

聚天冬氨酸合成 与阻垢技术

杨士林 著

JUTIANDONGANSUANHECHENG
YUZUGOUJISHU



黑龙江大学出版社
HEILONGJIANG UNIVERSITY PRESS

聚天冬氨酸合成 与阻垢技术

杨士林 著

图书在版编目(CIP)数据

聚天冬氨酸合成与阻垢技术/杨士林著. —哈尔滨:
黑龙江大学出版社, 2009. 7
(黑龙江大学学术文库)
ISBN 978 - 7 - 81129 - 127 - 8

I. 聚… II. 杨… III. ①聚合物 - 天冬氨酸 - 合成
②聚合物 - 天冬氨酸 - 应用 - 水处理 - 防垢 IV. TQ317
TQ085

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 108517 号

责任编辑 李 丽

封面设计 集云观止

聚天冬氨酸合成与阻垢技术

JUTIANDONGANSUAN HECHENG YU ZUGOU JISHU

杨士林 著

出版发行	黑龙江大学出版社
地 址	哈尔滨市南岗区学府路 74 号 邮编 150080
电 话	0451 - 86608666
经 销	新华书店
印 刷	黑龙江省委党校印刷厂
版 次	2009 年 11 月 第 1 版
印 次	2009 年 11 月 第 1 次印刷
开 本	880 × 1230 毫米 1/32
印 张	4.5
字 数	106 千字
书 号	ISBN 978 - 7 - 81129 - 127 - 8

定 价 18.00 元

凡购买黑龙江大学出版社图书, 如有质量问题请与本社发行部联系调换
版权所有 侵权必究

前 言

聚天冬氨酸是天冬氨酸的缩合产物,具有很好的分散性、缓蚀性和生物可降解性,可作为阻垢分散剂、缓蚀剂和保湿剂在工业水处理、化学日用品生产中广泛应用。作为一种新型水处理剂,在发达国家,聚天冬氨酸已经成为聚丙烯酸的替代品种,应用前景十分广阔。近年来,国内聚天冬氨酸的制备与性能研究已逐步开展起来,聚天冬氨酸水处理剂的开发与应用越来越受到人们的关注,并成为开发新型水处理剂的一个研究热点。

由于国内对聚天冬氨酸阻垢剂的研究起步较晚,国外公开发表的研究成果又十分有限,给从事聚天冬氨酸阻垢剂的研究、推广与应用带来了很大困难。为此,作者结合多年的研究成果,撰写了《聚天冬氨酸合成与阻垢技术》一书,希望本书作为一本专门论述聚天冬氨酸制备与应用技术的书籍,能够对加快了解、掌握、研究和使用聚天冬氨酸阻垢剂发挥积极作用。

《聚天冬氨酸合成与阻垢技术》一书总结了国内外对聚天冬氨酸的研究成果,包括合成技术、反应装置及水处理应用情况。重点介绍了两种新的聚天冬氨酸制备方法:溶液聚合与熔融聚合,包括制备工艺的条件控制、合成产品的结构表征、对碳酸钙的阻垢性能、生物降解性能和产品毒性;论述了聚天冬氨酸阻垢剂在模拟循环冷却水系统中的阻垢效果,总结了聚天冬氨酸溶液中碳酸钙的沉淀过程和结晶动力学特征,概括了聚天冬氨酸抑制碳酸钙结垢机理。

在本书的出版过程中,张玉玲、陶虎春、赵哲等人做了大量的工作,同时在编写过程中得到了黄君礼教授的悉心指教,在此一并表示衷心的感谢。

由于作者水平有限,经验不足,书中疏漏及不妥之处在所难免,热忱欢迎广大读者批评指正。

杨士林
2009年7月

目 录

第 1 章	绪 论	1
1.1	我国循环冷却水阻垢剂现状	2
1.2	聚天冬氨酸基本性质与用途	6
1.3	聚天冬氨酸研究现状	11
1.4	聚天冬氨酸阻垢剂研究趋势	22
第 2 章	聚天冬氨酸溶液聚合工艺研究	25
2.1	缩合聚合反应基本理论	25
2.2	聚天冬氨酸合成方案分析	32
2.3	天冬氨酸聚合试验内容	36
2.4	天冬氨酸溶液聚合反应研究	40
2.5	聚天冬氨酸分子量影响阻垢效果分析	50
2.6	天冬氨酸溶液聚合工艺	52
第 3 章	聚天冬氨酸熔融聚合工艺研究	54
3.1	熔融聚合研究方案分析	54
3.2	熔融聚合法制备聚天冬氨酸研究方法	57
3.3	熔融聚合法制备聚天冬氨酸研究结果	59
3.4	熔融聚合反应过程分析	64
3.5	马来酸酐与碳酸铵熔融聚合工艺	67
3.6	聚天冬氨酸合成工艺优化	68
第 4 章	聚天冬氨酸的性能研究	73
4.1	聚天冬氨酸性能研究方法	73

