制药循环水用无磷阻垢剂的阻硫酸钙垢性能研究

王虎传1,2，彭成军1, 吴淑敏1，王丹可1，李传润1\*

（1.安徽中医药大学 药学院， 安徽 合肥 230012; 2. 安徽大学 化学化工学院， 安徽 合肥 230601）

摘要：本文利用马来酸酐（MA）改性聚丙二醇（PPG）后得到的单体PPGAZMA，再与丙烯酸（AA）、丙烯酰胺（AM）通过水相自由基聚合得到无磷阻垢剂AA-AM-PPGAZMA。将合成的无磷阻垢剂进行静态阻硫酸钙实验，结果表明当m（AA）：m（PPGAZMA）：m（AM）=4:3:1时制得的无磷阻垢剂，阻硫酸钙垢效果最佳，阻垢剂AA-AM-PPGAZMA投加量3mg/L时阻硫酸钙垢效率达到98%，此外还考察了引发剂用量和离子浓度对阻垢剂阻垢效果的影响，引发剂用量为6%时效果最佳；当钙离子和硫酸根离子浓度达到8000mg/L、12000mg/L时，阻硫酸钙垢效率仍然能够达到80%以上。通过扫描电镜观察发现，加入阻垢剂AA-AM-PPGAZMA后硫酸钙垢变得疏松不规整，AA-AM-PPGAZMA阻硫酸钙垢性能优于市售的含磷阻垢剂PBTC和PAPEMP，AA-AM-PPGAZMA加入量为3mg/L时，阻垢率已经达到98%，而PBTC和PAPEMP都未达到85%，AA-AM-PPGAZMA是一种具有工业应用前景的新型阻垢剂。

关键词：阻垢剂； 循环冷却水；硫酸钙垢

中图分类号：TQ420 文献标识码：A

**Performance of CaSO4 Scale for Phosphorus-Free Scale Inhibitor for Pharmaceutical Cooling Water System**

WANG Hu-chuan 1,2, PENG Cheng-jun 1, WU Shu-min 1, WANG Dan-ke 1, LI Chuan-run 1\*

(1. *School of Pharmacy, Anhui University of Chinese Medicine, Hefei 230012, Anhui, China;* 2. *School of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University, Hefei 230601, Anhui, China*)

**Abstract:** In this paper, inhibitor PPGAZMA obtained by the modification of PPG with maleic anhydride (MA) was obtained by the free radical polymerization of acrylic acid (AA) and acrylamide (AM) to obtain the phosphorus-free scale inhibitor AA-AM-PPGAZMA. The synthesized phosphorus-free scale inhibitor was subjected to static calcium sulphate test. Can be m(AA):m(PPGAZMA):m(AM) = 4: 3: 1, the effect of calcium sulfate scale effect of the best, at 3 mg/L resistance to calcium sulfate scale effect of 98%, also investigated the amount of initiator on the scale inhibitor. The effect of different ion concentration on scale inhibitor was investigated. Calcium sulphate scale was test by scanning electron microscopy (SEM). The scale inhibitor AA-AM-PPGAZMA significantly changed the morphology of calcium sulfate scale. AA-AM-PPGAZMA is a new type of scale inhibitor with industrial application prospect.

**Key words:** inhibitor; cooling water systems; calcium sulphate scale

**Foundation items:** Natural Science Foundation of China (21276247); Anhui University of Chinese Medicine scientific research fund project (2016zr006)

**基金项目：**国家自然科学基金(21276247)；安徽中医药大学自然科学基金(2016zr006)

**作者简介：**王虎传（1986—），男，讲师，博士研究生。

**联系人：**李传润，副教授，电话：13505603930，E-mail: [chuanrunli@qq.com](mailto:chuanrunli@qq.com)。

制药工业中对于一些放热反应，为了给合成反应釜等反应器维持一定温度，一般使用冷却水系统进行降温，为了节约冷却水，采用循环使用的方法，但循环冷却水在反复使用后容易产生无机钙垢，例如：碳酸钙、硫酸钙、硫酸钡等[1-3]。这些钙垢形成于管道内部表面，将会大大降低循环冷却水的冷却效率，给工业生产带来极大的不利[4-6]。为了减少这些无机钙垢，工业中经常会在循环水系统中加入阻垢剂，阻止无机钙垢的形成，例如：聚磷酸盐和有机膦酸盐乙二胺四亚甲基膦酸(EDTMP)、氨基三亚甲基膦酸(ATMP)、羟基亚乙基二膦酸(HEDP)等，但是这些化合物都含磷，不利于环境，已渐渐被市场限制使用，随着国家对含磷药剂的使用限制，现在市场上开始出现无磷水处理剂，例如：聚丙烯酸（PAA）、聚环氧琥珀酸（PESA）等，但此类水处理剂在使用中容易生成难溶于水的聚合物钙凝胶，且阻垢效果不理想[7-12]。

