

新型聚阳离子阻垢剂——壳聚糖^{*}

邝钜炽¹, 陆恩锡², 钟理²

(1. 佛山科学技术学院化学系, 广东 佛山 528000;
2. 华南理工大学化学工程研究所, 广东 广州 510640)

摘要: 探讨各种因素对壳聚糖阻垢率 η 的影响, 结果表明壳聚糖因其独特的聚阳离子结构特性而显示出较之普通阴离子型阻垢剂优越的阻垢能力. 对传统理论以阴离子吸附阻垢的单一模式做出了补充, 为促进循环冷却水系统阻垢技术发展提出了新的思路.

关键词: 壳聚糖 (CH); 聚阳离子; 阻垢剂; 正电性基团

中图分类号: TU991.27 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2001) 03-0052-04

众所周知, 阻垢剂对工业与商用循环冷却水系统极其重要. 然而, 我们发现国内外现有阻垢剂, 无论是美、日国家研制的先进共聚物型阻垢剂, 如膦基羧酸共聚物 (PCA), 磺基丙烯酸共聚物, 还是国内仍普遍使用的老式阻垢剂, 如聚丙烯酸, 1-羟基乙川-1, 1-二膦酸 (HEDP), 均为阴离子型阻垢剂^[1~3], 形式较为单一.

而今, 人们开始关注非阴离子型阻垢剂的研究, 但仍未见有实质性进展的报道.

另一方面, 天然有机物——壳聚糖虽是近年研究的热门, 但其阻垢性能长期以来一直未被发现. 本研究通过实验探讨, 发现壳聚糖作为聚阳离子化合物却具有优于国内常用的阴离子型阻垢剂的良好阻垢性能, 由此得到启迪, 提出了有别于传统阴离子垢模式的新思路.

1 实验部分

1.1 药剂与仪器装置

除壳聚糖为自制外, 其余药品均为分析纯或一级工业品. 用于测定阻垢效果的恒温水浴器, 控温精度为 $\pm 1^\circ\text{C}$.

1.2 壳聚糖的制备

壳聚糖按碱液法以 $\rho = 40\%$ NaOH 溶液从甲壳质制得, 其脱乙酰度 (简记为 DD) 分别控制在 $30\% \sim 90\%$ 的范围, 用 $\varphi = 1\%$ 醋酸溶解并调节成 pH=7 稀释液备用.

1.3 阻垢率的测定方法

目前在开发、筛选阻垢剂过程中, 国内外都普遍采用静态阻垢法^[4,5]来评定阻垢剂的优劣, 即药剂的抗垢能力通过测定阻垢率 η 来加以评定; 而 η 是以 EDTA 滴定溶液中的 Ca^{2+} 浓度来测定的, 其值按下式计算:

$$\eta = \frac{c_{\text{EDTA}}(V - V_0')}{c_{\text{EDTA}}(V_0 - V_0')} \times 100\%$$

式中, V_0 , V_0' 为滴定空白试样溶液中 Ca^{2+} 所消耗的 EDTA 的体积, 前者对应反应起始时刻, 后者对应反应终点时刻; V 为滴定反应终点加阻垢剂的试样中残余 Ca^{2+} 所消耗的 EDTA 的体积.

2 结果与讨论

2.1 各有关因素对壳聚糖阻垢率的影响

2.1.1 脱乙酰度对阻垢率的影响 按上述静态法, 在 $\theta = (60 \pm 1)^\circ\text{C}$, 硬度 $c(\text{CaCO}_3, \text{initial}) = 300 \text{ mg/L}$, pH=7.5 的操作条件下, 恒温反应 10 h, 结果如图 1 所示. 由图可见, DD 为 $30\% \sim 75\%$ 时, 壳聚糖阻垢率随脱乙酰度的增大而迅速提高, 而 DD 超过 75% 后, 阻垢率变化趋于缓慢. 由此可见, 通过适度脱乙酰化, 使碳链上的正电性增至足够大, 壳聚糖才能发挥较好的阻垢作用.

