羧甲基壳聚糖阻垢缓蚀性能研究

宋荻, 余伟, 杨琥*

南京大学环境学院, 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京 210023

*通讯作者, E-mail: yanghu@nju.edu.cn

收稿日期: 2020-12-01; 接受日期: 2021-01-20; 网络版发表日期: 2021-04-23

国家自然科学基金(编号: 51778279)资助项目

摘要 本文以两种不同分子量的壳聚糖为原材制备了一系列不同分子量不同羧甲基取代度的羧甲基壳聚糖(CMCS), 通过静态阻垢法、扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射(XRD)、失重法、极化曲线法、电化学阻抗法等技术详细考察了CMCS内部结构因素(分子量、羧甲基取代度等)与外部环境因素(药剂投加量、温度等)对碳酸钙的阻垢以及对碳钢的缓蚀性能影响。结果表明CMCS具有较好的缓蚀阻垢效果。CMCS的阻垢与缓蚀性能均随着羧甲基取代度的增加而增强; 在相似羧甲基取代度条件下, 分子量低的壳聚糖制得的CMCS的阻垢及缓蚀效果更佳。SEM和XRD结果分析表明, CMCS作为阻垢剂对 CaCO_3 的阻垢作用是晶格畸变、螯合作用和分散增容作用等多种效应共同作用的结果。在CMCS缓蚀机制研究中, 失重法及电化学法结果大体一致, CMCS是一种混合型缓蚀剂, 能同时抑制阴极和阳极反应; 抑制机理主要是CMCS上羟基、氨基及羧基等活性功能基团上孤对电子易与Fe外层空轨道有效配位形成单分子层保护膜, 从而隔绝腐蚀介质达到对碳钢缓蚀的目的。综上, CMCS具有较好的阻垢缓蚀效果, 其作为一种绿色环保的水处理剂材料, 具有广阔的应用前景。

关键词 羧甲基壳聚糖, 阻垢, 缓蚀, 羧甲基取代度, 阻垢缓蚀机制

1 引言

工业生产中需要使用大量冷却水, 采用循环冷却的方式可以提高对水资源的重复利用率, 使补充水和排污用水量大幅降低, 有效缓解水资源危机^[1,2]。然而随着循环水在系统内的连续运行, 水质会变得很不稳定, 容易诱发管道及设备结垢和腐蚀等问题。这些问题彼此关联造成设备的进一步恶化, 引发安全隐患^[3,4]。目前最为常用、高效的方法是向冷却水中投加阻垢剂及缓蚀剂^[4,5]。

常见的阻垢剂主要有磷系阻垢剂(如氨基三甲叉

磷酸盐(ATMP)、乙二胺四甲叉磷酸盐(EDTMP)及羟基乙叉二磷酸盐(HEDP)等)和聚合羧酸类阻垢剂(如聚丙烯酸、水解马来酸酐及其共聚物阻垢剂等)^[6]。常用的缓蚀剂种类主要分为无机缓蚀剂和有机缓蚀剂。无机缓蚀剂包括铬酸盐、磷酸盐等、锌盐等; 有机缓蚀剂包括有机胺、醛类、杂环化合物、咪唑啉类等^[6]。传统的阻垢剂与缓蚀剂大多含有磷元素, 长期使用会引发水体富营养化等水污染事件^[7]。随着可持续发展的要求及环保意识的不断增强, 迫切需要研发绿色环保的水处理剂材料。近年来, 研发了聚天冬氨酸和聚环氧琥珀酸等绿色阻垢剂^[8], 但与市场的巨大需求相

引用格式: Song D, Yu W, Yang H. Scale and corrosion inhibition performance of carboxymethyl chitosan. *Sci Sin Chim*, 2021, 51: 566–580, doi: 10.1360/SSC-2020-0220

比, 还远远不够. 因此研发新型、绿色的高效阻垢缓蚀剂具有重要的现实意义^[8,9].

天然高分子材料, 如壳聚糖、纤维素、淀粉等, 由于兼具环境友好、来源广、价格低廉、可生物降解等重要优势, 近年来已引起人们的广泛关注^[9]. 由于天然高分子链上含有丰富的功能基团, 如羟基、氨基、羧基等, 可与水体中不同污染物, 如金属离子、染料等, 形成稳定的吸附络合作用, 具有良好的水处理性能, 特别是经适当的物理化学改性后, 可作为絮凝剂、吸附剂等, 目前已应用于水处理领域中^[10-12]. 此外, 从上述材质上看, 天然高分子材料也应具有良好的阻垢与缓蚀作用, 然而有关天然高分子材料作为阻垢缓蚀剂的报道还甚少, 其作用机理也不太清楚^[9,12].

本研究以一种性能优越的天然高分子——壳聚糖为原材料, 氯乙酸为改性剂, 制备了一系列不同分子量及羧甲基取代度的羧甲基壳聚糖(CMCS), 并应用为阻垢缓蚀剂, 分别针对水体中一种常见的无机垢体——碳酸钙, 以及被广泛地应用于输送管道和换热器等工业设备中的碳钢材料^[13-15], 利用静态阻垢法、扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射(XRD)、失重法、极化曲线法、电化学阻抗法(EIS)等技术详细考察了CMCS内部结构因素(分子量、羧甲基取代度等)与外部环境因素(药剂投加量、温度等)对碳酸钙的阻垢以及对碳钢的缓蚀性能的影响, 并对其阻垢缓蚀机制进行了深入探讨.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

试剂: 壳聚糖(CTS-1, 黏均分子量: 1950 Da, 脱乙酰度90.2%, 山东奥康生物科技有限公司; CTS-2, 黏均分子量: 30000 Da, 脱乙酰度>85%, 上海麦克林生化科技有限公司); 氯乙酸、氢氧化钠、碳酸氢钠及盐酸等均购自上海国药化学试剂有限公司, 氯化钙购自西隆科学股份有限公司, 六次甲基四胺购自南京化学试剂股份有限公司, 四硼酸钠购自上海凌峰化学试剂有限公司. 所有化学试剂均为分析纯, 实验用水为蒸馏水.

碳钢(20[#])试片组成成分(质量分数%): 0.18% C, 0.35% Mn, 0.2% Cr, 0.19% Si, 其他成分为铁. 用于失重法的铁片规格为5.0 cm×2.5 cm×0.2 cm, 用于电化学试验的铁片规格为1.0 cm×1.0 cm×0.05 cm, 密度为

7.85 g cm⁻³. 实验前, 先将试片用脱脂棉擦去表面防锈油脂, 然后分别在丙酮和乙醇中擦洗, 擦洗干净并充分干燥后置于干燥器中保存.