本文选用PPG进行改性，使用MA引入双键，再与AA、MA进行水相自由基聚合，得到的无磷阻垢剂含有大量的羧基，绿色环保、“一锅煮”反应具有良好的原子经济性，产物具有优异的阻硫酸钙垢性能，为探索新型绿色水处理剂提供一条合理可行的技术路线。

1 实验部分

1.1仪器与试剂

KYKY-EM3200扫描电镜（北京KYKY公司）。

PPGAZMA参考文献[13]方法合成，丙烯酸（AA）、丙烯酰胺（AM）（AR，南京中东试剂公司），2-磷酸基丁烷-1,2,4-三羧酸（PBTC）、多氨基多醚基亚甲基膦酸（PAPEMP）（江苏江海化工有限公司）。

1.2 阻垢剂的制备

在四颈烧瓶中放入70mL去离子水和2.1g的PPGAZMA氮气保护下加热到45℃，分别使用滴液漏斗将单体溶液（溶解在25mL去离子水的8.0g AA和6.0g AM）以及引发剂（0.96g过硫酸铵溶解在20mL去离子水）缓慢滴加至反应瓶中。1.5h滴加完成后，提高水浴温度到85℃维持2h。反应结束后得到酒红色液体AA-AM-PPGAZMA，固含量为25.6%，反应如下所示：



1.3. 阻硫酸钙性能测试

按照参考文献[14]进行性能测试。将硫酸钠配成7100 mg/L SO42-的水溶液，在搅拌状态下分别加入不同浓度的阻垢剂，再分别加入CaCl2 水溶液，使比色管中溶液Ca2+质量浓度为6800 mg/L (以CaCO3计，下同)，用盐酸或氢氧化钠调节pH为指定值，最后将配制好的比色管放入温度为80 ℃的水浴锅中恒温静置6.0 h。同时，在同样条件下做空白实验。自然冷却后过滤，取滤液25mL，用EDTA标准溶液测定Ca2+ 浓度，用η表示阻垢率，则其计算公式如下：



式中：

S2——加阻垢剂的试液中Ca2+质量浓度，g/L；

S1——未加阻垢剂的试液中Ca2+质量浓度，g/L。

2 结果与讨论

2.1聚合条件对阻垢性能的影响

2.1.1质量配比对阻硫酸钙性能的影响

采用控制变量法，固定反应温度为85℃，反应时间为2.0 h，引发剂用量为单体总质量的6%，滴加时间1.5 h，考察了单体不同质量配比对AA-AM-PPGAZMA的CaSO4阻垢性能的影响，结果见图1。



图1不同质量配比对阻硫酸钙性能的影响

Fig. 1 Comparison of CaSO4 inhibition between different molar ratio inhibitors

由图1可知，在m（AA）：m（PPGAZMA）：m（AM）=4:3:1时，阻硫酸钙垢效果最佳，在0.5mg/L的时候，阻硫酸钙垢率达到88.67%，在3mg/L的用量基本上到达最大值98%，后面增加阻垢剂的用量，阻垢效率没有增加，达到“阈值效应”，与文献报道一致[14]。其中效果最差的是1:3:1，因为阻垢剂中的有效官能团是羧基，1:3:1中的AA最少，导致合成的阻垢剂里的羧基最少，进而导致其阻硫酸钙垢效果最差。而合成中又不能一味的增加羧基的数量，例如7:3:1，虽然AA的用量最大，但是羧基过多可能会导致类似于PAA的钙凝胶效应，反而不利于阻垢剂的使用效果。

2. 1. 2引发剂用量对阻硫酸钙性能的影响

采用控制变量法，其他反应条件与2.1.1等同，选用m（AA）：m（PPGAZMA）：m（AM）=4:3:1这一组，考察了不同引发剂用量(3%~9%)对阻垢剂AA-AM-PPGAZMA的CaSO4阻垢性能的影响，测试结果见图2。



图2引发剂用量对阻硫酸钙性能的影响

Fig. 2 Comparison of CaSO4 inhibition between different initiator inhibitors

由图2可知，引发剂用量对合成的阻垢剂阻硫酸钙垢效果有很大的影响，当引发剂用量为3%和9%时，阻垢效果较差，可能的原因是阻垢剂具有较好的阻垢效率需要一定的分子量，引发剂过少或者过多时，得不到最适宜阻垢的分子量，因此，合成时需要考虑合适的引发剂用量，另外测试阻垢效率时依然存在着“阈值效应”，随着阻垢剂用量的不断增加，阻垢效率没有明显上升，在阻垢剂的使用过程中要充分考虑，对于阻垢剂AA-AM-PPGAZMA的合成选用引发剂用量为9%效果最佳。