2.1.2 壳聚糖加入剂量对阻垢率的影响 操作条件同上. 试验结果示于图 2: 当壳聚糖浓度 $c(\text{CH}) \leq 8 \text{ mg/L}$ 时, 阻垢率 η 随同 $c(\text{CH})$ 的增加而急剧上升, 此后则变化放缓. 因而, c

* 基金项目: 广东省高教科研资助项目 (粤高教科 [1996] 32 号)

收稿日期: 2001-01-08; 作者简介: 邝钜炽 (1956—), 男, 助理研究员.

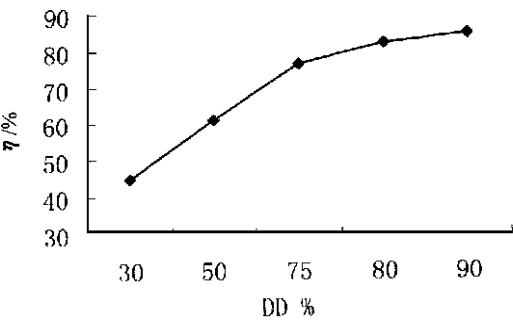


图 1 脱乙酰度对阻垢率的影响

Fig 1 Effect of deacetylation degree on scale inhibition ratio
(CH) = 8 ~ 10 mg/L 是壳聚糖剂量较适宜的范围.

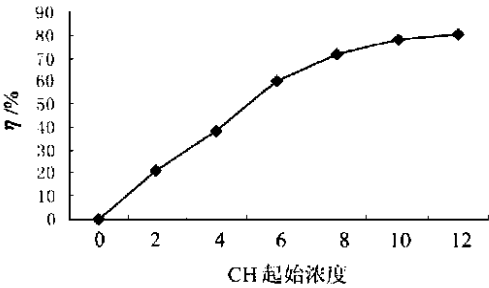


图 2 壳聚糖浓度对阻垢率 η 的影响

Fig 2 Effect of initial concentrations of chitosan on scale inhibition ratio

2.1.3 温度对阻垢性能的影响 在操作温度 50 ~ 100 °C 范围内, 逐一测定壳聚糖的耐热能力, 结果如图 3 所示. 由图可见, 在 $\theta=80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 处, 有一拐点, 在此前后阻垢率 η 发生剧变. 也即在 50 ~ 80 °C 温度区间, 壳聚糖工作正常, 具有较高的阻垢率. 温度一旦超过 80 °C, 由于壳聚糖的水解大大加剧, 阻垢率急剧下降.

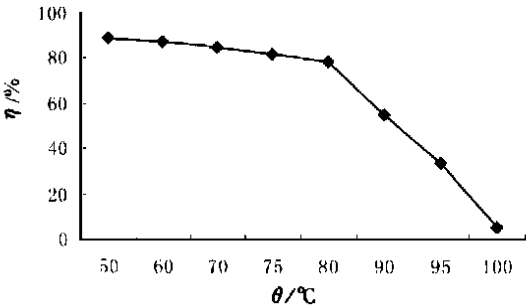


图 3 温度对阻垢率的影响

Fig 3 Effect of operating temperature on scale inhibition ratio

2.1.4 壳聚糖与某些阴离子型阻垢剂阻垢效果的比较

(1) 静态法阻垢率的比较. 壳聚糖与某些阴离子阻垢剂的静态法比较实验表明, 壳聚糖的阻垢能力明显优于下列所有进行实验的阴离子阻垢剂, 结果见表 1.

表 1 壳聚糖与阴离子型阻垢剂阻垢率的比较¹⁾

Tah 1 Comparing η of chitosan with that of anionic scale inhibitors

试剂名称	CH	PAA	HEDP	$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$
$\eta/\%$	76.1	60.5	25.2	16.3

1) 试验条件: $\theta = (80 \pm 1)\text{ }^{\circ}\text{C}$, $c_{\text{CaCO}_3, \text{initial}} = 600\text{ mg/L}$, $\text{pH} = 8.0$, $t = 12\text{ h}$; PAA—聚丙烯酸; HEDP—1-羟基乙川-1, 1-二膦酸 (均为广东华星精细化工厂一级工业品); $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ —三聚磷酸钠 (分析纯)

