环保型阻垢剂PESA的相关研究

陈磊,孔秀琴,周昌琴,高萌

(兰州理工大学 石油化工学院,甘肃 兰州 730050)

摘 要: 采用水浴加热80 ℃制备PESA-Ca^{2+}螯合物,使用拉曼红外光谱仪分析PESA-Ca^{2+}螯合物和PESA的红外光谱图,确定制备的螯合产物;用草酸钠作指示剂,在不断摇动下用500 mg/L的标准钙溶液滴定测定PESA-Ca^{2+}螯合物的螯合值,结果表明,PESA对水溶液中钙离子的螯合值为135 mg(Ca^{2+})/g PESA,从而推出PESA对水溶液中钙离子的螯合配位比为3.622∶1,即每一个PESA分子将与3.622个钙离子发生配位作用;对PESA-Ca^{2+}螯合物的可生物降解性进行研究,结果表明10 d的生物降解率为12.8%,大于10%,但28 d的生物降解率仅为21.062 5%,说明其为可生物降解物质,但并不是易生物降解物质。

关键词: PESA-Ca^{2+}螯合物;螯合值测定;可生物降解性

中图分类号: TQ 9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1671-3206(2016)10-1824-04

DOI:10.16581/j.cnki.issn1671-3206.20160705.044

Related study on environmental protection type scale inhibitor PESA

CHEN Lei, KONG Xiu-qin, ZHOU Chang-qin, GAO Meng

(College of Petrochemistry Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: Prepared PESA-Ca^{2+} chelates with the water bathing 80 ℃, analysis PESA-Ca^{2+} chelate and PESA infrared spectrum to determine chelation product prepared by Raman infrared spectroscopy; Measured the chelation value of PESA-Ca^{2+} by using the 500 mg/L of standard calcium solution titration with sodium oxalate as an indicator. The results shows that calcium ions in aqueous solution PESA chelation is 135 mg (Ca^{2+}) /g PESA, and launch PESA chelating ligand in aqueous solution of calcium ratio of 3.622∶1, that is, each molecule will be 3.622 PESA calcium in coordination role; study on biodegradability of PESA-Ca^{2+}, it 10 d biodegradation rate is 12.8%, greater than 10%, but the 28 d biodegradation rate is 21.062 5%. It explained that PESA-Ca^{2+} is of biodegradable, but not easily biodegradable.

Key words: PESA-Ca^{2+} chelate; measuring chelated; biodegradability

聚环氧琥珀酸[1](PESA)是目前国际公认的绿色阻垢剂和更新换代产品,具有无磷、非氮、可生物降解性好、阻垢性能优异的特点,可解决高碱高固水质的阻垢问题,适用于高浓缩倍数和零排污处理,可用作锅炉水处理、冷却水处理、废水处理等的阻垢剂。现阶段,对PESA阻垢剂的研究已有相关报道。何滢霞等[2]以马来酸酐为原料,分两步合成了绿色环保阻垢剂聚环氧琥珀酸,并对其阻垢性能进行探讨。李晓梅等[3-4]通过红外光谱和扫描电镜分析手段研究了加入不同浓度PESA碳酸钙垢晶型,对绿色阻垢剂聚环氧琥珀酸的阻垢机理进行了研究。杜剑强等[5-7]研究了聚环氧琥珀酸的合成及其阻垢缓蚀性能,张克峰等[8-9]对PESA的协同效应进行了相关研究报道。

近几年关于PESA在生物处理高钙废水中的研究报道较多,赵凯等[10-12]通过在活性污泥法处理高硬度废水的实验过程中加入绿色安全型阻垢剂聚环氧琥珀酸,研究活性污泥系统的沉降性能、COD去除率、Ca^{2+}保留率、生物相变化规律以及污泥减量化效果。孙林等[13]研究了阻垢剂聚环氧琥珀酸钠对实验室自配高钙、高氯废水中Ca^{2+}的阻垢性能。但对聚环氧琥珀酸与Ca^{2+}生成的螯合物的研究,相关报道较少。北京化工大学的许艳红[14-15]采用HCl-HNO_3消解法测定了聚环氧琥珀酸螯合物中的

收稿日期: 2016-03-03 **修改稿日期:** 2016-03-28

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51268034)

作者简介: 陈磊(1989-),男,河南信阳人,硕士研究生,师从孔秀琴教授,主要从事水处理技术研究。电话:18793119973,E-mail:930132674@qq.com

