

研究论文

烟柴杆提取物的阻垢和缓蚀性能

郭勇^{1,2}, 王荷芳¹, 刘智勇¹

(¹河北工业大学化工学院, 天津 300130; ²中海油天津化工研究设计院, 天津 300131)

摘要: 研究了烟柴杆提取物提取方式对阻垢性能的影响, 以水作溶剂所得烟柴杆提取物对碳酸钙、硫酸钙和磷酸钙均有较好的阻垢效果。通过红外、XRD、SEM 对烟柴杆提取物阻垢机理进行研究, 认为所得提取物对沉积物质具有阻垢性能是其螯合作用和晶格畸变作用的协同表现。采用旋转挂片法和极化曲线对提取物缓蚀机理进行分析, 烟柴杆提取物作为碳钢缓蚀剂, 属于阳极型的缓蚀剂。由于烟柴杆提取物具有优良的生物降解性, 所以是一种对环境友好型的水处理剂。

关键词: 烟柴杆提取物; 阻垢性能; 缓蚀性能; 腐蚀; 电化学; 结垢

DOI: 10.3969/j.issn.0438-1157.2014.01.039

中图分类号: TQ 025.1

文献标志码: A

文章编号: 0438—1157 (2014) 01—0298—07

Scale and corrosion inhibition performance of tobacco rob extract

GUO Yong^{1,2}, WANG Hefang¹, LIU Zhiyong¹

(¹School of Chemical Engineering and Technology, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China;

²CNOOC Tianjin Chemical Research & Design Institute, Tianjin 300131, China)

Abstract: The effect of different extraction methods on scale inhibition of tobacco rob extract was studied. The extract had good inhibition performance for calcium carbonate, calcium sulfate and calcium phosphate. The scale inhibition mechanism was studied with IR, XRD and SEM. The extract had good scale inhibition performance for deposition because of collaborative features of chelation function and distortion function. The method of rotary coupon test and polarization curve were used to study corrosion inhibition mechanism of tobacco rob extract. The extractor was an anodic corrosion inhibitor for carbon steel. The tobacco rob extract was an environment-friendly water treatment agent with excellent biodegradability.

Key words: tobacco rob extract; scale inhibition performance; corrosion inhibition performance; corrosion; electrochemistry; fouling

引 言

在循环冷却水系统中, 一般需要添加缓蚀阻垢剂以达到延缓腐蚀、提高循环冷却水浓缩倍率、节约水资源、减少废水排放的目的。目前研究应用较多且阻垢效果较好的阻垢剂包括磷酸盐类阻垢剂和聚合物阻垢剂, 磷酸盐类阻垢剂如羟基亚乙基二膦

酸(HEDP)、氨基三亚甲基膦酸(ATMP)及2-膦酸丁烷-1,2,4-三羧酸(PBTCA)等, 但这些磷酸盐类阻垢剂容易水解或被系统中存在的杀生剂氧化分解, 生成 PO_4^{3-} , 经与水中含量较高的 Ca^{2+} 作用生成多种类型的磷酸钙沉淀。磷酸盐类阻垢剂不仅容易产生磷酸钙沉积, 而且因为含磷还可以充当水中细菌和藻类的营养成分, 易引起水源的富营养化造成水

2013-07-01 收到初稿, 2013-10-29 收到修改稿。

联系人: 王荷芳。第一作者: 郭勇(1978—), 男, 博士, 高级工程师。

基金项目: 化学工程联合国家重点实验室开放课题项目(Skloche-K-2011-04)。

Received date: 2013-07-01.

Corresponding author: WANG Hefang, whf0618@163.com

Foundation item: supported by the State Key Laboratory of Chemical Engineering (Skloche-K-2011-04).

资源的污染。聚合物阻垢剂按照聚合成分, 可将其分为天然聚合物阻垢剂和合成聚合物阻垢剂两大类, 天然聚合物阻垢剂国内外研究最多的绿色阻垢剂主要是聚天冬氨酸 (PASP) 和聚环氧琥珀酸 (PESA), 目前研究主要集中在对 PASP 和 PESA 改性后的阻垢、缓蚀性能上^[1-3]。合成聚合物阻垢剂按照组成成分可以分为均聚阻垢剂、二元聚合物阻垢剂、三元和多元聚合物阻垢剂, 目前研究主要集中在设计新型聚合物结构来提高其阻垢、缓蚀性能^[4-6]。随着人们环保意识的提高, 许多国家开始限制有毒、有害物质及磷的排放, 进入 21 世纪后, 无毒、低磷或者无磷配方, 可生物降解的绿色阻垢分散剂成为阻垢剂研究的主要方向。