(2) 实际运行阻垢效果——水温差 $\Delta\theta$ 与管压降 Δp 的比较. 药剂在实际运行工况水质中的抑、阻垢效果, 必然反映在传热器进、出口水温差 $\Delta\theta$ 与管压降 Δp 上. 在工况条件: $c(\text{CaCO}_3, \text{initial}) = 205.2\text{ mg/L}$, 总溶解固体 = 400 mg/L, 总碱度 330 mg/L, $\text{pH} = 7.9$, 循环冷却水进口处水温 $\theta = 27\text{ }^{\circ}\text{C}$, 压力 $p = 0.90\text{ MPa}$, 流速 = 1.1 m/s, 加药运行 40 d, 结果如表 2 所示.

表 2 壳聚糖与阴离子型阻垢剂工况运行阻垢效果的比较

Tah 2 Comparison of operating effectiveness between chitosan and anionic scale inhibitors

试剂名称	CH	PAA	HEDP	$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$
$\Delta\theta/\text{ }^{\circ}\text{C}$	4.5	4.3	3.5	2.5
Δp	0.060	0.068	0.085	0.110

$\Delta\theta$ 越大, Δp 越小, 表示药剂阻、抑垢效果越好. 由表 2 可见, 亦以壳聚糖为优.

2.2 壳聚糖结构与阻垢性能的内在联系

壳聚糖的阻垢能力与结构有密切关系, 因此有必要对甲壳素和壳聚糖的结构进行比较, 它们的主要结构单元如图 4 所示.

事实上, 壳聚糖未脱乙酰的部分仍保留了图 4b 甲壳素结构单元的特征. 脱乙酰度就是这两部分结构单元之间平衡程度的表征. 它们之间的差异首先体现在溶解度方面, 甲壳素无论在酸性还是碱性条件下都不溶于水, 而壳聚糖在 $\text{DD} \leq 35\%$ 时有大量未脱乙酰的部分呈絮状难溶状, 在

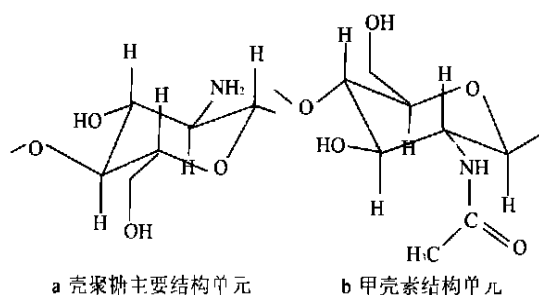


图 4 甲壳素和壳聚糖的主要结构单元对比

Fig. 4 Comparison of primary structural cells between CH and chitin

DD=50% 时其溶解性才进入最佳状态。因此, DD=30%~50% 范围, 主要是 DD 引起的溶解度差异影响到 CH 阻垢率。而 DD>50% 之后, 溶解度差异很小, 促使 CH 阻垢率上升, 主要是由于 CH 上脱乙酰部分的氨基较未脱乙酰部分的酰胺基更容易吸引稀酸中 H^+ 而拥有更强正电性的缘故。

2.3 阻垢理论模式的探讨

由于实际阻垢过程的复杂性, 至今尚未有完整的统一理论, 亦未能获得全面、严谨的实验数据支持, 可以说顶多仅能称为假说。归纳已有的研究以如下观点为主^[6~10], 其认为阻垢剂的阻垢机理可能主要由下列原因所致:

- (1) 可以增加离子强度: 增加碳酸钙的溶解度, 从而达到阻垢目的;
- (2) 螯合作用: 阻垢剂在水中可产生带负电的离子, 并与钙离子形成络合物, 降低溶液的过饱和度, 从而达到阻垢目的;
- (3) 表面吸附作用: 吸附在晶种上抑制结晶生长, 从而达到阻垢目的;
- (4) 分散作用: 阻垢剂是带负电的离子, 能吸附微晶, 使微晶分散;
- (5) 畸变作用: 阻垢剂吸附于晶格上, 使晶格生长受到干扰而歪曲, 垢层松软, 易脱落。