4.2	聚天冬氨酸性能研究结果与分析	77
第 5 章	聚天冬氨酸抑制 CaCO_3 结垢应用研究	84
5.1	循环冷却水系统中 CaCO_3 垢的形成	85
5.2	抑制 CaCO_3 结垢研究方案	88
5.3	抑制 CaCO_3 结垢研究方法	89
5.4	聚天冬氨酸抑制结垢静态试验研究	94
5.5	聚天冬氨酸抑制 CaCO_3 结垢动态试验研究	98
第 6 章	聚天冬氨酸阻垢机理与动力学研究	103
6.1	CaCO_3 晶体的结构与性质	103
6.2	CaCO_3 的结晶与成垢过程	106
6.3	阻垢基本理论	110
6.4	聚天冬氨酸阻垢过程动力学研究方法	112
6.5	聚天冬氨酸抑制 CaCO_3 结垢机理研究	116
6.6	聚天冬氨酸抑制 CaCO_3 结垢动力学研究	124
参考文献		130

第1章 绪论

世界人口的迅速增长和现代工业的高速发展,使用水量猛增,导致水资源短缺日益加剧。在20世纪的一百年里,世界淡水消耗量增加了近6倍,其中工业用水增加了26倍。目前世界上约有1/3的人口面临供水紧张的威胁^[1]。1992年联合国环境首脑会议指出:“水源不足将成为全世界最紧迫的自然资源问题。”在我国,水资源短缺不仅影响工农业的发展,成为制约经济发展的主要因素,而且也严重影响人们的生活质量和社会的安定。保护水资源,节约用水,合理用水是实施“中国21世纪议程”中的资源合理利用与环境保护的重要内容。工业循环冷却水用量占工业总用水量的70%以上,降低冷却水用量是节约工业用水的重要内容^[2]。

冷却水的循环使用,同时也给换热系统带来了严重的结垢和腐蚀问题。污垢在换热表面沉积以后,首先降低换热效率,浪费能源;能导致设备局部腐蚀,加速设备损坏;减少流体流动的截面积,从而会因增大设备换热面积而加大设备投资成本;严重时污垢会堵塞管道,导致停产甚至造成事故。污垢给工业生产带来的损失是巨大的,据估计,英国每年由于污垢造成的损失大约为15亿美元,美国约为150亿美元。我国90%以上的换热设备存在不同程度的污垢问题,统计显示污垢给中国工业造成的损失约占工业总产值的0.3%^[3],2002年损失达400亿元。

从工业节水节能和安全生产等方面考虑,在冷却水循环使

用过程中,必须对冷却水进行有效的防垢和阻垢处理。近年来工业循环冷却水阻垢处理受到了普遍关注。

1.1 我国循环冷却水阻垢剂现状

1.1.1 循环冷却水阻垢处理技术

控制水垢的方法有化学方法和物理方法两种,我国已使用的物理方法有磁化处理及静电处理^[4-5]。物理方法多用在单台设备或小型循环系统中,处理技术还有待于进一步研究。化学处理技术比较成熟,对大中型循环冷却水系统采用化学方法处理经济有效,使用范围也非常广泛。

化学处理法有以下三种:

(1)离子交换法 用离子交换树脂处理,降低水中的成垢阳离子浓度;

(2)酸化法 向冷却水中加入酸性试剂,如硫酸、稳定碳酸氢盐;

(3)加阻垢剂 在循环水系统中能够防止水垢产生或抑制其沉淀生长的化学药剂,统称为阻垢剂。冷却水系统中加入少量阻垢剂——一般为每升几十毫克——就能避免结垢或减轻结垢程度,甚至能使已附着的污垢剥离,也能在一定程度上控制腐蚀产物、粘泥和淤泥。