植物提取物因其对环境友好、容易获得和可再生等优点使人们一直没有放弃它在缓蚀、阻垢方面的性能研究。油橄榄叶^[7]、槟榔膏^[8]、白花^[9]等植物提取物均具有一定的缓蚀、阻垢效果, 研究主要集中在上述物质在各种介质中的缓蚀效果方面, 但目前未见有烟柴杆提取物缓蚀、阻垢性能及机理的相关报道。在中国, 每年香烟产量高达 $(500 \sim 550) \times 10^6$ t, 烟柴杆占烟柴质量的 60%, 烟柴杆一般作为农业废弃物进行焚烧, 不仅造成能源的严重浪费, 而且成为环境污染源之一^[10-11]。

为了更好地利用烟柴杆这一生物质资源, 本文研究了烟柴杆提取物提取方式对阻垢性能的影响, 通过红外、XRD、SEM 对提取物阻垢机理进行研究, 采用旋转挂片法和极化曲线对提取物缓蚀机理进行分析。

1 实验材料和方法

1.1 材料

烟柴杆产自河北省石家庄灵寿县, 粉碎后过筛 (48~74 μm), 实验前在 105℃ 的恒温烘箱干燥 12 h。其余均为市售分析纯试剂, 配制溶液所用的溶剂水均为去离子水。

1.2 烟柴杆提取

称量一定量干燥过的烟柴杆及 100 ml 提取剂加入三口烧瓶中, 提取剂回流温度提取、提取时间 2 h, 提取结束后冷却至室温, 抽滤并称量滤液质量, 将滤饼在 105℃ 的恒温烘箱干燥 12 h 后并称重。提取物浓度的计算方法为加入烟柴杆的质量减去干燥后滤饼质量后除以滤液质量。

1.3 烟柴杆提取物阻垢、缓蚀性能测定

(1) 阻碳酸钙性能的测定 根据国家标准

《GB/T 16632—2008 水处理剂阻垢性能的测定-碳酸钙沉积法》在 80℃ 下恒温 10 h, 然后以钙黄绿素为指示剂, 用 EDTA 标准溶液滴定滤液中钙离子的含量。阻垢率按式(1)计算

$$E = \frac{M_2 - M_1}{M_0 - M_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中 M_0 为实验前配制好的试液中的钙离子浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; M_1 为未加阻垢剂的空白试液实验后的钙离子浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; M_2 为加入阻垢剂的试液实验后的钙离子浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

(2) 阻硫酸钙性能的测定 根据国家标准《SY/T 5673—93 油田用防垢剂性能评定方法》在 70℃ 下恒温 10 h, 钙离子分析方法同阻碳酸钙性能的测定中钙离子分析方法, 阻垢率按式(1)计算, 其中 M_0 为实验前配制好的试液中钙离子浓度的 1/2。

(3) 阻磷酸钙性能的测定 根据国家标准《GB/T 22626—2008 水处理剂阻垢性能的测定-磷酸钙沉积法》在 80℃ 下恒温 10 h, 钙离子分析方法同阻碳酸钙性能的测定中钙离子分析方法, 阻垢率按式(1)计算。

(4) 缓蚀性能的测定 根据国家标准《GB/T 18175—2000 水处理剂缓蚀性能的测定-旋转挂片法》实验温度 $40^\circ\text{C} \pm 1.0^\circ\text{C}$, 试片为未预膜 A₃ 碳钢试片。缓蚀率 X 按式(2)计算

$$X = \frac{X_0 - X_1}{X_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中 X_0 为试片空白实验的腐蚀率, $\text{mm} \cdot \text{a}^{-1}$; X_1 为试片的腐蚀率, $\text{mm} \cdot \text{a}^{-1}$ 。

(5) 极化曲线测试 根据 GB/T 16632—2008 配制实验水样, 以处理好的 A₃ 碳钢试片为工作电极, 在室温 25℃ 下浸泡 30 min 后待用。参比电极: 饱和甘汞电极, 辅助电极: 铂电极, 扫描范围 -0.4~1.4 V, 扫描频率为 $2 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 待电化学测试系统稳定后开始测量极化曲线, 温度为 25℃。