同济大学朱志良等认为, 以 (3)、(5) 为主, 且 (5) 显然以 (3) 发生为前提。其支持依据为碳酸钙晶种对水溶液中的阻垢剂 PBTCA (2-膦酸基-1, 2, 4-三羧基丁烷) 及 AA-MA (丙烯酸-马来酸共聚物) 的吸附符合或接近 Langmuir 等温吸附特征。

然而, 大量研究表明^[11,12], 一般固态吸附剂 (包括碳酸钙、硫酸钙) 在水中 ($pH \approx 7$) 时, 表面上大多带有负电荷, 因而较易吸附阳离

子型表面活性剂, 不易吸附阴离子表面活性剂。如图 5 所示^[13]。

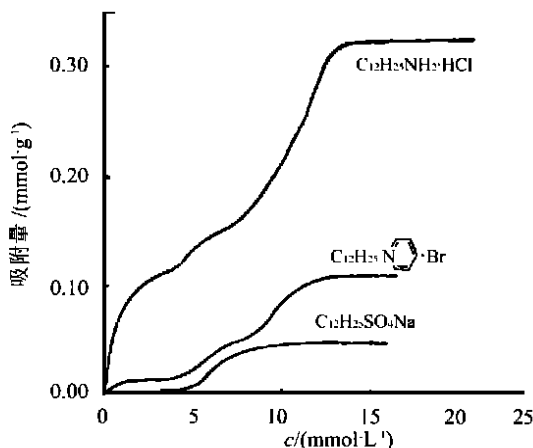
图 5 表面活性剂在 Al_2O_3 上的吸附

Fig. 5 Adsorption of various surfactants on the surface of Al_2O_3

显然, 阻垢剂亦属表面活性剂范畴, 其结论当亦适用于阴、阳离子型阻垢剂。

Tamamushi, Ginn 的研究还表明, 离子表面活性剂在氧化铝、二氧化钛、钛铁矿等众多固态表面的吸附与溶液 pH 值有关。固态吸附剂表面的电性多具有二重性, 高 pH 值时其带负电荷而易吸附阳离子表面活性剂; 低 pH 值时其带正电荷而易吸附阴离子表面活性剂 (由吸附剂质点的电泳实验可得到证实)。如图 6 所示^[13]。

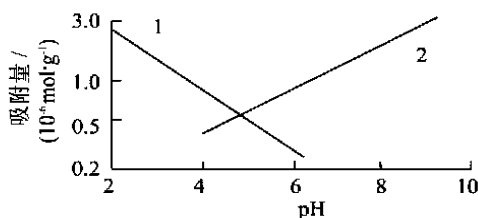


图 6 表面活性剂在钛铁矿表面吸附与 pH 的关系

Fig. 6 The dependence of adsorption of surfactants in the surface of ilmenites on pH

1 $C_{12}H_{25}SO_3Na$; 2 $C_{12}H_{25}NH_2 \cdot HCl$

一般循环冷却水系统在中性或碱性情况下运行, 按表面吸附的观点, 显然壳聚糖比一般阴离子阻垢剂更有利, 即凭上述机理 (3) 与 (5) 对抑垢发挥更强作用。

从析晶角度考虑, 垢晶坯往往是由管壁粗糙表面提供核址而形成的。壳聚糖比阴离子阻垢剂更易吸附在传热金属管壁, 对晶核址起到一定的封闭作用, 使垢晶难以生成。

当然, 分散能力壳聚糖弱于聚阴离子型阻垢

剂, 但其减弱因吸附的强化而得以充分补偿。

可见, 壳聚糖与阴离子阻垢剂能发挥阻垢作用, 尤其是发挥远小于化合比的低限量抑垢作用, 均应首先归功于对垢晶表面的吸附。当然, 二者吸附原理不同: 阴离子阻垢剂是以化学吸附(对垢晶面钙离子螯合或以氢键形式与垢晶面氧原子结合而形成); 而壳聚糖以静电吸附为主。

因此, 由于异电相吸的特性, 带正电的壳聚糖牢牢吸附在负电性垢晶表面, 使之畸变, 并以长链缠绕垢晶, 阻隔其聚集、长大。这可从加入壳聚糖后析出的垢晶较空白对照试样细小且少, 形貌亦松散得多的现象得到佐证。详细机理有待进一步深入研究。