投加阻垢剂的方法操作简单易行,投资和运行费用较低,处理效果好,特别适用于大型工业循环冷却水系统。目前我国工业循环冷却水阻垢处理,普遍使用投加阻垢剂的方法。

1.1.2 工业循环冷却水处理现状与问题

20 世纪 70 年代前,我国工业冷却水多采用直排式,即冷却

水直接排放,不循环使用。70年代以后,随着我国进口大型化肥和石油加工生产装置,陆续配套引进了国外的冷却水处理技术,工业冷却水开始循环利用,并在全国逐步推广。目前我国在石化、化肥、电力等行业的大型生产装置中基本上全部实现了冷却水的循环使用。仅石化行业循环水处理总量就达 $151 \times 10^4 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 。

提高浓缩倍数不仅是节水的重要措施,也是衡量冷却水处理技术的一个重要指标。提高浓缩倍数可以明显地减少冷却水系统排污量,节约大量补充用水。如浓缩倍数由2.0提高到5.0,可节约35%的补充水,减少75%的排污水量。目前国内循环水系统浓缩倍数平均为2.0~2.5,而发达国家平均达到6.0以上,所以我国的冷却水处理技术还比较落后。提高浓缩倍数,进一步降低循环冷却水的用水量,是我国工业循环冷却水处理面临的主要问题。为改变这一状况,我国“十五”规划的目标是使浓缩倍数达到3~5,2006年至2015年逐步达到8~10^[6]。

提高冷却水浓缩倍数有多种方法,水质稳定处理技术的进步是提高浓缩倍数的有利保障,水质稳定处理的关键是研制使用新型高效阻垢剂。

1.1.3 阻垢剂现状与发展趋势

1.1.3.1 阻垢剂现状

我国的工业用水处理技术是在引进、消化和吸收国外技术的基础上逐步发展起来的,此后陆续自主开发了系列水处理剂。目前我国应用的阻垢剂品种主要有三类,即有机磷酸盐、聚羧酸和杂原子共聚物,如磷酸共聚物、磺酸共聚物等。表1-1是我国已经工业化应用的主要阻垢剂品种^[7]。

表 1-1 国内已工业化的阻垢剂主要品种

类别	化合物名称	主要规格	主要特性
聚羧酸类阻垢剂	聚丙烯酸(钠)(PAA)	相对分子量 2 000 ~ 6 000, 固含量 25% ~ 30%, 游离单体 $\leq 0.5\%$	阻 CaCO_3 垢良好, 价格低廉
	水解聚马来酸 (HP-MA)	相对分子量 300 ~ 700, 固含量 50%, 溴值 $< 160 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	阻 CaCO_3 垢良好, 生成垢较软, 耐高温
	马来酸-丙烯酸共聚物	相对分子量 2 000 ~ 6 000, 固含量 30%, 溴值 $< 160 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	阻 CaCO_3 垢良好, 生成垢较软, 耐高温, 价格低廉
	丙烯酸-甲基丙烯酸酯共聚物	相对分子量 2 000 ~ 6 000, 固含量 30%, 游离单体 $\leq 0.5\%$	阻 CaCO_3 垢及 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 垢效果好
	丙烯酸-甲基丙烯酸酯-丙烯酸羟烷酯共聚物	相对分子量 2 000 ~ 6 000, 固含量 30%, 溴值 $< 160 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	阻 CaCO_3 垢及 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 垢效果好
有机膦酸类	胺基三亚甲基磷酸 (ATMP)	相对分子量 2 000 ~ 6 000, 固含量 30%	兼有阻垢和缓蚀效果, 保持性良好
	乙二胺四亚甲基磷酸 (EDTMP)	活性组分含量 20% ~ 30%, $\text{pH}(1\% \text{ 水溶液}) = 9.5 \sim 10.5$	除冷却水系统外, 也可用于低压锅炉系统
	羟基亚乙基二膦酸 (HEDP)	活性组分含量 58% ~ 62%, $\text{pH}(1\% \text{ 水溶液}) < 2.0$	抗氧化力强
	二亚乙基三胺五亚甲基膦酸 (DETPMP)	活性组分含量 58% ~ 62%, $\text{pH}(1\% \text{ 水溶液}) < 2.0$	与 Mn^{2+} 复合使用, 对碳钢和铜合金有良好的缓蚀作用
磺酸基、磷酸基聚羧酸	2-膦酸基丁烷-1, 2, 4-三羧酸 (PBT-CA)	浓度 $(50 \pm 1)\%$, $\text{pH}(1\% \text{ 水溶液}) = 1.5 \sim 1.8$	适于高温、高硬度、高 pH 系统, 不易形成磷酸钙沉淀
	富马酸-烯丙基磺酸共聚物 (FA-PSA)	相对分子量 2 000 ~ 6 000, 固含量 30%	兼有阻垢、分散作用, 耐铁离子