通讯联系人: 孔秀琴(1967-),女,教授,兰州理工大学硕士研究生导师,主要从事污水生化处理工艺的优化、活性污泥异常现象等方面的研究。E-mail:xqkong2@126.com

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

钙含量,研究了环氧琥珀酸螯合溶解性能。本实验主要对聚环氧琥珀酸与钙离子的螯合物进行了研究。首先通过加热回流制备了 PESA-Ca^{2+} 螯合物溶液,蒸发结晶得到 PESA-Ca^{2+} 螯合物,进行红外光谱鉴定; 利用指示滴定,测定 PESA-Ca^{2+} 螯合物的螯合值; 探究了 PESA-Ca^{2+} 螯合物的生物降解性,并对降解后的钙离子去向进行初步探究。

1　实验部分

1.1　材料与仪器

聚环氧琥珀酸钠(PESA) ,工业级,含量≥90%; 无水碳酸钙、无水氯化钙、草酸钠、氢氧化钠、盐酸均为分析纯; PESA-Ca^{2+} 螯合物溶液,自制; 活性污泥为兰州市安宁污水厂曝气池的活性污泥; 实验用水为 3 次蒸馏水。

DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器; FT-Raman Module 拉曼红外光谱仪; 玻璃仪器: 洗液浸泡 30 min,自来水冲洗,然后浸泡 60 min,再用蒸馏水冲洗,105 ℃ 烘干,确保不接触任何有机物或有毒物。

1.2　PESA-Ca^{2+} 螯合物的制备

1.2.1　实验原理　PESA 中的部分活性基团对成垢阳离子具有很强的螯合作用,可以与碳酸钙溶液中的游离钙离子生成 PESA-Ca^{2+} 螯合物,并且 PESA 在较高水温 80 ℃时依旧可以稳定存在,而碳酸钙在 80 ℃水中,水温较高,更容易释放钙离子,更利于反应的发生进行。

1.2.2　实验方法　取 12.8 g PESA 固体,溶于 200 mL去离子水,倒入三口烧瓶中,在搅动条件下水浴加热回流,温度计测定加热温度到达 80 ℃时,加入足量的碳酸钙,反应 30 min,将反应后的滤液在定性滤纸上趁热过滤,将滤液移入 1 000 mL 容量瓶中定容。即得到 12.8 g/L 的 PESA-Ca^{2+} 螯合物溶液。取 PESA-Ca^{2+} 螯合物溶液 200 mL,置于 80 ℃的烘箱中缓慢蒸发结晶,结晶得的固体与 PESA 固体进行红外光谱测定,对比波峰。

1.3　PESA-Ca^{2+} 螯合物螯合值的测定

1.3.1　实验原理　PESA 中的部分活性基团对成垢阳离子具有很强的螯合作用,PESA、钙离子、草酸根在水溶液中同时存在时,PESA 首先与钙离子发生螯合作用生成 PESA-Ca^{2+} 螯合物,当螯合作用结束后,钙离子与草酸根反应生成乳白色沉淀。根据该原理设计以下实验。

1.3.2　实验方法　取不同体积 1.6 g/L 的 PESA 溶液于试管中,滴加几滴 0.05 mol/L 草酸钠作指示剂,在不断摇动下用 500 mg/L 的标准钙溶液滴定,当溶液中有白色沉淀生成时即为滴定终点,记录滴定所消耗的标准钙溶液体积。标准钙溶液的浓度采用 0.01 mol/L 的 EDTA 进行标定。重复多次滴定,计算平均值。

1.4　PESA-Ca^{2+} 螯合物的生物降解性研究

试验装置同文献[16]。取活性污泥 200 mL,12.8 g/L的 PESA-Ca^{2+} 螯合物 70 mL,280 mL 蒸馏水作为实验组; 取活性污泥 200 mL,350 mL 蒸馏水作为对照组。28 d 降解完成后,将上清液进行过滤,将上清液定容到 1 000 mL 的容量瓶中,测定实验组与对照组上清液钙离子的总质量。

2　结果与讨论

2.1　PESA-Ca^{2+} 螯合物的制备

根据 1.2.2 节实验方案制备 PESA-Ca^{2+} 晶体,取少量 PESA-Ca^{2+} 晶体与 PESA 固体,采用溴化钾制片,进行红外测定,图谱见图 1、图 2。