2.2阻垢性能测试与钙垢表征

2.2.1不同循环水水质浓度对阻硫酸钙性能的影响

由于循环水水质的不同对阻垢剂的性能有较大影响，尤其是中国北方地区，地下水中离子成分浓度较高，硬度较大，选用m（AA）：m（PPGAZMA）：m（AM）=4:3:1这一组，引发剂用量为6%，考察不同钙离子和硫酸根离子对阻垢剂的性能影响，测试条件按照文献[14]中的标准配制，改变钙离子或者硫酸根离子的浓度，实验结果见图3、4。



图3不同钙离子浓度对阻硫酸钙阻垢性能影响

Fig. 3 AA-AM-PPGAZMA inhibition at 3ppm dosage as a function of solution Ca2+ concentration



图4硫酸根离子浓度对阻硫酸钙性能影响

Fig. 4 AA-AM-PPGAZMA inhibition at 3ppm dosage as a function of solution SO42- concentration

由图3、4可知，当钙离子的浓度达到8000mg/L时，AA-AM-PPGAZMA的用量为3mg/L时，阻硫酸钙垢效率仍然能够达到85%以上，硫酸根离子达到12000mg/L时，AA-AM-PPGAZMA的用量为3mg/L时，阻硫酸钙垢效率仍然能够接近80%。由此得出AA-AM-PPGAZMA可以适应高硬度的循环冷却水。

## 2.2.2 硫酸钙垢表征

为了推断阻垢剂的阻垢机理，作者将阻垢实验中得到的硫酸钙垢烘干，进行SEM测试，见图5。图5中a是空白组的硫酸钙晶体，阻垢实验中未加入阻垢剂AA-AM-PPGAZMA，得到的硫酸钙晶体呈直立的长方体柱状且表面光滑，晶体形貌完整，而图5b、c、d分别为加入1、3、4 mg/L阻垢剂AA-AM-PPGAZMA得到的硫酸钙晶体。由图5b可以看到，硫酸钙晶体表面开始出现凹槽和孔点，当加入3 mg/L时（图5c）可以很清晰地看到，硫酸钙晶体表面变得粗糙不平，孔洞和凹槽变得更加明显，加入4 mg/L时（图5d）可以看出，晶体形貌已经变得疏松和不规整，完全疏松开，硫酸钙晶体已经遭到明显破坏。原因可能是AA-AM-PPGAZMA在硫酸钙晶胚的表面附着，使硫酸钙晶体形成过程受阻，难以形成规整的硫酸钙晶体。AA-AM-PPGAZMA的加入使硫酸钙晶体遭到破坏，无法形成稳定的硫酸钙沉淀，难以附着在管道内壁，即使有少量的硫酸钙沉淀形成，疏松的结构使得极易被循环冷却水水流冲走，实际使用阻垢剂AA-AM-PPGAZMA，可以选择投加量为4 mg/L，在该投加量下硫酸钙垢已经完全变得疏松。

C:\Users\Administrator\Desktop\图片1.tif

图5无阻垢剂(a)和添加1、3、4 mg/L AA-AM-PPGAZMA (b、c、d)硫酸钙晶体(SEM)形貌分析

Fig. 5 SEM photographs for the CaSO4 (a) and with the presence of AA-AM-PPGAZMA (b、c、d) 1 mg/L 、3 mg/L、4 mg/L

## 2.2.3 与市售阻垢剂性能比较

为了进一步考察AA-AM-PPGAZMA的阻硫酸钙性能，将其与市售的阻垢剂PBTC、PAPEMP进行阻硫酸钙性能比较，结果见图6。可以看出，不同的阻垢剂具有不同的“阈值”，阻垢率随着加入剂量的增加而增加，加入剂量到一定值时，阻垢率基本没有变化。当AA-AM-PPGAZMA的加入量为3 mg/L时，阻垢率已经接近98%，而PBTC和PAPEMP都未达到85%，即使加入量都为6 mg/时，PBTC和PAPEMP的效果仍然没有AA-AM-PPGAZMA的阻垢效率高，而且PBTC和PAPEMP都属于含磷阻垢剂，将会被逐渐限用。