注:“固含量”、“游离单体”值为质量百分数;“溴值”为质量浓度

以上列出的阻垢剂多属于第四代水处理剂。目前我国的水处理剂生产与应用技术处于国际 20 世纪 80 年代末水平。

1.1.3.2 阻垢剂发展趋势

从国外阻垢剂的发展过程和趋势来看,阻垢剂也经历了一个不断改进的过程。20 世纪 60 年代使用的阻垢剂主要是木质素磺酸钠等天然高分子化合物,它们有一定的阻垢作用,能部分解决水垢沉积问题,但还远远满足不了生产对阻垢效果的要求;70 年代开始使用聚丙烯酸类聚合物,同时将具有优良缓蚀性能的有机磷酸盐作为阻垢分散剂使用,显示出良好的阻垢效果;70 年代后期,多元羧酸共聚物阻垢剂开始大量使用,阻垢剂的性能上了一个新的台阶,使冷却水的循环倍数达到 4 以上;80 年代,各种高性能的共聚物阻垢剂不断出现,尤其是含磺酸、磷酸基等官能团的共聚物,可将冷却水的浓缩倍数提高到 6 以上,在工业上开始广泛应用;到 90 年代,由于环境污染严重破坏了生态系统,工业污染的环保限制进一步加强,有污染的水处理剂开始被取消或限制使用。

近年来阻垢剂的环境污染问题逐渐引起人们的重视。比如,含磷阻垢剂会分解出 PO_4^{3-} ,一方面 PO_4^{3-} 能使水中的 CaCO_3 垢或 CaSO_4 垢沉淀变为更加严重的 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 垢沉淀,另一方面磷的大量存在易使水体产生富营养化现象,污染水体^[8]。聚羧酸类阻垢剂,如聚丙烯酸,虽然毒性较小,但已证明是难生物降解物质^[9]。阻垢剂的应用缺陷是使用以后难以回收,废弃后,会在环境中积累,并通过富集、迁移、转化等过程污染环境。水处理剂是为解决环境问题而发展起来的一类化工产品,然而现在正是由于它的生产和广泛使用,水处理剂的污染问题却日益严重。目前,西欧、日本已开始限制使用磷系水处理剂^[10],“无磷非氮”无污染阻垢剂越来越受人们的青睐。开发“环境友好”型水处理剂成为世界发展的主流,各国掀起了“环境友好”型水

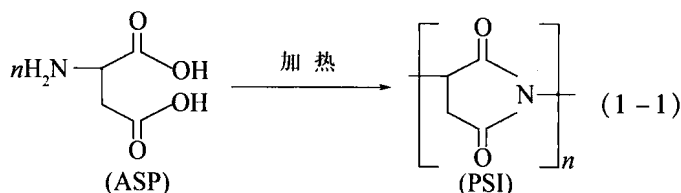
处理剂的研究热潮^[11-13]。1996年,美国 Donlar 公司因开发热缩聚天冬氨酸获得了美国“总统绿色化学挑战计划”奖,聚天冬氨酸成为第一个正式以“环境友好”命名的阻垢分散剂^[14],并于90年代后期投入生产,实现了阻垢剂品种向“环境友好”型转化。

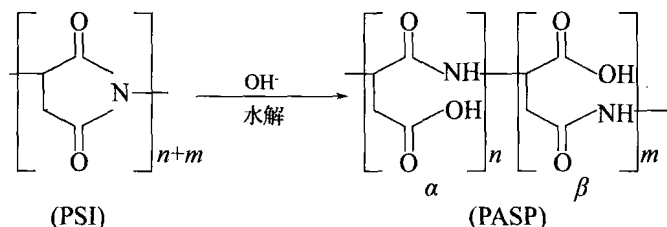
70年代使用阻垢剂的主要目的是满足生产要求。到了80年代使用阻垢剂的目的变成节约用水,减少污水排放。而从90年代开始,开发和使用对环境没有污染的阻垢剂品种成为各国的研究重点,以满足日益严格的环保要求。所以“环境友好”型阻垢剂是未来阻垢剂发展的必然趋势。