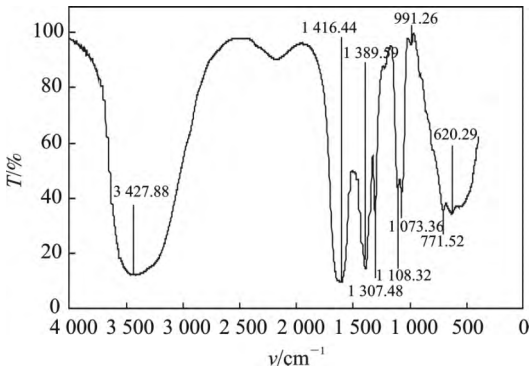

图 1　PESA-Ca^{2+} 的红外吸收谱图

Fig. 1　Infrared absorption spectra of PESA-Ca^{2+}

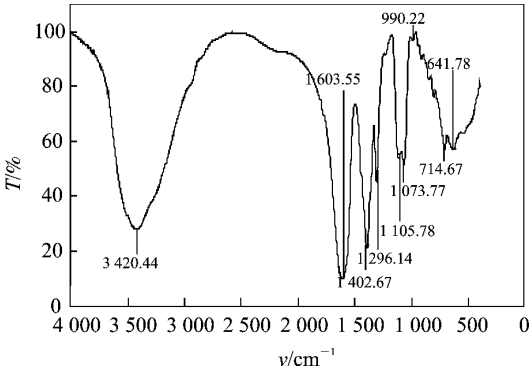

图 2　PESA 的红外吸收谱图

Fig. 2　Infrared absorption spectra of PESA

由图 2 PESA 红外吸收光谱可知,在 1 603.55 cm^{-1}处出现明显的特征峰,在羧酸盐的特征峰范围(1 610 ~ 1 550 cm^{-1}) 内,但图 1 中的羧基特征峰发生了明显的偏移,在 1 416.44 cm^{-1}处才出现明显的特征峰,说明 PESA 中的羧基与钙离子发生了螯合配位反应,导致了羧基特征峰的偏移。证明了 PESA-Ca^{2+} 螯合物的生成[15]。

2.2　PESA-Ca^{2+} 螯合物螯合值的测定

采用 1.3.2 节实验方法进行滴定,将滴定的数值进行处理,数据记录见表 1。

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

表1 PESA-Ca^{2+}螯合物螯合值的测定

Table 1 The determination of PESA-Ca^{2+} chelate value

PESA 体积/mL	$CaCl_2$体积/mL
5	2.95
6	3.63
7	4.15
8	5.1
9	5.4
10	6
11	6.55
12	6.8
13	7.4
14	7.9
15	8.55

表中$CaCl_2$体积为3次滴定消耗$CaCl_2$体积的平均值。实验中PESA的质量浓度为1.6 g/L,钙离子的质量浓度为500 mg/L,使用的PESA的相对分子质量为1 074 g/mol,根据$m_{PESA}=C_{PESA}\times V_{PESA}$,$n_{PESA}=m_{PESA}/M_{PESA}$,$m_{Ca^{2+}}=C_{Ca^{2+}}\times V_{Ca^{2+}}$,$n_{Ca^{2+}}=m_{Ca^{2+}}/M_{Ca^{2+}}$,计算PESA的质量、PESA摩尔量,消耗$Ca^{2+}$的质量、$Ca^{2+}$摩尔量。将计算处理后的数据进行拟合,以PESA的质量为横坐标,钙离子质量为纵坐标,作PESA的质量与钙离子质量之间的关系图;以PESA物质的量为横坐标,以钙离子物质的量为纵坐标,作PESA物质的量与钙离子物质的量之间的关系图,见图3、图4。