2.2 CMCS的制备与结构表征

详细合成步骤参考本课题组^[16]此前的工作, 如图1所示. 将5.0 g壳聚糖与一定浓度的NaOH水溶液混合, 加入80 mL异丙醇中, 50℃水浴加热使壳聚糖充分地溶胀并碱化. 机械搅拌1 h后, 将一定量已完全溶于异丙醇的氯乙酸混合溶液, 逐滴加入反应体系中, 继续反应4 h. 反应结束后, 用盐酸溶液调节产物至中性, 并用乙醇洗涤过滤, 得到的产物在烘箱中充分干燥48 h. 获得的目标产物置于干燥器中保存. 根据表1, 通过调节氯乙酸投加量, 获得了一系列不同羧甲基取代度的CMCS样品.

利用傅里叶红外光谱(FTIR, Bruker Model IFS 66/S, 德国)和核磁共振氢谱(¹H NMR, Bruker AVANCE Model DRX-500)对合成产物进行结构表征, FTIR图谱波数扫描范围为400~4000 cm⁻¹, 核磁共振氢谱以重水(D₂O)为溶剂, 工作频率为500 MHz.

2.3 性能评价方法

2.3.1 阻垢性能评价

参照国标GB/T 16632-2008, 采用静态阻垢试验方法评价CMCS对CaCO₃垢的抑制性能. 首先在CaCl₂溶液中加入不同浓度的阻垢剂, 调节pH后加入NaHCO₃溶液(Ca²⁺与HCO₃⁻浓度均为0.005 mol L⁻¹, 溶液pH为8.0), 然后将混合后的液体倒进锥形瓶中, 70℃水浴加热10 h, 待溶液冷却至室温后过滤. 上清液用0.005 mol L⁻¹的EDTA标准溶液滴定, 测定剩余Ca²⁺浓度, 计算阻垢率(inhibition efficiency, IE), 所有实验均重复3次取平均值.

$$IE(\%) = \frac{V_2 - V_1}{V_0 - V_1} \times 100 \quad (1)$$

其中 V_0 是既不添加阻垢剂也不水浴加热的水样消耗的

图1 CMCS的制备过程

Figure 1 The preparation process of CMCS.

表 1 不同CMCS样品的制备条件、结构参数及阻垢与缓蚀效果

Table 1 Synthesis conditions, structural parameters, and scale and corrosion inhibition of various CMCS samples

样品	CTS:ClCH ₂ COOH*	羧甲基取代度 (%)	阻垢最佳投加量** (mg L ⁻¹)	最大阻垢率 (%)	缓蚀最佳投加量** (mg L ⁻¹)	最大缓蚀率 η_c (%)
CMCS(a)	1:0.5	37	80	26.93	40	60.46
CMCS(b)	1:1	78	100	48.89	60	68.04
CMCS(c)	1:1.5	134	80	93.55	60	69.87
CMCS(d)	1:2	176	80	99.55	60	75.15
CMCS(e)	1:2.5	180	80	95.87	60	73.81
CMCS(0) ***	1:0.5	—	—	—	—	—
CMCS(1)	1:1	74	50	43.16	60	52.48
CMCS(2)	1:1.5	126	100	60.26	60	56.35
CMCS(3)	1:2	164	100	92.48	80	67.74
CMCS(4)	1:2.5	178	80	95.38	80	70.82

*: 质量比; **: 分别为最大阻垢率和最大缓蚀率时的投加量; ***: 不溶解

EDTA体积(mL), V_1 和 V_2 分别是不添加和添加阻垢剂加热后的水样消耗的EDTA体积(mL).

垢体过滤干燥后, 通过SEM(FEI Quanta 250 FEG, 美国)观察垢体表面的微观形貌, 以及XRD(Shimadzu Model XRD-6000, 日本)表征垢体的晶型.

2.3.2 缓蚀性能评价

参照国标GB/T 18175-2014水处理剂缓蚀性能的测定——旋转挂片法, 采用RCC-III型旋转腐蚀挂片试验仪(高邮市新邮仪器厂)评价CMCS对碳钢的缓蚀效果. 将干燥称重后的碳钢试片悬挂浸泡在 0.1 mol L^{-1} HCl溶液中, 以 75 r min^{-1} 的转速连续运行72 h, 测试结束后取出试片经酸洗、碱洗、醇洗后干燥称重, 通过试片浸泡前后质量的损失, 计算出腐蚀速率(C_r)和缓蚀率(η_c).

$$C_r = \frac{87600(m - m_0)}{Spt} \quad (2)$$

$$\eta_c(\%) = \frac{C_{r0} - C_r}{C_{r0}} \times 100 \quad (3)$$

其中 m 及 m_0 分别是碳钢实验前后的质量(g), S 是碳钢的总面积(cm^2), t 是浸泡时间(h), ρ 是碳钢的密度(g cm^{-3}). C_{r0} 和 C_r 分别是不添加和添加缓蚀剂的腐蚀速率.

电化学测试法采用三电极电池法, 在电化学工作站(Bio-logic, SP150)上以钢试片为工作电极, 铂电极为辅助电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 在室温下进行测量. 每次测试之前, 将工作电极在电解液中浸泡

1 h, 以获得稳定的开路电位(OCP), 再进行相应的测试.

在开路电位 $\pm 250 \text{ mV}$ 之间进行极化曲线测试, 电势从阴极方向扫至阳极方向, 扫描速率为 1 mV s^{-1} . 将所得的图线外推Tafel段交点得到腐蚀电流密度(I_{corr})和腐蚀电位(E_{corr})数值, 计算缓蚀率(η_i).

$$\eta_i(\%) = \frac{I_{\text{corr}0} - I_{\text{corr}}}{I_{\text{corr}0}} \times 100 \quad (4)$$

其中 $I_{\text{corr}0}$ 和 I_{corr} 分别是未添加和添加缓蚀剂时的腐蚀电流密度.

电化学阻抗谱(EIS)在 $100 \text{ kHz} \sim 0.1 \text{ Hz}$ 的频率范围内测试, 扰动峰值为 10 mV 交流信号. 所有测试在开路电位下进行, 用Nyquist图表示EIS的测试结果, Zview软件拟合实验数据, 模拟等效电路, 拟合得到电荷转移电阻 R_{ct} 、双层电容 C_{dl} 等电化学参数, 并计算缓蚀率(η_R).

$$\eta_R(\%) = \frac{R_{\text{ct}} - R_{\text{ct}0}}{R_{\text{ct}}} \times 100 \quad (5)$$

其中 $R_{\text{ct}0}$ 和 R_{ct} 分别是未添加和添加缓蚀剂的电荷转移电阻.

3 结果与讨论

3.1 CMCS的制备

以壳聚糖为原材料, 氯乙酸为醚化剂, 通过醚化反应制备CMCS, 其反应如图1所示. 根据表1, 调节壳聚

糖与氯乙酸的投料比获得一系列不同羧甲基取代度的 CMCS. 根据采用的不同分子量壳聚糖原料: CTS-1 和 CTS-2, 制备的系列 CMCS 样品分别命名为 CMCS(a)~CMCS(e) 和 CMCS(0)~CMCS(4).