1.4 生物降解性测定

取 50 g 花园土溶于 500 ml 自来水中, 搅拌均匀后静置 2 h, 用粗滤纸进行抽滤, 弃去最初的 200 ml 滤液作为接种物, 在含有 500 ml 试样溶液的锥形瓶内加入 2 ml 花园土接种物, 密封, 25℃ 恒温, 参照高锰酸钾法 (GB/T 15456—2008) 测量试液第 4 d、第 8 d 的 COD 值。生物降解率的计算式为

$$\text{降解率} = \frac{1 - (W_t - W_{t0})}{W_0 - W_{00}} \times 100\%$$

式中 W_t 为 t 时刻实测得含有降解物的接种试样液的 COD 值; W_{t0} 为 t 时刻实测得空白接种试样液的

COD 值; W_0 为实测得含有降解物的接种试样液的 COD 初始值; W_{00} 为实测得空白接种试样液的 COD 初始值。

2 实验结果与讨论

2.1 提取物阻垢性能

2.1.1 提取溶剂对阻碳酸钙垢性能的影响 从图 1 可以看到, 以水为提取剂所得提取物的阻碳酸钙垢效果要远远好于以乙醇和丙酮为溶剂时的情况。以水为提取剂所得的提取物对碳酸钙的阻垢率随着其用量的增加而增加, 烟柴杆提取液在达到 $1867 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时阻垢率达到最大为 78.1%。对提取物进行真空干燥后进行红外分析 (Bruker TENSOR 27), 从红外谱图中看出 (图 2), 3415 cm^{-1} 有强的特征吸收峰, 并且在 1082 cm^{-1} 有较强的吸收峰, 两个峰分别为 $-\text{OH}$ 的特征吸收峰和 $\text{C}-\text{O}$ 的伸缩振动, 据此判断提取液中的化合物应该含有羟基, 在 1603 cm^{-1} 有较强的吸收峰, 为羰基的特征峰, 吸收峰波数较低, 应为羧酸盐类的羰基伸缩振动。提取物含有一 COOH , $-\text{OH}$ 官能团, 均为亲水性官能团, 能更好地溶于强极性的水中^[12]。

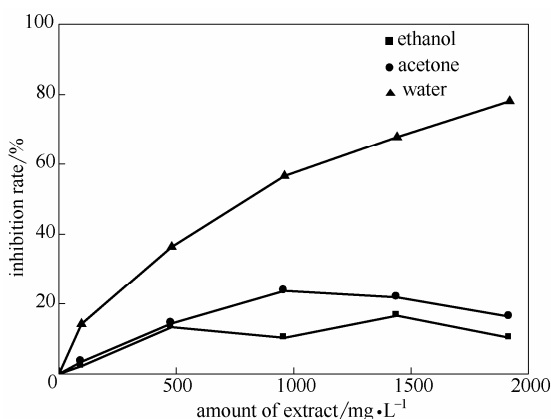


图 1 不同溶剂对提取物阻碳酸钙垢性能影响

Fig. 1 Effect of different solvents on calcium carbonate inhibition of extract

提取物占烟柴杆质量的 32.5%, 主要组分为有机酸、多酚类化合物、糖、烟碱、色素和一些水溶成分。提取液中有有机酸部分以游离酸的形式存在、部分以酯或盐的形式呈结合态存在, 使用硫酸为催化剂, 对烟叶中有机酸进行甲酯衍生化^[13-14], 通过 GC-MS 对产物进行定性分析, 提取物中有机酸组分复杂, 共鉴定了 30 多种挥发及半挥发性有机酸, 主要为 3-甲基丁酸、苯乙酸、辛酸、十四酸、十六酸, 总有机酸占提取物质量的 3.15%。采用高效液相色谱

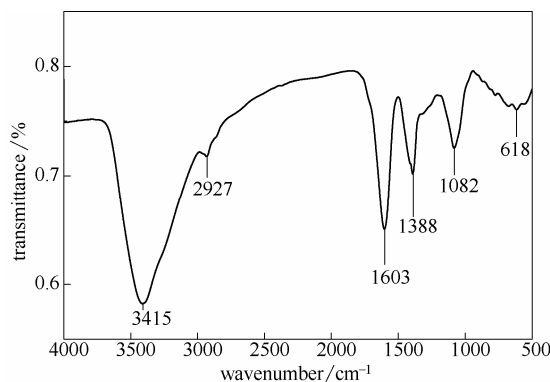


图 2 烟柴杆提取物的 IR 谱图

Fig. 2 IR spectrum of tobacco rob extract

谱法 (YC/T 202—2006, 烟草及烟草制品-多酚类化合物绿原酸、茛菪亭和芸香苷的测定) 对提取液中部分多酚类化合物进行分析, 总酚类化合物占提取物质量的 2.78%。采用芒森·沃克法 (YCT 32—1996 烟草及烟草制品水溶性糖的测定) 对提取物中总糖含量进行测定, 总糖类化合物占提取物质量的 65.4%。总烟碱采用紫外分光光度法测定^[15], 烟碱水溶液对特定波长 (308.5 nm) 的紫外光具有最大的吸收能力, 且其吸光度与烟碱的含量呈正比, 提取物中烟碱含量为 2.64%。其他 27.1% 为色素和一些未知水溶成分。提取物中丰富的一 COOH , $-\text{OH}$ 官能团来自于有机酸、多酚类化合物、糖。