图6 AA-AM-PPGAZMA与市售水处理剂阻硫酸钙性能比较

Fig. 6 CaSO4 inhibition of AA-AM-PPGAZMA、PBTC、and PAPEMP

3 结论

利用改性PPG与AA和AM聚合，得到无磷阻垢剂AA-AM-PPGAZMA，通过阻垢性能测试可知，m（AA）：m（PPGAZMA）：m（AM）=4:3:1时得到的阻垢剂，阻硫酸钙垢效果最佳，在3 mg/L时阻硫酸钙垢效率达到98%，同时考察了引发剂用量、不同离子浓度（钙离子和硫酸根离子）对阻垢剂的阻垢效果，引发剂用量为6%时效果最佳；当钙离子和硫酸根离子浓度达到8000mg/L、12000mg/L时，阻硫酸钙垢效率仍然能够达到80%以上。通过扫描电镜观察发现，阻垢剂AA-AM-PPGAZMA显著改变硫酸钙垢的形貌，加入阻垢剂AA-AM-PPGAZMA得到的硫酸钙垢变得疏松不规整，易于被水流冲走，AA-AM-PPGAZMA阻硫酸钙垢性能优于市售的含磷阻垢剂PBTC和PAPEMP，基于PPG改性的无磷水处理剂鲜见报道，通过实验可知AA-AM-PPGAZMA是一种具有工业应用前景的无磷水处理剂。

**参考文献：**

[1] Qiang Xihuai(强西怀)，Sheng Zuhan(盛祖涵)，Zhang Hui(张辉). Study of the scale performance of modified collagen [J] . Technology of Water Treatment (水处理技术), 2012, 38(10)：31-33.

[2] Gu X X, Qiu F X, Zhou X, *et al*. Preparation and application of polymers as inhibitors for calcium carbonate and calcium phosphate Scales [J] . Int J Polym Mater Polym Biomater, 2013, 62:323-329.

[3] Zarga Y, Boubaker H B, Ghaffour N, *et al*. Study of calcium carbonate and sulfate co-precipitation [J] . Chem Eng Sci, 2013, 96: 33-41.

[4] Ketsetzi A, Stathoulopoulou A, Demadis K D. Being "Green" in chemical water treatment technologies: Issues, Challenges and Developments [J] . Desalination, 2008, 223:487-493.

[5] Liu G Q, Xue M W, Liu Q P, *et al*. Acrylic acid-allylpolyethoxy carboxylate copolymer as a environmentally friendly scale inhibitor (part II) [J] . Clean Techn Environ Policy, 2017, 19:917-924.

[6] Wang H C, Zhou Y M, Yao Q Z, *et al*. Synthesis of fluorescent-tagged scale inhibitor and evaluation of its calcium carbonate precipitation performance [J] . Desalination, 2014, 340 :1-10.

[7] Zhang Wenyi(张文艺), Chen Ping(陈萍), Li Wenyu(李文昱), 等. Systhesis of phosphono scale inhibitor (PMAAAP) and its scale inhibition mechanism [J] . Fine Chemicals (精细化工), 2015, 32(7):778-783.

[8] Wu Z, Zhou Y M, Yao Q Z, *et al*. Synthesis of glutamic-modified polyether copolymer as a novel non-phosphorous inhibitor for carbonate scales in cooling water systems [J] . Desalin Water Treat, 2016, 57(41):19206-19215.

[9] Zhi Xin(支新), Shen Zhenling(申振玲), Chai Yun(柴云), 等. Research progress of polyaspartate inhibitor and its application [J]. Chemical Research (化学研究), 2016, 27(4):514-517.

[10] Menzri R, Ghizellaoui S, Tlili M. Calcium carbonate inhibition by green inhibitors: thiamine and pyridoxine [J] . Desalination, 2017, 404:147-154.

[11] Zhang P, Shen D, Ruan G D, *et al*. Phosphino-polycarboxylic acid modified inhibitor nanomaterial for oilfield scale control: Synthesis, characterization and migration [J] . J Ind Eng Chem, 2017, 45: 366-374.

[12] Deng Wen(邓文), Li Meijuan(李美娟), Chen Ping(陈萍), 等. Pilot synthesis, compound and field application of 1-hydroxyethy-lidene-1, 1-diphosphonic acid (HEDP) [J]. Fine Chemicals (精细化工), 2016, 33(6):680-685.

[13] Liu Y H, Zhou Y M, Yao Q Z, *et al*. Evaluating the performance of PEG-based scale inhibition and dispersion agent in cooling water systems [J] . Desalin Water Treat, 2015, 56:1309-1320.

[14] Cao K, Zhou Y M, Liu G Q, *et al*. Preparation and properties of a polyether-based polycarboxylate as an antiscalant for gypsum [J] . J Appl Polym Sci, 2014, 131(8):631-644.