图2和3分别是两种壳聚糖及制备所得的不同羧甲基取代度 CMCS 的 FTIR 图谱以及 ^1H NMR 图谱. 由 FTIR 图(图2)可以看出, 所有的样品图谱均在 3300 cm^{-1} 附近有一个大而宽的吸收峰对应于壳聚糖糖环上的羟基伸缩振动峰; 与壳聚糖相比, 经醚化反应后获得的所有 CMCS 图谱在 1600 cm^{-1} 附近出现一个新的特征峰, 这是引入的羧酸基团上羧基的伸缩振动峰^[16]. 在核磁谱图(图3)中, CMCS 样品在化学位移 $4.2\sim 4.6\text{ ppm}$ 处出现了新的特征峰, 这主要归因于引入的羧甲基上的亚甲基质子^[17]. 上述红外光谱及核磁表

征均表明 CMCS 样品已成功合成. 根据核磁共振图谱中特征峰的积分面积, 利用 MestReNova 软件分析处理, 计算各 CMCS 样品的羧甲基取代度并列于表1中^[12,16,17]. CMCS 实际羧甲基取代度随氯乙酸投加量的增大而升高, 但当氯乙酸与壳聚糖投料比大于 1:2 后, 羧甲基取代度变化不大, 这可能是壳聚糖糖环上活性取代位点已趋于饱和.

3.2 CMCS 的阻垢性能

3.2.1 羧甲基取代度的影响

图4是 CTS-1 与 CTS-2 及制得的不同羧酸取代度 CMCS 对 CaCO_3 的阻垢效果图. 根据图4, 两种不同分子量壳聚糖由于缺乏有效的功能基团且在弱碱性条件下(pH 8.0)水溶性差, 因此在整个投加量范围内均没有

图2 壳聚糖与不同CMCS样品的FTIR图(网络版彩图)

Figure 2 FTIR spectra of chitosan and various CMCS samples (color online).

图3 壳聚糖与不同CMCS样品的核磁共振图谱(网络版彩图)

Figure 3 ^1H NMR spectra of chitosan and various CMCS samples (color online).

图4 CMCS(a)~CMCS(e) (A)和CMCS(1)~CMCS(4) (B)在pH=8.0时的阻垢率(网络版彩图)

Figure 4 The scale inhibition efficiency of (A) CMCS(a)~CMCS(e) and (B) CMCS(1)~CMCS(4) at pH 8.0 (color online).

明显的抑制效果。然而在引入羧酸基团后, 所有CMCS样品的阻垢效果均显著增强; 其最大阻垢率及对应最佳投加量列于表1中。根据图4及表1, 两种分子量壳聚糖得到的CMCS对 CaCO_3 的阻垢效率均随着羧甲基取代度的增加而逐渐增强, 且最大阻垢率大致逐渐增大。这表明引入的羧酸基团对抑制 CaCO_3 垢体的形成起到重要作用。这是由于一方面羧基的引入明显改善了壳聚糖的水溶性^[17], CMCS作为一种水溶性大分子, 可以通过 $-\text{COO}^-$ 基团键合表面的 Ca^{2+} 吸附在 CaCO_3 晶体上, 这种作用可以通过电荷排斥有效地抑制沉淀, 对已生成的 CaCO_3 微晶有着良好的分散增容作用^[17,18]; 另一方面, 羧酸基团与钙离子具有较强的络合作用从而直接有效地抑制了 CaCO_3 晶体的生成^[18,19], 且羧甲基取代度越大, CMCS与钙离子络合作用越显著, 因此对 CaCO_3 垢体的抑制效果也越好^[19]。

3.2.2 分子量的影响

图4(a)和(b)比较了由不同分子量壳聚糖CTS-1与CTS-2经醚化反应制得的CMCS的阻垢效果。在羧甲基取代度相近的条件下, 如CMCS(b)与CMCS(1)、CMCS(c)与CMCS(2)、CMCS(d)和CMCS(e)与CMCS(3)和CMCS(4), 由较低分子量CTS-1得到的CMCS样品的阻垢效率大体要高于由较高分子量CTS-2得到的CMCS样品。这是由于较高分子量CMCS因其特殊长链结构易于形成分子间氢键作用, 对已生成的 CaCO_3 垢体还具有一定的絮凝作用^[16,20~22], 使得垢体聚集沉积下来, 不利于阻垢作用, 特别是在高投加量条件下。

这一结果与此前文献报道一致^[16,22]。

3.2.3 投加量的影响

除了上述2个重要结构因素外, 从图4看到, 投加量对CMCS阻垢效果也有显著作用。根据图4, 两种不同分子量制得的CMCS阻垢效率在低于最佳投加量时, 均随着投加量的增加而明显增加; 然而达到最佳投加量后, 由较低分子量CTS-1得到的CMCS样品的阻垢效果逐渐达到平衡(图4(A)); 由较高分子量CTS-2得到的CMCS样品, 特别是CMCS(2)、CMCS(3)及CMCS(4), 其对 CaCO_3 垢体的抑制作用, 随投加量的进一步增大而明显下降(图4(B))。这是由于较高分子量CMCS在高浓度条件下对已生成的 CaCO_3 垢体具有更为显著的絮凝聚集作用^[16,20~22]。

根据图4及表1, 在达到阻垢率大于90%时, CMCS最佳投加量为50~100 mg L^{-1} , 与目前常用有机磷阻垢剂(ATMP、EDTMP及HEDP)最佳投加量(2~10 mg L^{-1})^[6,20]相比, 虽然CMCS用量较大, 但作为一种新型阻垢-缓蚀双功能绿色水处理剂, CMCS具有显著的环保特点, 其实际应用效率可通过结构优化得到进一步提高, 因此仍有着较好的应用前景。

3.2.4 碳酸钙垢的形态和结构

CaCO_3 通常具有三种晶体结构: 方解石、文石和球霏石。其中方解石是最稳定的热力学晶体形式, 其次是文石和球霏石^[22]。本文进一步采用SEM和XRD观察了在施加和未施加CMCS情况下获得的碳酸钙的晶

体形态与结构, 以便深入了解其阻垢机理。

如图5(A, B)所示, 在没有投加阻垢剂时, 所得碳酸钙晶体呈规则的菱面体形状, 即方解石构型^[23]。添加不同CMCS后, SEM图像显示CaCO₃晶体形貌发生了较大变化, 出现了较多的球型和无定型CaCO₃晶体(图5(C~J))。这是由于CMCS在CaCO₃生长期间, 会进入CaCO₃晶格, 使其发生晶体畸变, 导致出现不规则的形状^[24]。特别是羧甲基取代度较高的CMCS样品, 除了螯合和分散效应^[25], 其晶格畸变作用愈加显著, 所形成的球型和无定型CaCO₃结构比例也较高。