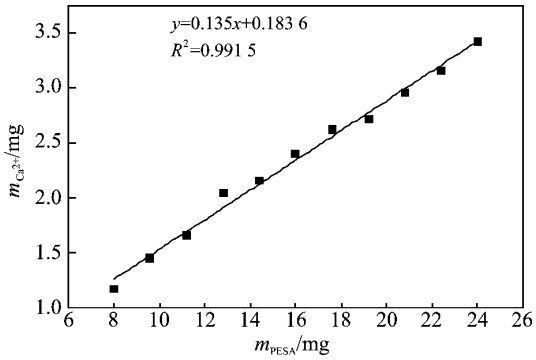

图3 PESA与钙离子的螯合

Fig. 3 The PESA and calcium ion mass ratio

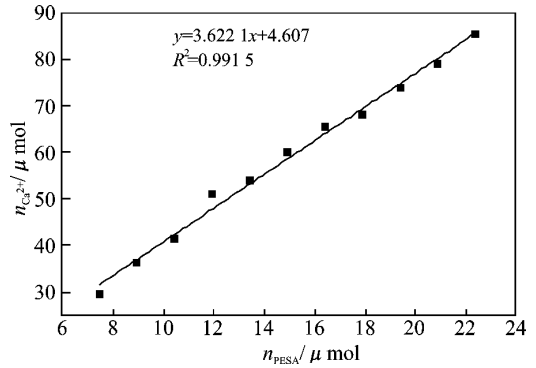

图4 PESA与钙离子的螯合配位

Fig. 4 The PESA and calcium ions chelate coordination

由图3可知,PESA的质量与钙离子质量之间的拟合方程为:$y=0.135x+0.183\ 6$,相关系数$R^2=0.991\ 5$,说明PESA对水溶液中钙离子的螯合值为135 mg(Ca^{2+})/g PESA。由图4可以看出,PESA物质的量与钙离子物质的量之间的拟合方程为:$y=3.622\ 1x+4.607$,相关系数$R=0.991\ 5$,说明PESA对水溶液中钙离子的螯合配位比为3.622 1∶1,即每一个PESA分子与3.622个钙离子发生配位作用。实验结果非整数的螯合配位值说明了PESA与钙离子在中性水溶液中的配位螯合作用具有不同的形态,一个PESA分子可能与3个钙离子发生螯合反应,也可能与4个钙离子发生螯合反应。关于PESA与钙离子在非中性水溶液中的络合物形态和稳定常数可单独设计实验进行探讨。

2.3 PESA-Ca^{2+}螯合物的生物降解性研究

以12 L/h的流量通入不含CO_2的空气,生物降解的实际生成量$n(CO_2)$由0.012 5 mol/L的氢氧化钡吸收。每天测定产生的CO_2得量,计算累计量和降解率。按上述方法测定实验组,对照组上清液钙离子的质量,测得实验组上清液中钙离子总质量为64.8 mg,对照组上清液中钙离子总质量为32 mg。将PESA-Ca^{2+}螯合物的降解率与时间作图,见图5。

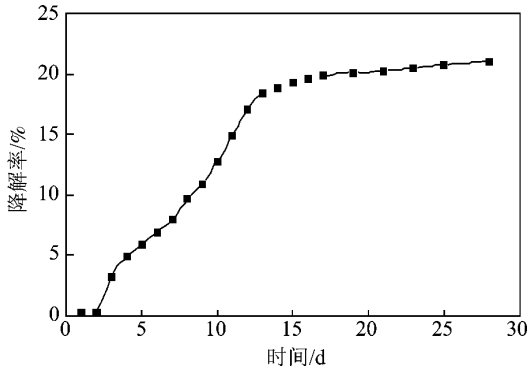

图5 PESA-Ca^{2+}的可生物降解性

Fig. 5 The biodegradability of PESA-Ca^{2+}

由图5可知,PESA-Ca^{2+} 10 d的生物降解率为12.8%,大于10%,说明其为可生物降解物质,但28 d的生物降解率仅为21.062 5%,远远小于60%,说明其可生物降解性并不强。可能是PESA-Ca^{2+}中PESA的易降解基团羧酸基团与钙离子发生了非常稳定的螯合作用,导致其生物降解性变差。出水上清液中,实验组测得钙离子总质量为64.8 mg,对照组测得钙离子总质量为32 mg,二者的差值为32.8 mg,应为PESA-Ca^{2+}生物降解产生。由实验结果可清晰知道,28 d的生物降解率为21.062 5%,即降解的PESA-Ca^{2+}质量为188.72 mg,结合上节PESA与钙的螯合值,可计算出降解产生的钙离子总质

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

量为 27.364 4 mg,该值与 s 上面测得数据 32.8 mg 有一定差值。可能是因为测定降解过程中 CO_2 的测定有一定误差。

3 结论

(1) 采用水浴加热 80 ℃回流制备 PESA-Ca^{2+} 螯合物是可行的。

(2) PESA 对水溶液中钙离子的螯合值为 145.4 mg(Ca^{2+})/g PESA; PESA 对水溶液中钙离子的螯合配位比为 1∶3.622 1,即每 1 个 PESA 分子将与3.622个钙离子发生配位作用,一个 PESA 分子可能与 3 个钙离子发生螯合反应,也可能与 4 个钙离子发生螯合反应。

(3) PESA-Ca^{2+} 的 10 d 生物降解率为 12.8%,28 d 生物降解率为 21.062 5%,为可生物降解物质,但并不是易生物降解物质。

参考文献:

[1] 白莎,向燊,朱莹. 绿色阻垢剂的研究进展和发展方向[J]. 广东化工,2014,16:85,88.

