. Novel and efficient curcumin based fluorescent polymer for scale and corrosion inhibition[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 389: 124296.
- [4] SUO Gaofeng, XIE Lixin, XU Shichang, et al. Study on inhibitors' performance under the condition of high concentration ratio in MED system[J]. Desalination, 2018, 437: 100-107.
- [5] YLIKANTOLA A, LINNANTO J, KNUUTINEN J, et al. Molecular modeling studies of interactions between sodium polyacrylate polymer and calcite surface[J]. Applied Surface Science, 2013, 276: 43-52.
- [6] CHEN Chunyu, LEI Wu, XIA Mingzhu, et al. Molecular modeling of several phosphonates onto the stepped calcite (011) surface[J]. Desalination, 2013, 309: 208-212.
- [7] WANG Lingling, YANG Fengjian, ZHAO Xiuhua, et al. Effects of nitro- and amino-group on the antioxidant activity of genistein: A theoretical study[J]. Food Chemistry, 2019, 275: 339-345.
- [8] ZHANG Kegui, XU Bin, YANG Wenzhong, et al. Halogen-substituted imidazoline derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solution[J]. Corrosion Science, 2015, 90: 284-295.
- [9] TANG Yongming, YANG Xiaoyuan, YANG Wenzhong, et al. A preliminary investigation of corrosion inhibition of mild steel in 0.5 mol/L H_2SO_4 by 2-amino-5-(*N*-pyridyl)-1,3,4-thiadiazole: Polarization, EIS and molecular dynamics simulations[J]. Corrosion Science, 2010, 52(5): 1801-1808.
- [10] WEBER E, LEVY D, BEN SASSON M, et al. Structural analysis of metal-doped calcium oxalate[J]. RSC Advances, 2015, 5(119): 98626-98633.

[作者简介] 张可桂(1989—), 助理研究员。E-mail: njutzkg@163.com。通讯作者: 杨文忠, 教授。E-mail: yangwznjtech@163.com。

[收稿日期] 2022-11-15(修改稿)