通过XRD进一步分析各种条件下获得的CaCO₃晶体结构。由图6可知, 在不添加阻垢剂时, CaCO₃的XRD

特征衍射峰出现在23.04°、29.47°、36.05°、39.48°、43.19°、47.54°和48.53°, 进一步证实不加CMCS得到的CaCO₃晶体主要是方解石结构^[26]。当添加CMCS时, XRD图谱发生较为明显的变化, 在24.9°、27.05°、32.78°、43.85°、50.08°处出现了新的衍射峰。这些峰的出现归因于球霏石和文石结构^[27], 表明CMCS晶格畸变作用引起了不稳定的结晶相出现。并且随着CMCS羧甲基取代度的增加, 晶格畸变作用越加明显^[28]。这一结果与SEM观察结果(图5)一致。

根据SEM和XRD结果分析表明, CMCS作为阻垢剂对CaCO₃的阻垢作用是晶格畸变、螯合作用和分散增容作用等多种效应共同作用的结果^[24,28,29]。

图5 (A) 未添加CMCS; (B~J) 添加60 mg L⁻¹ CMCS(a)~CMCS(e)和CMCS(1)~CMCS(4)后形成CaCO₃晶体的SEM图(网络版彩图)

Figure 5 SEM images of CaCO₃ (A) in the absence of inhibitors; (B~J) in the presence of 60 mg L⁻¹ of CMCS(a)~CMCS(e) and CMCS(1)~CMCS(4), respectively (color online).

3.3 CMCS的缓蚀效果

3.3.1 羧甲基取代度的影响

除了阻垢性能, 进一步采用失重法评估了不同CMCS样品在 0.1 mol L^{-1} HCl溶液中对碳钢材料的缓蚀作用. 由式(2)计算得到碳钢在不加缓蚀剂时的腐蚀速率为 10.34 mm y^{-1} . 实验发现, 加入不同CMCS, 在投加量 $0.6 \sim 100 \text{ mg L}^{-1}$ 范围内, 对碳钢腐蚀均有一定的抑制效果, 腐蚀速率有效减缓, 腐蚀现象得到了明显的控制. 图7是由式(3)计算得到的不同CMCS样品不同投加量下的缓蚀率. 根据图7, 将不同缓蚀剂最大缓蚀率及对应最佳投加量小结于表1中. 根据图7及表1, 与阻垢作用相似, 不同壳聚糖样品制得的CMCS对碳钢的缓

蚀效果大体随羧甲基取代度的增加而增强. 这是由于CMCS分子结构中含有大量的羟基、氨基和羧基官能团, 分子中氮、氧原子的孤对电子和双键的 π 电子易与碳钢中铁原子3d空轨道配位形成络合物, 从而附着在碳钢表面, 将腐蚀介质与碳钢表面有效隔开, 起到保护作用^[30]. CMCS羧甲基取代度较大时, 其与碳钢表面铁原子发生作用较强, 形成的保护膜更为紧密, 对碳钢的保护作用也更好^[30,31].

3.3.2 分子量的影响

根据图7(A, B), 在相似羧甲基取代条件下, 如CMCS(b)与CMCS(1)、CMCS(c)与CMCS(2)、CMCS

图6 添加 60 mg L^{-1} (A) CMCS(a)~(e)及(B) CMCS(1)~(4)获得 CaCO_3 晶体的XRD图(网络版彩图)

Figure 6 XRD images of CaCO_3 in the presence of (A) CMCS(a)~(e) and (B) CMCS(1)~(4) at the dosage of 60 mg L^{-1} , respectively (color online).

图7 投加不同剂量的CMCS(a)~CMCS(e) (A)和CMCS(1)~CMCS(4) (B)在 0.1 mol L^{-1} HCl溶液中, 35°C 下对碳钢的缓蚀率(网络版彩图)

Figure 7 The corrosion inhibition rates of (A) CMCS(a)~CMCS(e) and (B) CMCS(1)~CMCS(4) with different dosages to carbon steel in 0.1 mol L^{-1} HCl solution at 35°C (color online).

(d)和CMCS(e)与CMCS(3)和CMCS(4), 高分子量壳聚糖CTS-2制得的CMCS的缓蚀效果普遍低于较低分子量壳聚糖CTS-1制得的CMCS. 这可能是由于碳钢腐蚀过程中产生的腐蚀产物也能够沉积在碳钢表面, 形成一层物理屏障, 从而减缓腐蚀介质的侵蚀^[32], 但腐蚀产物提供保护屏障的同时, 部分没有被吸附的CMCS会与碳钢腐蚀产物中的铁离子螯合形成复合物, 在重力作用下从碳钢表面脱落, 导致裸露的碳钢表面再次发生腐蚀, 其中CMCS分子量越大, 形成的复合物分子量也越大, 而更易脱落, 造成整体缓蚀率的下降, 所以通过分子量较小的壳聚糖制得的CMCS的缓蚀效果会优于分子量较大的壳聚糖制得的CMCS^[33]. 这一结果与此前文献报道一致^[31~33].

3.3.3 投加量的影响

除了羧甲基取代度与分子量结构因素外, 投加量也是影响缓蚀剂缓蚀性能的重要因素. 根据图7, 不同分子量壳聚糖获得的不同取代度CMCS样品对碳钢的缓蚀作用均是先随着投加量的增大而快速增强, 达到最大缓蚀率后缓蚀效率逐渐趋于平缓. 这是由于随着CMCS投加量的增加, 参与反应的官能团数量随之增多, 碳钢材料表面覆盖的保护膜越加完整致密, 缓蚀效果增强; 而当投加量进一步增加时, 形成的吸附膜已逐渐饱和, 因此投加量增加不再进一步提高其抑制效率^[34].

根据图7及表1, CMCS最佳投加量为40~80 mg L⁻¹, 最高缓蚀率约为75%, 与一种具有较好溶解性的壳寡糖(最佳投加量为200 mg L⁻¹, 最高缓蚀率

为61%)^[35]相比, 经过简单的羧基化改性, CMCS缓蚀率有着较为明显的提升, 用量也大大减少, 不仅具有显著的环保特点, 还有效地提高其性价比, 节约了使用成本.

3.3.4 温度的影响

选取羧甲基取代度相近但由不同分子量壳聚糖制得的CMCS(d)和CMCS(4)为代表, 进一步研究不同温度对腐蚀速率的影响, 结果如图8所示. 在每一个考察温度点下, 由分子量较低的CTS-1制得的CMCS(d)抑制效果均优于由分子量较高的CTS-2制得的CMCS(4), 进一步证明了CMCS缓蚀性能的分子量依赖性. 此外, 在25~45℃考察温度范围内, 两种CMCS抑制效率均先随温度的升高而增强, 温度在35℃时缓蚀率达到最大值, 随着温度的进一步增加, 抑制率下降. 这是因为随着温度的升高, 缓蚀剂分子的热运动加快, 有利于加快CMCS吸附在碳钢表面形成吸附膜, 抑制腐蚀介质的侵蚀, 缓蚀率增强^[34,36]. 当温度超过最佳温度后, 吸附在碳钢表面的CMCS分子解吸效率也随之增加; 另外, 较高的温度还会加速金属的溶解速率^[36], 导致腐蚀速率增加及最终缓蚀率的降低.