2.1.2 提取物用量对阻硫酸钙垢性能的影响 对以水为提取剂的提取物用量对阻硫酸钙垢性能影响进行考察 (图 3), 从图 3 可以看出, 提取物用量较低时, 随着提取物用量的增大对硫酸钙阻垢率逐渐增大, 提取物用量在 $388.9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时硫酸钙阻垢率达到 85%, 进一步提高提取物的用量, 阻垢率没有提高, 提取物用量大于 $768.9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 阻垢率

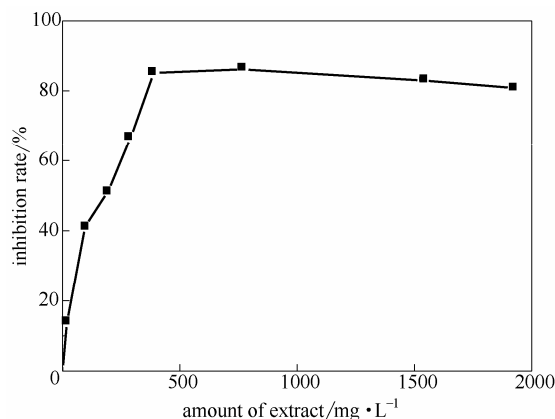


图 3 提取物用量对阻硫酸钙垢性能的影响

Fig. 3 Effect of amount of extract on calcium sulfate inhibition

略有下降。原因可能是提取物中 COO^- 会作用于溶液中的钙离子及硫酸钙晶胚中的钙离子, 随着提取物用量增大, 与溶液中钙离子螯合的提取物量会逐渐增多以及在晶胚上吸附的提取物量也会增多, 最后达到饱和。再进一步增加提取物用量, 可能会影响螯合物的稳定性或是吸附的提取物过多而使晶胚沉淀下来从而导致阻垢率下降^[16-18]。

2.1.3 提取物用量对阻磷酸钙垢性能的影响 从图 4 可以看出, 随着提取物用量的增大对磷酸钙的阻垢率逐渐增大, 当提取物用量为 $1716 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 对磷酸钙阻垢率达到 100%, 和对碳酸钙和硫酸钙阻垢性能进行比较, 在低用量范围内, 对磷酸钙的阻垢率最低。提取物与钙螯合后吸附在晶胚表面, 其阻垢效果不仅与提取物螯合钙的能力有关, 还与晶胚表面的结构组成密切相关^[19-22]。当相同用量用于阻磷酸钙垢时, 其阻磷酸钙垢能力相对较弱, 远低于碳酸钙、硫酸钙阻垢率。符嫦娥等^[23]对马来酸酐/烯丙基聚乙二醇羧酸钠阻磷酸钙垢性能进行研究, 发现醚氧原子可以与钙作用, 通过氧原子吸附在磷酸钙晶胚的表面, 阻止磷酸钙晶体的进一步形成。在低用量对磷酸钙阻垢率低和提取物中 $-\text{OH}$ 含量较低有关。

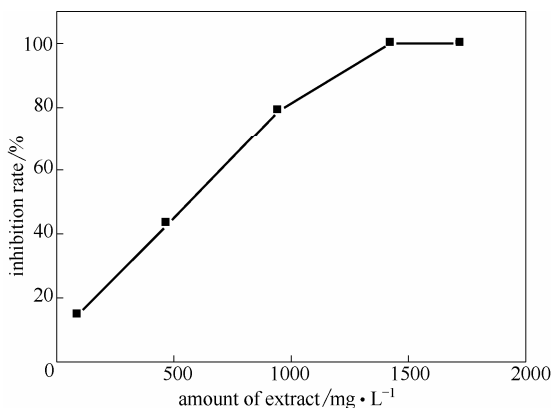


图 4 不同提取物用量对阻磷酸钙垢性能的影响

Fig. 4 Effect of amount of extract on calcium phosphate inhibition

2.2 提取物阻垢机理

PBTCA 是目前广泛使用且效果较好的有机磷阻垢剂, 为了对烟柴杆提取物阻碳酸钙机理进行探究, 与添加 PBTCA 形成的碳酸钙垢进行比较。碳酸钙垢 IR 分析如图 5 所示。未加入阻垢剂的碳酸钙 IR 在 $700 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ 处有两个吸收峰, 其中的 710 cm^{-1} 为方解石的吸收峰。在加入烟柴杆提取液的碳酸钙 IR 中仍然只是有 710 cm^{-1} 的方解石的特征吸