1.2 聚天冬氨酸基本性质与用途

1.2.1 聚天冬氨酸及其合成过程

聚天冬氨酸 (Polyaspartic acid, PASP), 化学名称是丁二烯二酸铵盐均聚物。浅黄色或浅褐色固体颗粒, 无挥发性, 对皮肤无刺激性。密度 $675 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 不易燃烧。室温条件下不易分解和水解。化学性质稳定, 但可被强氧化剂氧化。易溶于水, 25°C 时的溶解度 $> 1\,000 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。聚天冬氨酸的合成分两个步骤, 首先是由天冬氨酸 (Aspartic acid, ASP) 经缩合反应生成聚琥珀酰亚胺 (Polysuccinimide, PSI), 然后聚琥珀酰亚胺在碱性条件下水解即可得到聚天冬氨酸的钠盐产品^[15]。反应过程可用式(1-1)、式(1-2)表示:



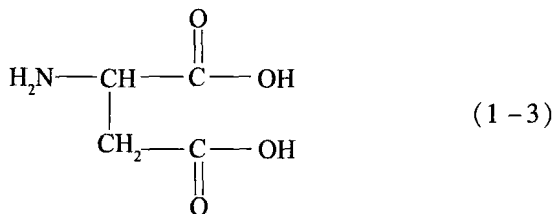


(1-2)

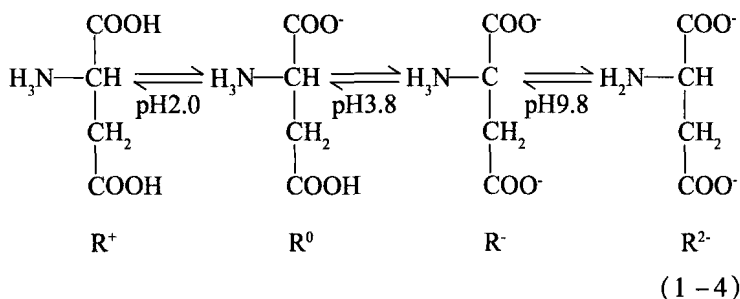
1.2.2 聚天冬氨酸分子结构与特点

1.2.2.1 天冬氨酸的结构与性能

天冬氨酸的结构式见分子式(1-3)。作为酸性氨基酸,它的一个显著特点是除主链羧基外,侧链上还带有一个羧基,通常称为 β -羧基。天冬氨酸晶体属于单斜晶系,分子作层面排列,相邻两层分子之间及层内分子间通过氢键相连,构成一个三维氢键网络。它有3种异构体:D型和L型和DL型。其中DL型为无色单斜棱柱形结晶,溶于水,微溶于乙醇,不溶于乙醚,熔点为278~280℃;L型为无色棱形片状结晶,溶于水,微溶于乙醇,熔点269~271℃;D型溶于水、盐酸,不溶于乙醇和乙醚,熔点251℃。



天冬氨酸在水溶液中,不同pH时的解离状态不同,L-天冬氨酸的解离过程如反应式(1-4)表示。

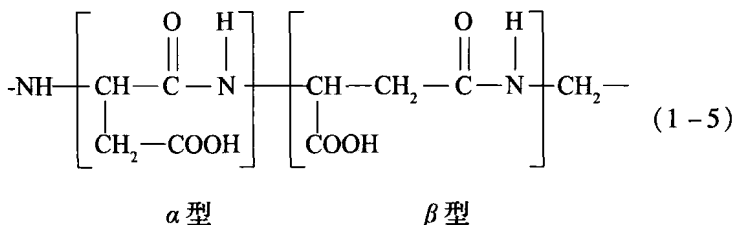


当氨基酸的正电荷与负电荷相等时,溶液的 pH 即为等电点。pH 等于等电点时,氨基酸的溶解度最低。工业上常用这种方法将 pH 调节到 3.86,使天冬氨酸从溶液中结晶析出,进行天冬氨酸分离。

1.2.2.2 聚天冬氨酸结构特点

聚天冬氨酸的分子结构式如式(1-5)所示。天冬氨酸分子中的氨基与羧基缩合后形成酰胺键,构成大分子主链,天冬氨酸的另一个羧基则分布在主链的两侧。在聚天冬氨酸大分子链中,由于与胺基缩合的羧基的位置不同,结构单元有 α 、 β 两种结合方式^[16]。