抑制腐蚀过程通常是缓蚀剂分子直接吸附在金属表面上或还存在与腐蚀产物等二级化合物的反应, 吸附程度受缓蚀剂性质、化学结构、分子上电荷的分布以及金属上的电荷等参数的影响^[32~34,36]. 进一步对CMCS(d)和CMCS(4)于最佳温度条件下(35℃)的吸附等温线应用不同模型进行拟合, 讨论其表面吸附过程. 图9结果表明Langmuir等温模型能较好地描述两种

图8 CMCS(d) (A)和CMCS(4) (B)分别在0.1 mol L⁻¹ HCl溶液中, 不同温度下对碳钢的缓蚀率(网络版彩图)

Figure 8 The corrosion inhibition rates of (A) CMCS(d) and (B) CMCS(4) in 0.1 mol L⁻¹ HCl solution at different temperatures, respectively (color online).

图9 CMCS(d)和CMCS(4)的吸附等温线(网络版彩图)
Figure 9 The adsorption isotherms of CMCS(d) and CMCS(4) (color online).

CMCS的吸附过程(线性回归系数 $R^2 > 0.99$), 说明CMCS在碳钢表面是单分子层吸附.

Langmuir:

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{\text{ads}}} + C, \quad \theta = \eta_c/100 \quad (6)$$

吸附自由能:

$$\Delta G_{\text{ads}} = -RT \ln(1 \times 10^6 K_{\text{ads}}) \quad (7)$$

其中 C 是缓蚀剂浓度(mg L^{-1}), K_{ads} 是吸附平衡常数, R 是气体常数($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), T 是温度(K).

根据式(6)和(7)计算CMCS(d)和CMCS(4)的吸附自由能 ΔG_{ads} , 分别为 -34.69 和 $-38.7 \text{ kJ mol}^{-1}$. 一般认为 $|\Delta G_{\text{ads}}| < 20 \text{ kJ mol}^{-1}$ 是物理吸附, 吸附行为是带电的金属表面和缓蚀剂分子之间的静电作用所致; $|\Delta G_{\text{ads}}|$

图10 不同浓度CMCS(a)~CMCS(e)和CMCS(1)~CMCS(4)在 0.5 mol L^{-1} HCl溶液中的极化曲线(网络版彩图)
Figure 10 The polarization curves of CMCS(a)~CMCS(e) and CMCS(1)~CMCS(4) with different concentrations in 0.5 mol L^{-1} HCl solution (color online).

$>40 \text{ kJ mol}^{-1}$ 是化学吸附, 这是由于铁原子和缓蚀剂分子之间电荷的转移或/和共享引起的^[37]. 根据上述结果, CMCS在碳钢表面的吸附过程是自发进行的; ΔG_{ads} 绝对值均接近于40, 说明CMCS在金属表面的吸附可能是以化学作用为主的单分子层吸附, 这一结果进一步证实了CMCS在碳钢表面成膜是CMCS上活性功能基团孤对电子与Fe外层空轨道有效配位形成单分子层膜的结果.

3.3.5 电化学方法

(1) 极化曲线

除了失重法, 本文进一步采用极化曲线等电化学方法考察缓蚀机理, 并确定缓蚀剂类型. 图10显示了不同CMCS在 0.5 mol L^{-1} HCl溶液中, 分别在未添加及添加不同浓度的不同CMCS时碳钢的极化曲线. 表2列出了各项电化学参数, 包括 I_{corr} 、 E_{corr} 、阴极塔菲尔

斜率(β_c)、阳极塔菲尔斜率(β_a)以及根据式(4)计算得到的 η_i . 由极化曲线图(图10)可知, 曲线的形状没有明显的差异, 这表明缓蚀剂的缓蚀机制随浓度的增加并没有发生改变^[38]. 根据文献^[38]: E_{corr} 自腐蚀电位的偏移超过85 mV, 说明其是阴极或阳极型缓蚀剂, 图10中每个测试系统中 E_{corr} 值的偏移不大, 均小于85 mV, 说明CMCS属于混合型缓蚀剂, 对阳极的金属溶解和阴极析氢均有抑制作用且强度接近相等^[38,39]. 分析表2中的数据可知, 添加缓蚀剂后, 电流密度下降, 表明缓蚀剂有效减弱了碳钢在酸性溶液中的腐蚀, 在金属表面形成了一层保护层, 这层保护层阻碍了水中腐蚀离子向金属表面的扩散, 从而增强了缓蚀作用^[40]. η_i 表明制得的不同CMCS对碳钢均有良好的抑制效果, 这一结果与失重法实验结果一致.

(2) 电化学阻抗法

除极化曲线外, 本文还通过对电化学阻抗的分析

表 2 不同浓度CMCS(a)~CMCS(e)和CMCS(1)~CMCS(4)极化曲线电化学参数

Table 2 Electrochemical parameters from polarization curves of CMCS(a)~CMCS(e) and CMCS(1)~CMCS(4) with different concentrations