收峰^[24-25], 而加入 PBTCA 后的碳酸钙 IR 中出现了 745 cm^{-1} 和 707 cm^{-1} 的吸收峰, 并且方解石吸收峰强度减弱, 745 cm^{-1} 吸收峰为球霏石型的碳酸钙的特征峰, 这时形成的沉淀为方解石和球霏石两种晶型的混合沉淀。

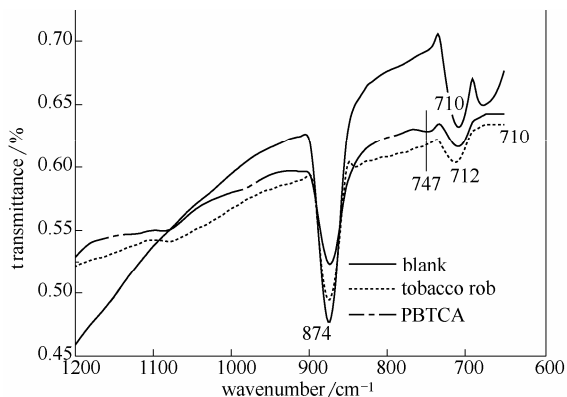


图 5 碳酸钙 IR 谱图

Fig. 5 IR spectrum of calcium carbonate

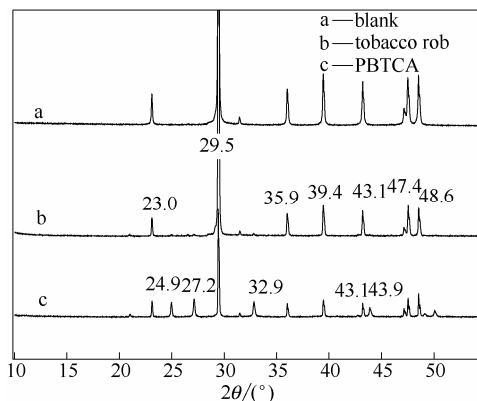


图 6 碳酸钙垢 XRD 谱图

Fig. 6 XRD spectrum of calcium carbonate

碳酸钙垢 XRD (D/MAX-2500) 谱图如图 6 所示, 加入烟柴杆提取液的碳酸钙垢和未加入阻垢剂的碳酸钙垢的衍射峰没有区别, 而加入 PBTCA 后形成的碳酸钙垢衍射峰的位置发生了明显变化, 加入烟柴杆提取液和未加入阻垢剂形成的碳酸钙垢主要是方解石晶形, 而加入 PBTCA 后生成的碳酸钙垢主要是方解石和球霏石晶形的混合物, 结果与 IR 谱图分析结果一致。

提取物中丰富的 $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$ 官能团来自于有机酸、多酚类化合物、糖, 增加了其对水中金属离子的螯合能力, 形成的螯合物为水溶性好、稳定常数较大的配合物, 减少了金属离子的沉积, 达到阻垢的目的。为了更加直观地研究提取物对碳酸钙的阻垢机理, 采用 SEM (SUPRA 55VP) 分别对