3 结 论

(1) 壳聚糖优良的阻垢性能取决于其独一无二的聚阳离子结构, 其抗垢作用明显胜于常用阴离子阻垢剂。

(2) 脱乙酰化作用增强了分子链上 NH_4^+ 的比例, 从而加强了分子的正电性, 使壳聚糖阻垢能力得到提高。

(3) 温度对壳聚糖的阻垢能力影响明显, 应该注意到在 $\theta < 80^\circ\text{C}$ 时壳聚糖能正常发挥阻垢作用, 而高于该温度则因为壳聚糖被加速水解而使阻垢率急剧下降。

(4) 正电性的壳聚糖在中性至碱性工况时易吸附在负电性的垢晶表面, 使垢晶发生畸变, 并以分子长链阻止垢晶聚集与成长。

(5) 壳聚糖与阴离子阻垢剂的抑垢作用均源于对垢晶表面的吸附, 但二者吸附方式不同: 阴离子阻垢剂是以化学吸附(对垢晶面钙离子螯合或以氢键形式与垢晶面氧原子结合而形成); 而壳聚糖以静电吸附为主。

(6) 壳聚糖以聚阳离子特性发挥阻垢作用的

发现, 是对传统的阴离子吸附阻垢的单一模式的补充, 亦为促进循环冷却水系统阻垢技术发展提出了新的思路。

参考文献:

- [1] HUANG N. Headway of study on copolymer of reagent of inhibiting and dispersing scale[J]. Chemical Engineering of Petroleum and Natural Gas, 1999, 28(2): 133—135.
- [2] ANJAK Z, MASLER W F. Treatment of aqueous medium with copolymers containing acrylamidoal-kane sulfonic acid [J]. EP271, 035.
- [3] 周本省. 循环冷却水系统中控制水垢的化学方法[J]. 化工机械, 1999, 26(3): 179—182.
- [4] 中石化总公司生产部石油化工冷却水处理技术编写组. 石油化工冷却水处理技术[M]. 北京: 出版社, 1989.
- [5] 沈炫东, 赵邦蓉. 聚马来酸阻垢性能的研究[J]. 北京化工大学学报, 1999, 26(3): 64—66.
- [6] 朱志良, 张冰如, 苏耀东, 等. PBICA 及马—丙共聚物对碳酸钙垢阻垢机理的动力学研究[J]. 工业水处理, 2000, 20(2): 20—23.
- [7] 郑邦乾, 朱邦清. 顺丁烯二酐共聚物的阻垢作用[J]. 工业水处理, 1987, 7(3): 29—34.
- [8] 汪祖膜, 蔡兰坤. 有机磷酸羧酸型水质稳定剂的研究[J]. 华东化工学院学报, 1989, 15(5): 605—613.
- [9] 黄伯芬, 王刚. ZG—93 丙烯酸共聚物阻垢分散剂的研制及阻垢机理探讨[J]. 化学世界, 1996(2): 88.
- [10] 闵乃本. 晶体生长的物理基础[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1980.
- [11] 赵国玺. 表面活性剂物理化学[M]. 北京: 北京大学出版社, 1991.
- [12] 王京, 陆婉珍. 不同阻垢剂对方解石和磷酸钙表面电位的影响[J]. 岩矿测试, 1998, 17(4): 241—248.
- [13] TAMAMUSHI B. Colloidal surfactants[M]. New York: Acad Press, 1963.

A New Type of Polycationic Scale Chitosan Inhibitor

KUANG Ju chi¹, LU En xi², ZHONG Li²

(1. Department of Chemistry, Foshan University, Guangdong Foshan 528000, China;

2. South China University of Technology, Chemical Engineering Research Institute, Guangzhou 510640, China)

Abstract: This paper investigated the effects of different factors on the scale inhibition ratio of chitosan. It is indicated that the chitosan has excellent scale inhibition ability over common anionic scale inhibitor owing to its unique characteristics of polycation structure. The significance of this research lies on that it quests for a new polycation scale inhibition pattern, different wholly from the traditional theory based on the anion scale inhibition mode.

Keywords: chitosan; scale inhibitor; polycation