样品	浓度 (mg L^{-1})	E_{corr} (mV vs. Ref)	I_{corr} (μA)	β_a (mV)	β_c (mV)	η_i (%)	样品	浓度 (mg L^{-1})	E_{corr} (mV vs. Ref)	I_{corr} (μA)	β_a (mV)	β_c (mV)	η_i (%)
空白	0	-502.1	8386.4	203.6	194.3	—	空白	0	-502.1	8386.4	203.6	194.3	—
CMCS(a)	10	-520.3	6579.4	193.0	166.6	21.5	CMCS(1)	10	-502.8	7238.4	229.5	215.6	13.7
	50	-503.3	6062.5	147.7	145.8	27.7		50	-508.6	6171.7	197.9	178.7	26.4
	100	-496.0	3569.1	146.9	149.3	57.4		100	-509.1	3354.6	161.4	157.7	60.0
	200	-496.3	3494.9	140.3	139.7	58.3		200	-504.7	2793.2	152.4	155.3	66.7
CMCS(b)	10	-505.8	6679.6	165.1	167.9	20.4	CMCS(2)	10	-523.6	7026.3	223.4	196.9	16.2
	50	-531.4	4033.0	185.4	107.6	51.9		50	-525.0	6052.3	208.7	175.7	27.8
	100	-505.7	3889.4	156.0	138.6	53.6		100	-512.2	3733.5	171.5	161.3	55.5
	200	-506.1	3007.9	157.3	146.2	64.1		200	-510.8	2519.1	164.5	127.5	69.9
CMCS(c)	10	-524.7	6292.0	233.6	174.0	25.2	CMCS(3)	10	-531.8	7777.9	210.5	257.1	7.3
	50	-518.4	4487.8	178.9	146.0	46.5		50	-528.2	5599.2	175.3	213.1	33.2
	100	-506.6	3905.9	159.1	148.8	53.4		100	-519.6	2641.8	165.0	196.3	68.5
	200	-496.1	3485.1	160.4	162.8	58.4		200	-505.7	2981.5	165.0	160.4	64.4
CMCS(d)	10	-520.6	5587.9	233.5	197.1	33.4	CMCS(4)	10	-505.5	7508.8	183.9	213.9	10.5
	50	-509.1	3414.1	185.8	167.3	59.3		50	-515.7	5446.2	168.7	159.2	35.1
	100	-499.5	2751.5	168.8	168.0	67.2		100	-507.9	3211.6	138.8	136.2	61.7
	200	-503.6	2041.7	160.7	156.3	75.7		200	-504.6	3078.2	117.7	118.6	63.3
CMCS(e)	10	-523.6	6723.1	227.0	204.0	19.9							
	50	-518.0	4419.3	187.5	177.4	47.3							
	100	-515.0	3016.6	163.7	160.8	64.0							
	200	-513.3	2734.7	159.1	142.3	67.4							

和拟合, 绘制了奈奎斯特图以进一步探讨缓蚀剂对碳钢的保护作用和潜在机理. 根据图11典型等效电路图来拟合EIS数据, 未加CMCS溶液的阻抗数据可通过简单电路拟合(图11(a)), 等效电路图11(b)用于拟合添加缓蚀剂溶液的相关数据^[41]. R_s 是碳钢和参比电极之间溶液的电阻, R_f 是碳钢表面形成的膜电阻, R_{ct} 表示电荷转移电阻. CPE_f 是薄膜电容, 主要归因于表面膜(缓蚀剂膜层和/或累积的腐蚀产物)的吸附/解吸的电行

为, CPE_{dl} 为双电容, 表示金属的溶解或缓蚀剂形成膜中存在孔洞的电行为^[35]. 其分析结果列于表3.

恒定相元件(CPE)阻抗值:

$$Z_{CPE} = Y_0^{-1}(j\omega)^{-n} \quad (8)$$

双电层电容:

$$CPE_{dl} = (Y_0 R_p^{1-n})^{1/n} \quad (9)$$

其中 $R_p = R_f + R_{ct}$, Y_0 是比例系数, ω 是角频率(rad s^{-1}),

图 11 不添加(a)和添加(b)缓蚀剂的等效模拟电路图(网络版彩图)
Figure 11 The equivalent circuit diagrams (a) without and (b) with inhibitors (color online).

表 3 不同浓度CMCS(a)~CMCS(e)和CMCS(1)~CMCS(4)条件下奈奎斯特图拟合参数

Table 3 Simulated parameters from Nyquist diagrams under different concentrations of CMCS(a)~CMCS(e) and CMCS(1)~CMCS(4)

样品	浓度 (mg L^{-1})	R_s (Ω)	CPE_{dl} (μF)	R_f (Ω)	CPE_f (μF)	R_{ct} (Ω)	η_R (%)	样品	浓度 (mg L^{-1})	R_s (Ω)	CPE_{dl} (μF)	R_f (Ω)	CPE_f (μF)	R_{ct} (Ω)	η_R (%)
空白		1.13	5.05	—	—	14.73	—	空白		1.13	5.05	—	—	14.73	—
CMCS(a)	10	1.36	2.35	9.81	4.03	21.64	31.93	CMCS(1)	10	1.19	2.34	4.21	3.78	18.73	21.36
	50	1.17	2.13	11.46	3.29	26.36	44.12		50	1.29	2.47	5.45	3.78	21.15	30.35
	100	1.55	2.00	11.31	2.61	31.36	53.03		100	1.26	2.64	8.26	3.78	25.05	41.20
	200	1.21	2.08	12.96	2.74	33.82	56.45		200	1.28	2.78	9.33	4.92	34.37	57.14
CMCS(b)	10	1.24	2.53	6.41	7.24	24.83	40.68	CMCS(2)	10	1.25	3.54	3.15	5.55	17.07	13.71
	50	1.16	2.46	11.80	6.13	29.50	50.07		50	1.35	3.03	9.98	4.60	26.34	44.08
	100	1.23	2.25	11.64	6.15	33.43	55.94		100	1.24	3.53	8.24	4.91	34.92	57.82
	200	2.27	1.63	18.26	3.08	36.06	59.15		200	1.25	3.05	7.54	5.62	42.69	65.50
CMCS(c)	10	2.28	2.35	9.15	5.61	23.27	36.70	CMCS(3)	10	1.40	3.42	7.79	7.17	23.34	36.89
	50	1.25	2.30	11.77	5.77	31.82	53.71		50	1.83	3.17	7.42	6.38	30.07	51.01
	100	1.39	1.95	12.09	3.91	44.80	67.12		100	1.29	3.07	6.61	5.64	40.43	63.57
	200	1.48	2.33	9.10	3.44	47.36	68.90		200	2.22	2.26	11.42	5.95	44.31	66.76
CMCS(d)	10	1.41	3.52	3.94	5.99	26.90	45.24	CMCS(4)	10	1.22	3.74	6.12	5.63	23.31	36.81
	50	1.00	4.04	7.02	5.68	33.38	55.87		50	1.09	3.50	5.08	5.87	30.60	51.86
	100	1.16	2.72	7.62	4.26	43.80	66.37		100	1.28	3.10	5.95	5.21	44.11	66.61
	200	1.23	2.21	8.96	3.69	50.38	70.76		200	1.20	2.63	6.36	4.09	49.43	70.20
CMCS(e)	10	1.38	3.90	4.04	6.97	26.45	44.31								
	50	1.93	2.33	8.58	3.55	35.86	58.92								
	100	1.44	2.41	10.17	3.60	43.10	65.82								
	200	1.50	2.14	10.56	3.34	48.35	69.53								

$\omega=2\pi f$), n 是偏差参数, 参数 n 可以是-1~1之间的一个常数.