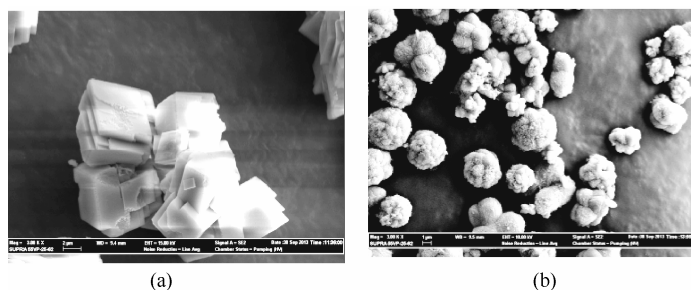
图 7 CaCO_3 垢的 SEM 图

Fig. 7 SEM photograph of calcium carbonate

未加入阻垢剂和加入提取物后得到的碳酸钙垢表面形貌进行分析,加速电压为 10 kV,放大倍数为 3000 倍,其结果如图 7 所示。

由电镜扫描结果可知,不加提取物条件下[图 7(a)],所形成的碳酸钙为棱角分明的有规则的晶体,基本具有方解石晶体的六方晶系结构,且垢的粒径较大。加入提取物后[图 7(b)]析出的晶体与空白垢形相比,明显松散且成不规则形状,垢层疏松。提取物对晶体产生了晶格畸变作用,这是由于提取物不仅能与水中 Ca^{2+} 形成稳定螯合物,同时还能与碳酸钙晶体界面上的 Ca^{2+} 发生螯合作用。从空间位阻来看,提取物较易与晶体扭折位置处的 Ca^{2+} 螯合(图 7 中表现为碳酸钙晶体晶格棱角消失),形成的螯合物占据了晶体正常生长的晶格位置,致使晶体不能按正常规律生长,晶格歪扭,晶粒间聚集困难,形成外形不规则的小晶体[图 7(b)]。这些晶格畸变晶体所形成的垢,难以致密和牢固地接合在设备接触面上,形成容易被水流冲走的软垢。综上所述,提取物对水体中沉积物质具有阻垢性能是其螯合作用和晶格畸变作用的协同表现。

2.3 提取物缓蚀性能

采用旋转挂片法(TD3691)测定了不同烟柴杆提取物用量缓蚀性能(图 8)。由图 8 可知,在提取物用量为 $246 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,缓蚀率较低,为 58.2%。缓蚀率随着用量的增大而明显增大,在提取物用量为 $1759 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,缓蚀率达到 98.7%;当提取物用量大于 $1759 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,随着用量增大,缓蚀率增大不明显。提取物具有良好的缓蚀性能,提取物中的极性基团—COOH、—OH 中的氧原子具有未共用电子对可以成为吸附中心吸附金属,与金属形成五元或六元环状化合物,并且吸附于金属表面上,沿金属表面形成一层致密的保护膜,从而起到缓蚀作用。

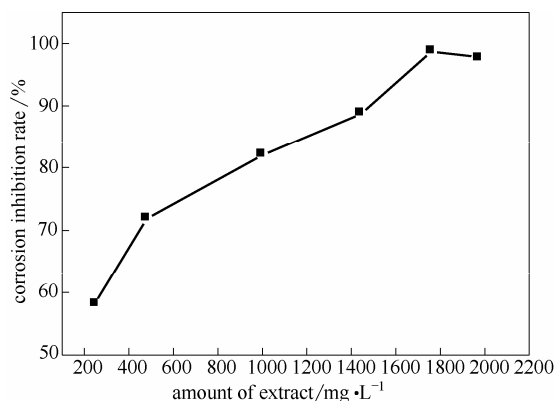


图 8 提取物用量对缓蚀率的影响

Fig. 8 Effect of amount of extract on corrosion inhibition rate

缓蚀剂吸附于金属表面不仅可以改变腐蚀过程局部反应动力学,还可以改变金属的表面状态。电化学测试方法通过对电势、电流等电化学参数的研究来分析缓蚀剂在金属表面的成膜情况,对缓蚀机理进行了初步探讨,进行了极化曲线测试(RCC-I),测试结果如图 9 所示。

从图 9 看出加入烟柴杆提取物的 A3 钢极化曲线(曲线 b、曲线 c)相较于不加缓蚀剂的极化曲线(曲线 a)的电流密度减小,自腐蚀电位向正向移

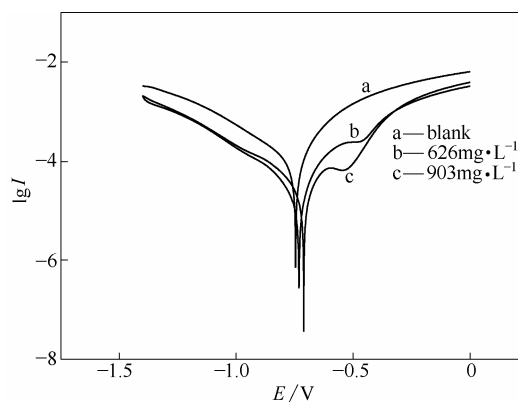


图 9 不同烟柴杆提取物用量的极化曲线

Fig. 9 Polarization curve for different amount of extract

动, 并且缓蚀剂用量越大, 腐蚀电位向正向移动得越多。由于缓蚀剂的加入, 极化曲线上阳极曲线斜率较未加缓蚀剂的阳极曲线斜率增大, 使得阳极极化电流受到抑制, 从而达到缓蚀的目的, 这也说明烟柴杆提取物属于阳极型的缓蚀剂^[26-27]。

2.4 烟柴杆提取物生物降解性能

随着人们环保意识的不断加强, 对水处理剂的降解性能要求越来越高。生物降解性是指有机物在微生物的作用下转化为代谢物等其他一些小分子物质, 并且产生二氧化碳和水。合成有一定的生物降解性能, 被微生物分解生成对环境无害的物质是绿色水处理剂的重要研究方向。烟柴杆提取物降解性能如表 1 所示。