聚天冬氨酸大分子主链是由 α 、 β 型酰胺键组成。酰胺键的化学稳定性较高,高温不易分解。另一方面 α -酰胺键也是肽键,它具有生物活性。所以说聚天冬氨酸具有类似蛋白质的结构。



聚天冬氨酸结构单元中,有 4 个氧原子和 1 个氮原子,O、N 原子极易与水分子形成氢键。大分子中含有丰富的 -COOH、

-NHCO-等极性基因,使聚天冬氨酸具有很好的亲水性和水溶性。

聚合物大分子侧链上的羧基-COOH,在水溶液中很容易电离形成羧基负离子-COO⁻,它能与多种离子发生络合反应,使聚天冬氨酸在水溶液中具有很高的化学活性。

1.2.3 聚天冬氨酸的基本性质

聚天冬氨酸特殊的分子结构决定了其具有以下特性:

(1)分散性 分子量低于10 000的聚天冬氨酸具有很好的分散能力,能够分散水溶液中的各种颗粒物质,如CaCO₃、CaSO₄、BaSO₄、Fe₂O₃、粘土、Zn(OH)₂、Ca₃(PO₄)₂等^[17-18]。

(2)缓蚀性 低分子量的聚天冬氨酸具有阻止碳钢、铜等腐蚀的能力,是一种良好的缓蚀剂^[19-20],特别适用于防止采油管线中二氧化碳引起的腐蚀。

(3)吸湿性 当聚合物分子量大于10 000时,聚天冬氨酸很容易潮解,有很强的吸水性,并能保持水份^[16]。

(4)生物降解性 聚天冬氨酸的类蛋白质结构决定了它具有很好的生物可降解性。根据OECD(Office of Economic Cooperation and Development)301B标准,对聚天冬氨酸的生物降解性进行了研究。结果证明,聚天冬氨酸在10 d内生物降解率超过18.8%,28 d内生物降解率达73%,是易生物降解物质^[21-22]。

(5)环境友好性 聚天冬氨酸对环境及其环境微生物无毒害性,其分解的小分子产物天冬氨酸是生物营养物质,可被环境微生物直接吸收。

1.2.4 聚天冬氨酸的用途

由于聚天冬氨酸排入环境以后,能在环境微生物作用下迅

速分解成氨基酸小分子,作为营养物质的氨基酸小分子进一步被微生物吸收,它对环境无毒无害,不产生任何污染,所以说聚天冬氨酸是一种难得的“环境友好”型高分子材料。其问世以后,它的工程应用就得到世界各国的高度重视。聚天冬氨酸分子量分布较宽,可从1 000到100 000以上,不同分子量的聚合物性能各异,所以聚天冬氨酸的用途较为广泛。主要有以下几个方面:

(1)阻垢剂 聚天冬氨酸能附着在微小颗粒的表面,通过分散作用将固体颗粒分散到水溶液中,使其不能形成沉淀。对 CaCO_3 、 CaSO_4 型沉淀有极好的阻垢作用^[23-24],可作为阻垢分散剂替代聚丙烯酸(PAA)广泛应用于工业循环冷却水、锅炉水和油气田废水的阻垢处理。

(2)分散剂 少量聚天冬氨酸具有明显的助洗效果,它可以用作洗衣粉的组份^[25]。作为工业分散剂,聚天冬氨酸可用于选矿^[26]。在油漆和涂料中聚天冬氨酸能起到很好的分散作用,使其便于混合并能均匀使用。

(3)缓蚀剂 聚天冬氨酸能与多种金属形成螯合物,附着在金属容器表面阻止金属腐蚀。可作为缓蚀剂用于处理锅炉水和油气田管线的腐蚀^[27]。

(4)保湿材料 聚天冬氨酸具有很强的吸水性和保湿性,如作为牙膏、化妆品等日用化学品的组份,它能起到保持水份、滋润皮肤的作用^[28]。聚天冬氨酸也可用作强吸水材料,如毛巾、卫生保健用品。

(5)农业肥料 聚天冬氨酸能够吸收和富集植物根部周围土壤中的营养元素,如N、P、K及Ca、Mg等。添加少量聚天冬氨酸能明显提高植物对营养成分的吸收,促进植物生长^[29]。除直接施肥外,聚天冬氨酸还可作用于植物种子的包衣,具有提高发芽率和保证出苗率的作用。