图12所示的奈奎斯特曲线不是标准的半圆, 这可能是碳钢电极表面具有一定粗糙度和不平坦度造成的^[42]. 这些电弧的半长轴表示腐蚀反应的电荷转移阻力, 半长轴越长, 电荷阻力越大, 发生腐蚀反应也就越困难^[42,43]. 由图12看出, 没有添加CMCS时, 半长轴最短, 随着缓蚀剂浓度的增加, 半长轴越来越长, 表明缓蚀剂的抑制作用在不断增强. 这种增强是金属表面的活性位点因为缓蚀剂的吸附沉积而减少^[42~44], 从而金属的溶解量减少. 由表3中所列阻抗数据可知, R_{ct} 值会随CMCS的增加而增加, 在 100 mg L^{-1} 时, 抑制效率达

到最大; 此外, 与空白溶液相比, 在投加CMCS时, CPE_{dl} 有下降的趋势, 这进一步证实了碳钢表面形成了保护膜^[45]. CPE_{dl} 随缓蚀剂浓度的增加而降低, 是由于CMCS在碳钢和溶液界面处吸附作用增强. 根据Helmholtz模型, 如式(10)所示:

$$CPE_{dl} = \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon}{d} A \quad (10)$$

其中 d 表示薄膜厚度, ε_0 是空气介电常数, ε 是局部介电常数, A 是电极有效面积. CPE_{dl} 的减少可能是由于 ε 的减少或膜厚度 d 的增加. 上述原因均可抑制铁离子从界面扩散到溶液中, 从而减缓铁的腐蚀溶解. 根据文献报道^[43~45], 有效的耐腐蚀性与高 R_{ct} 和低 CPE_{dl} 值有关. 因

图 12 不同浓度CMCS(a)~CMCS(e)和CMCS(1)~CMCS(4)在 0.5 mol L^{-1} HCl溶液中的电化学阻抗谱(网络版彩图)

Figure 12 The electrochemical impedance spectra of CMCS(a)~CMCS(e) and CMCS(1)~CMCS(4) with different concentrations in 0.5 mol L^{-1} HCl solution (color online).

此, 表3计算结果进一步证实CMCS对碳钢腐蚀有较好的抑制作用, 且缓蚀作用随壳聚糖浓度的增加而增强.

4 结论

CMCS是一种结构最为简单的水溶性壳聚糖衍生物. 本文研究发现, 不同分子量壳聚糖制得的CMCS不仅能有效抑制 CaCO_3 垢的生成, 还能大大减缓碳钢在酸性溶液中的腐蚀程度. 相同羧甲基取代度条件下, 分子量较小的CMCS阻垢与缓蚀性能优于分子量大的CMCS; 羧甲基取代度越高, 阻垢效果越佳. CMCS缓蚀效果与其阻垢性能具有相似的分子量及羧甲基取代度依赖性. CMCS阻垢率与缓蚀率均随着药剂投加量的

增加而先增加后趋于不变或略有下降, 而缓蚀效果随着温度的增加先升高后下降. SEM和XRD结果表明, 药剂阻垢机理主要为CMCS与 Ca^{2+} 离子有着较好的螯合作用, 并能有效分散 CaCO_3 微晶, 同时还具有晶格畸变作用, 诱导 CaCO_3 形成稳定性较弱的球霏石和文石结构, 从而较好地抑制了碳酸钙垢的生成. 电化学结果显示, CMCS属于一种混合型缓蚀剂, 能同时抑制阴极和阳极反应, 缓蚀机理主要是CMCS易在金属表面通过吸附作用形成保护膜, 该吸附过程符合Langmuir单分子层吸附模型. 总之, 由于CMCS不仅具有较好的阻垢与缓蚀效果, 还有着绿色环保等重要特征, 环境效益显著, 因而CMCS作为一种绿色阻垢缓蚀剂材料在未来水处理行业中应具有广阔的应用前景.

参考文献

- 1 Wang FH, Hao HT, Sun R, Li S, Han R, Papelis C, Zhang Y. *Desalination*, 2014, 335: 64–69
- 2 Li S, Qu Q, Li L, Xia K, Li Y, Zhu T. *Water Res*, 2019, 166: 115094
- 3 Mohammadi Z, Rahsepar M. *J Alloys Compd*, 2019, 770: 669–678
- 4 Rahmani K, Jadidian R, Haghtalab S. *Desalination*, 2016, 393: 174–185
- 5 Zhang H, Zhao L, Liu D, Wang J, Zhang X, Chen C. *Water Res*, 2020, 176: 115742
- 6 LI G B. *Water Quality Engineering* (in Chinese). Beijing: China Architecture & Building Press, 2005. 343 [李圭白. 水质工程学. 北京: 中国建筑工业出版社, 2005. 343]
- 7 Tourir R, Dkhireche N, Ebn Touhami M, Sfaira M, Senhaji O, Robin JJ, Boutevin B, Cherkaoui M. *Mater Chem Phys*, 2010, 122: 1–9
- 8 Hasson D, Shemer H, Sher A. *Ind Eng Chem Res*, 2011, 50: 7601–7607
- 9 Yu W, Huang M, Li A M, et al. *Environ Chem*, 2018, 37: 1293–1310 (in Chinese). [余伟, 黄牧, 李爱民, 等. 环境化学, 2018, 37: 1293–1310]
- 10 Wei H, Gao B, Ren J, Li A, Yang H. *Water Res*, 2018, 143: 608–631
- 11 Yang R, Li H, Huang M, Yang H, Li A. *Water Res*, 2016, 95: 59–89
- 12 Du Q, Song D, Tang YN, Wei H, Li AM, Yang H. *Environ Chem*, 2019, 38: 2081–2092 (in Chinese) [杜晴, 宋荻, 唐宇农, 魏华, 李爱民, 杨虎. 环境化学, 2019, 38: 2081–2092]
- 13 Choi DJ, You SJ, Kim JG. *Mater Sci Eng-A*, 2002, 335: 228–235
- 14 Belakhmima RA, Dkhireche N, Tourir R, Ebn Touhami M. *Mater Chem Phys*, 2015, 152: 85–94
- 15 Bai P K. The effect and mechanism of corrosion inhibitor in circulating cooling water on corrosion of Iron bacteria. Dissertation for Master's Degree. Beijing: Beijing University of Civil Engineering and Architecture, 2020 (in Chinese) [白鹏凯. 循环冷却水中缓蚀阻垢剂对铁细菌腐蚀的影响及机理研究. 硕士学位论文. 北京: 北京建筑大学, 2020]
- 16 Wang Y, Li A, Yang H. *Desalination*, 2017, 408: 60–69
- 17 Macedo RGMA, Marques NN, Paulucci LCS, Cunha JVM, Villetti MA, Castro BB, Balaban RC. *Carbohydrate Polym*s, 2019, 215: 137–142
- 18 Abd-El-Khalek DE, Abd-El-Nabey BA. *Desalination*, 2013, 311: 227–233
- 19 Yin J. Study on the synthesis of new type green scale inhibitors and their antiscaling performances-study on chemical modification of chitosan. Dissertation for Master's Degree. Tianjin: Hebei University of Technology, 2009 (in Chinese) [尹静. 新型绿色阻垢剂的研究与应用—壳聚糖的改性研究. 硕士学位论文. 天津: 河北工业大学, 2009]
- 20 Zhang BR, Zhang L, Li FT, Hu W, Hannam PM. *Corr Sci*, 2010, 52: 3883–3890
- 21 Maher YA, Ali MEA, Salama HE, Sabaa MW. *Arabian J Chem*, 2020, 13: 2964–2981
- 22 Yu W, Wang Y, Li A, Yang H. *Water Res*, 2018, 141: 86–95