表 1 提取物生物降解率

Table 1 Biodegradation rate of extract	
Time/d	Biodegradation rate/%
4	26.1
8	40.0
12	50.5
20	63.4

随着时间的延长, 烟柴杆提取物的可降解率逐渐增大, 在第 8 d 时生物降解率达到 40%, 在第 20 d 时生物降解率达到 63.4%, 根据待测物质的可生物降解性标准来判断^[27], 第 8 d 时生物降解率大于 30%或第 20 d 时生物降解率大于 60%, 属于易降解物质。烟柴杆提取物具有优良的生物降解性, 是一种对环境非常友好型的水处理剂。

3 结 论

(1) 以水作溶剂对烟柴杆进行提取, 提取物主要组分为有机酸、多酚类化合物、糖、烟碱、色素和一些水溶成分。所得提取物对碳酸钙、硫酸钙和磷酸钙均有较好的阻垢效果, 提取物对水体中沉积物质具有阻垢性能是其螯合作用和晶格畸变作用的协同表现。

(2) 提取物用量为 $1759 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 缓蚀率达到 98.7%, 根据烟柴杆提取物的腐蚀电化学特性分析, 烟柴杆提取物作为碳钢缓蚀剂, 属于阳极型的缓蚀剂。

(3) 对烟柴杆提取物生物降解性能进行了研究, 在第 8 d 时生物降解率达到 40%, 表明烟柴杆提取物具有优良的生物降解性, 是一种对环境友好型的水处理剂。

References

- [1] Liu Dan, Dong Wenbo, Li Fengting, Hui F, Lédion J. Comparative performance of polyepoxysuccinic acid and polyaspartic acid on scaling inhibition by static and rapid controlled precipitation methods[J]. *Desalination*, 2012, **304**(1): 1-10
- [2] Xu Ying, Zhao Linlin, Wang Lina, Xu Suyi, Cui Yuanchen. Synthesis of polyaspartic acid-melamine grafted copolymer and evaluation of its scale inhibition performance and dispersion capacity for ferric oxide[J]. *Desalination*, 2012, **286**(1): 285-289
- [3] Zhang Bingru, Chen Yuning, Li Fengting. Inhibitory effects of poly(adipic acid/amine-terminated polyether D230/diethylenetriamine) on colloidal silica formation[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2011, **385**(1/2/3): 11-19
- [4] Guo Xiaorui, Qiu Fengxian, Dong Ke, Zhou Xin, Qi Jing, Zhou Yang, Yang Dongya. Preparation, characterization and scale performance of scale inhibitor copolymer modification with chitosan[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2012, **18**(6): 2177-2183
- [5] Zhang Ben, Zhou Dapeng, Lü Xiaogai, Xu Ying, Cui Yuanchen. Synthesis of polyaspartic acid/3-amino-1H-1,2,4-triazole-5-carboxylic acid hydrate graft copolymer and evaluation of its corrosion inhibition and scale inhibition performance[J]. *Desalination*, 2013, **327**(1): 32-38
- [6] Ling Lei, Zhou Yuming, Huang Jingyi, Yao Qingzhao, Liu Guangqing, Zhang Peixin, Sun Wei, Wu Wendao. Carboxylate-terminated double-hydrophilic block copolymer as an effective and environmental inhibitor in cooling water systems[J]. *Desalination*, 2012, **304**(1): 33-40
- [7] Abdel-Gaber A M, Abd-El-Nabey B A, Khamis E, Abd-El-Khalek D E. A natural extract as scale and corrosion inhibitor for steel surface in brine solution[J]. *Desalination*, 2011, **278**(1): 337-342
- [8] Suharso, Buhani, Bahri S, Endaryanto T. Gambier extracts as an inhibitor of calcium carbonate (CaCO_3) scale formation[J]. *Desalination*, 2011, **265**(1): 102-106
- [9] Anuradha K, Vimala R, Narayanasamy B, Arockia S J, Rajendran S. Corrosion inhibition of carbon steel in low chloride media by an aqueous extract of hibiscus rosa-sinensis linn[J]. *Chemical Engineering Communications*, 2007, **195**(3): 352-366
- [10] Yang Yi, Li Tan, Jin Shiping, Lin Yixin, Yang Haiping. Catalytic pyrolysis of tobacco rob: kinetic study and fuel gas produced [J]. *Bioresource Technology*, 2011, **102**(23): 11027-11033
- [11] Yang Yi, Jin Shiping, Lin Yixin, Huang Suyi, Yang Haiping. Catalytic gasification of tobacco rob in steam-nitrogen mixture: kinetic study and fuel gas analysis[J]. *Energy*, 2012, **44**(1): 509-514
- [12] Yan Ruixuan(严瑞萱). Application Handbook of Water Treatment Agent(水处理剂应用手册)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2000:264-268
- [13] Clark T J, Bunch J E. Determination of volatile acids in tobacco, tea, and coffee using derivatization-purge and trap gas chromatography-selected ion monitoring mass spectrometry[J]. *Journal of Chromatographic Science*, 1997, **35**(5): 206-208
- [14] Clark T J, Bunch J E. Derivatization solid-phase microextraction gas chromatographic-mass spectrometric determination of organic acids in tobacco[J]. *Journal of Chromatographic Science*, 1997, **35**(5): 209-212
- [15] Wang Longde(王龙德), Cui Peng(崔鹏). Sulfuric acid counter