[2] 何滢霞,杨建军,吴庆云,等. 绿色阻垢剂聚环氧琥珀酸的合成及阻垢性能研究[J]. 化学工程与装备,2015(1):1-4.

[3] 李晓梅. 绿色阻垢剂聚环氧琥珀酸的阻垢机理的研究[J]. 广州化工,2011(7):90-92.

[4] Buentello Kristin E. Method for controlling scale formation and deposition in aqueous systems: USA,6641754[P]. 2003-11-04.

[5] 杜剑强. 聚环氧琥珀酸的合成及其阻垢缓蚀性能研究[D]. 青岛: 中国石油大学(华东),2013.

[6] Xiong Rongchun,Zhou Qing,Wei Gang. Corrosion inhibition of a green scale inhibitor polyepoxysuccinic acid[J]. Chinese Chemical Letters,2003,14(9):955-957.

[7] Ehrhardt William C. Method and composition for inhibiting corrosion in aqueous systems: USA,6585933[P]. 2003-07-01.

[8] 张克峰,刘春,胡宏. 绿色化学阻垢剂协同防垢研究进展[J]. 山东化工,2015(3):48-49.

[9] Fader Mitzi K. Methods of preventing scaling involvinginorganic compositions,and inorganic compositions therefor: USA,6355214[P]. 2002-03-12.

[10] 许艳红,魏刚,熊蓉春. HCl-HNO_3 消解法测定聚环氧琥珀酸螯合物中的钙含量[J]. 北京化工大学学报: 自然科学版,2005(2):59-62.

[11] 赵凯,孔秀琴,邢春霞,等. 聚环氧琥珀酸(PESA)对高硬度废水生物处理系统的作用[J]. 土木建筑与环境工程,2013(3):121-125.

[12] 樊艳丽,孔秀琴,牛佳雪. 活性污泥法处理高钙废水中污泥特性的变化[J]. 环境工程学报,2014(9):3670-3674.

[13] 樊艳丽,孔秀琴,牛佳雪. 钙离子浓度对活性污泥处理系统脱氮效果的影响[J]. 石油学报: 石油加工,2014(5):921-927.

[14] 孙林,孔秀琴. 阻垢剂在废水中阻垢性能的实验研究[J]. 应用化工,2014(9):1567-1571.

[15] 许艳红. 环氧琥珀酸螯合溶解性能研究[D]. 北京: 北京化工大学,2004.

[16] 魏刚,许亚男,熊蓉春. 阻垢剂的可生物降解性研究[J]. 北京化工大学学报: 自然科学版,2001(1):59-62.

(上接第 1811 页)

[8] 马士成,何绪文. 石灰沉淀法对重金属矿坑水中氟离子的去除[J]. 环境工程,2013,31(3):18-20.

[9] 边艳芳,李响. 饮用水除氟技术研究现状与新进展[J]. 天津建设科技,2013,23(5):79-80.

[10] 张晓曦. 活性炭纤维电吸附法去除饮用水氟离子方法探究[J]. 环境科学与管理,2015,40(6):70-73.

[11] 张金辉,李思,李萍,等. 国内外含氟废水吸附处理方法研究进展[J]. 水处理技术,2013,39(5):7-12.

[12] Lin J W,Zhan Y H,Zhu Z L,et al. Adsorption of tannic acid from aqueous solution onto surfactant-modified zeolite[J]. Journal of Hazardous Materials,2011,193:102-111.

[13] Zhang J Y,Liang L P,Pu L J,et al. Adsorption characteristics of Cr(Ⅵ) by wheat straw including kinetic and thermodynamics analysis[J]. Research of Environmental Sciences,2010,23:1547-1552.

[14] 刘东生. 黄土与环境[J]. 西安交通大学学报: 社会科学版,2002,22(4):7-12.

[15] 王莹,何玉凤,王丽,等. 黄土及其改性黄土在废水处理中的应用研究进展[J]. 水处理技术,2014,40(5):16-21.

[16] 卢建杭,刘维屏,郑巍. 铝盐混凝去除氟离子的作用机理探讨[J]. 环境科学学报,2000,20(6):709-713.

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net