- 23 Jessima SJHM, Berisha A, Srikandan SS, S. S. *J Mol Liquids*, 2020, 320: 114382
- 24 Yuan X, Dong S, Zheng Q, Yang W, Huang T. *Chem Eng J*, 2020, 389: 124296
- 25 Yu W, Song D, Li A, Yang H. *J Membrane Sci*, 2019, 577: 20–30
- 26 Chen S H, Feng L Z, Liu H, Pei Y R, Wang C, Zhang A Q. *J South-Central Univ Natl (Nat Sci Ed)*, 2011, 30: 26–33 (in Chinese) [陈胜慧, 冯丽枝, 刘浩, 裴亚茹, 王聪, 张爱清. 中国民族大学学报(自然科学版), 2011, 30: 26–33]
- 27 Wang Y. Synthesis and scale performance research of green polymer inhibition. Dissertation for Master's Degree. Wuhan: Wuhan Institute of technology, 2016 [王娅. 绿色聚合物阻垢剂的合成及其阻垢性能的研究. 硕士学位论文. 武汉: 武汉工程大学, 2016]
- 28 Zhu T, Wang L, Sun W, Yang Z, Wang S, Zhao L, Xiao G, Wang G, Liu Z, Shu X, Liu G. *Powder Tech*, 2019, 356: 990–1000
- 29 Chhim N, Haddad E, Neveux T, Bouteleux C, Teychené S, Biscans B. *Water Res*, 2020, 186: 116334
- 30 El Mouaden K, El Ibrahimi B, Oukhrib R, Bazzi L, Hammouti B, Jbara O, Tara A, Chauhan DS, Quraishi MA. *Int J Biol Macromol*, 2018, 119: 1311–1323
- 31 Zhang QH, Hou BS, Li YY, Zhu GY, Liu HF, Zhang GA. *Corr Sci*, 2020, 164: 108346
- 32 Saraswat V, Yadav M, Obot IB. *Colloids Surfs A-Physicochem Eng Aspects*, 2020, 599: 124881
- 33 Umoren SA, Banera MJ, Alonso-Garcia T, Gervasi CA, Mirifico MV. *Cellulose*, 2013, 20: 2529–2545
- 34 Zhang K, Xu B, Yang W, Yin X, Liu Y, Chen Y. *Corr Sci*, 2015, 90: 284–295
- 35 Wang C, Chen J, Hu B, Liu Z, Wang C, Han J, Su M, Li Y, Li C. *J Cleaner Prod*, 2019, 238: 117823
- 36 Zhao Q, Guo J, Cui G, Han T, Wu Y. *Colloids Surfs B*, 2020, 194: 111150
- 37 Sangeetha Y, Meenakshi S, Sairam Sundaram C. *Int J Biol Macromol*, 2015, 72: 1244–1249
- 38 Wan K, Feng P, Hou B, Li Y. *RSC Adv*, 2016, 6: 77515–77524
- 39 Ji XJ, Gao L, Liu JC, Wang J, Cheng Q, Li JP, Li SQ, Zhi KQ, Zeng RC, Wang ZL. *Colloids Surfs B-Biointerfaces*, 2019, 179: 429–436
- 40 Umoren SA, AlAhmary AA, Gasem ZM, Solomon MM. *Int J Biol Macromol*, 2018, 117: 1017–1028
- 41 HU D. Preparation and study on the mechanism of corrosion-scale inhibition of environmentally friendly corrosion and scale inhibitor without phosphorus. Dissertation for Master's Degree. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2012 [胡丹. 环保型无磷缓蚀阻垢剂的研制及缓蚀阻垢机理研究. 硕士学位论文. 武汉: 武汉理工大学, 2012]
- 42 Chauhan DS, Ansari KR, Sorour AA, Quraishi MA, Lgaz H, Salghi R. *Int J Biol Macromol*, 2018, 107: 1747–1757
- 43 Wang H, Gao M, Guo Y, Yang Y, Hu R. *Desalination*, 2016, 398: 198–207
- 44 Chauhan DS, Mouaden KE, Quraishi MA, Bazzi L. *Int J Biol Macromol*, 2020, 152: 234–241
- 45 Rochdi A, Kassou O, Dkhireche N, Touir R, El Bakri M, Ebn Touhami M, Sfaira M, Mernari B, Hammouti B. *Corr Sci*, 2014, 80: 442–452

Scale and corrosion inhibition performance of carboxymethyl chitosan

Di Song, Wei Yu, Hu Yang^{*}

State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210023, China

^{*}Corresponding author (email: yanghu@nju.edu.cn)

Abstract: A series of carboxymethyl chitosan (CMCS) with various degrees of carboxymethyl substitution was prepared from two chitosan samples with different molecular weights. Static scale inhibition method, scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD), weight-loss method, and electrochemical measurements were taken to study the effects of internal structural factors (molecular weight, degree of carboxymethyl substitution, *etc.*) and external environmental factors (dosage, temperature, *etc.*) of CMCS on the inhibition of CaCO_3 scale and the corrosion on carbon steel, respectively. The results showed that CMCS had good scale and corrosion inhibition effects. Under the similar degree of carboxymethyl substitution, the scale and corrosion inhibition efficiencies of CMCS with low molecular weight were higher than that with high molecular weight; and the higher the degree of carboxymethyl substitution was, the better scale and corrosion inhibition effects it had. SEM and XRD results indicated that the scale-inhibition mechanisms of CMCS were mainly ascribed to its notable chelation and complexation with Ca^{2+} , dispersion effect on CaCO_3 microcrystal, and the distortion of the CaCO_3 lattice, which caused the formation of unstable vaterite and aragonite structures. The results of electrochemical method showed that CMCS was a kind of mixed-type corrosion inhibitors, which could inhibit both cathode and anode reactions. The corrosion inhibition mechanisms were mainly ascribed to that the active functional groups such as hydroxyl, amino and carboxyl groups of CMCS were easy to chelate with Fe to form a monolayer protective film, so as to isolate the corrosion media and achieve the purpose of corrosion inhibition for carbon steel. In short, CMCS, as a green and environmental-friendly water treatment agent, has good scale and corrosion inhibition effect, and a wide application potential.

Keywords: carboxymethyl chitosan, scale inhibition, corrosion inhibition, degree of carboxymethyl substitution, mechanisms of scale and corrosion inhibition

doi: [10.1360/SSC-2020-0220](https://doi.org/10.1360/SSC-2020-0220)