- extraction method withdraw the smoke alkali from the tobacco[J]. *Journal of Henan Normal University: Natural Science* (河南师范大学学报: 自然科学版), 2010, **38**(5): 142-145
- [16] Xu Hai(徐海), Li Hesheng(酆和生), Wang Dong(王崇). Study on CaSO_4 crystallization process and its influential factors[J]. *Industrial Water Treatment* (工业水处理), 2011, **31**(5): 67-69
- [17] Mei Chaoqun(梅超群), Fan Yongming(樊永明), Zhang Hongli(张洪利), Wu Bo(伍波), Chen Yao(陈瑶), Li Yong(李勇). Properties of scale-inhibiting of containing phosphine hydrolyzed polymaleic anhydride to CaSO_4 [J]. *Applied Chemical Industry* (应用化工), 2009, **38**(5): 645-647
- [18] Xue Xiaoxu(薛小旭), Li Na(李娜), Lu Pin(陆品), Zheng Fangfang(郑芳芳), Yang Weiben(杨维本). Synthesis of polyether-typed non-phosphorous inhibitor and its effects on calcium sulfate inhibition[J]. *Industrial Safety and Environmental Protection* (工业安全与环保), 2012, **38**(7): 12-15
- [19] Nikos S, Dimitra G K, Petros G K. The interaction of diphosphonates with calcitic surfaces: understanding the inhibition activity in marble dissolution[J]. *Langmuir*, 2006, **22**(5): 2074-2081
- [20] Elefthera M, Eleftheria N, Konstantinos D D. Inhibition and dissolution as dual mitigation approaches for colloidal silica fouling and deposition in process water systems: functional synergies[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2005, **44**(17): 7019-7026
- [21] Konstantinos D D, Zafeiria A, Hong Z. Novel calcium carboxyphosphonate/polycarboxylate inorganic-organic hybrid materials from demineralization of calcitic biomineral surfaces[J]. *Applied Material & Interfaces*, 2009, **1**(1): 35-38
- [22] Pazit B Y, Ruti G L, Nissim G, Helga F M. The influence of polyelectrolytes on the formation and phase transformation of amorphous calcium phosphate[J]. *Crystal Growth & Design*, 2004, **4**(1): 177-183
- [23] Fu Chang'e(符嫦娥), Zhou Yuming(周钰明), Xue Mengwei(薛蒙伟), Xie Hongtao(谢洪涛), Wu Wendao(吴文导), Sun Wei(孙伟). Novel phosphorus-free and nitrogen-free anti-scalant for calcium phosphate and Fe(III) [J]. *CIESC Journal* (化工学报), 2011, **62**(2): 525-531
- [24] Wang Jianbo(王剑波), Lu Yuan(卢园), Cao Huaibao(曹怀宝). Study on antiscaling mechanism of polyaspartic acid [J]. *Journal of Anhui University of Science and Technology: Natural Science* (安徽理工大学学报: 自然科学版), 2009, **9**(1): 23-26
- [25] Zhang Guicai, Ge Jijiang, Sun Mingqin. Investigation of scale inhibition mechanisms based on the effect of scale inhibitor on calcium carbonate crystal forms[J]. *Science in China Series B: Chemistry*, 2007, **50** (1): 114-120
- [26] Yan Zhibin(颜志斌). The Synthesis and evaluation of corrosion inhibitor with high $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ content in reaction [D]. Hubei: Huazhong University of Science and Technology, 2009
- [27] Wang Dayong(王大勇). Study on the synthesis and performance of polyaspartic acid and its derivatives [D]. Hubei: Yangtze University, 2009