综述 · 专论

聚环氧琥珀酸在阻垢与缓蚀方面的研究进展

柳鑫华，律文智，孔毅超，王庆辉
（河北理工大学，唐山 063000）

［摘　要］从聚环氧琥珀酸结构分析了在阻垢与缓蚀方面的机理；系统阐述了聚环氧琥珀酸在阻垢与缓蚀方面的研究现状；提出了聚环氧琥珀酸作为缓蚀阻垢剂的发展方向。

［关键词］聚环氧琥珀酸；阻垢剂；缓蚀剂；生物降解性

［中图分类号］TQ225.4　　［文献标识码］A　　［文章编号］1001-3660(2010)02-0083-04

The Study Progress of PESA in Scale-corrosion Inhibition

LIU Xin-hua, *LV Wen-zhi*, *KONG Yi-chao*, *WANG Qing-hui*
(Hebei Polytechnic University, Tangshan 063000, China)

［**Abstract**］The mechanism of corrosion-scale inhibition was analyzed in structure of PESA; Application status of PESA was respectively introduced in scale-corrosion inhibition in detail; At last, development tendency of PESA was discussed.

［**Key words**］PESA; scale inhibitor; corrosion inhibitor; biodegradability

聚环氧琥珀酸（PESA）是国外 20 世纪 90 年代初研制成功的“绿色”水处理药剂。由于其兼有缓蚀、阻垢双重功能，热稳定性能好，无磷非氮，环境友好，代表了水处理剂的发展方向，已成为国内外水处理剂研制、开发的热点。近年来国外在这方面的发展较快，我国一些高等院校自 20 世纪 90 年代末也相继对这类化学水处理剂进行了专项研究。

1　聚环氧琥珀酸(PESA)的结构分析

从 PESA 的结构可以看出，它是一种无氮、非磷有机化合物，分子中含有极性基团：—COOH、—OH、—O—，这些基团中的氧原子具有未共用电子对可以成为吸附中心，从而起到缓蚀的作用，不会引起水体的富营养化，对环境极有利[1]；PESA 溶于水后发生电离，生成带负电的分子链，当 pH 值的增加时，PESA 在水中的离解作用增强，分子链上的电荷密度增大，分子链的延展性增加，即可从卷曲的结构扩展成伸展的结构，负电基团充分暴露在外，有利于吸附在以离子键结合的各种垢的微晶上，从而抑制各种垢晶体的进一步增长，使阻垢率上升[2]。

2　聚环氧琥珀酸(PESA)阻垢应用性能

2.1　单一聚环氧琥珀酸(PESA)的阻垢性能

Brown J M 等[3-4]首先研究了 PESA 的静态阻碳酸钙垢的性能研究。在相同实验条件下，与 HEDP 和 GRK－732 阻碳酸钙垢的性能进行了对比。实验结果表明：当阻垢剂使用质量浓度为 5 mg/L 时，PESA、HEDP 和 GRK-732 的阻垢率分别是 92.4%，75.4% 和 71.4%，当 3 种药剂使用质量浓度为 10 mg/L 时，阻垢率分别是 97.7%，76.1% 和 74.0。PESA 显示出了优异的静态阻碳酸钙垢的性能。其次，Brown J M 研究了 PESA 的静态阻硫酸钡垢的性能研究。相同实验条件下，与 SHMP 阻硫酸钡垢的性能进行了对比。实验结果表明：当药剂使用质量浓度为 1.0 mg/L 时，PESA 和 SHMP 的阻垢率分别为 94.4% 和 63.6%；而当药剂使用质量浓度为 2.5 mg/L 时，阻垢率分别为 100% 和 83.2%；药剂使用浓度为 5.0 mg/L 时，阻垢率均为 100%。PESA 有优异的阻硫酸钡垢的性能。日本花王株式会社对聚环氧琥珀酸进行了应用性能试验研究。结果表明，聚环氧琥珀酸的阻垢性能明显优

［收稿日期］2009-11-03；［收稿日期］2010-01-12
［作者简介］柳鑫华（1971－），女，河北唐山人，讲师，主要从事有机化学实验及教学。

于聚丙烯酸钠、聚马来酸和酒石酸，并且兼具缓蚀性能[5]。国内熊蓉春[6]以马来酸酐为原料，以过氧化物和钒系为催化剂进行环氧化反应，生成环氧琥珀酸，再以稀土为催化剂聚合，制得 PESA，产品最佳相对分子质量范围 400～800，该阻垢剂具有用量小，阻垢性能优异等优点，在高碱度、高固水中阻垢率高，可用于锅炉水处理、冷却水处理、污水处理、海水淡化、膜分离等领域。

吕志芳等[7]采用鼓泡法评价了 PESA 阻碳酸钙垢的性能。在相同实验条件下与 HEDP，HPMA 和 PBTCA 的阻碳酸钙垢的性能进行了比较。实验结果表明，PESA 比 HEDP，HPMA 具有更好的阻垢性能，但比 PBTCA 性能稍差。由于 PESA 结构中含有羧基和醚基 2 种基团，在这 2 种基团的共同作用下使得 PESA 具有较好的阻碳酸钙垢作用。

张冰如等[8]首先研究了 PESA 静态阻 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 的性能。实验结果表明：在阻垢剂质量浓度为 5 mg/L 时，PESA 对 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 的阻垢效果虽不如 PAA1，PAA2，PMAAA，AA/HPA/AMPS，SHMP 及 PTP-2000，但随着 PESA 浓度的增加，其阻垢效率提高；当 PESA 在较高的质量浓度（≥11 mg/L）时，对 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 的阻垢率可达到 100%。因而 PESA 对 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 具有一定的阻垢效果，在一定程度上能完全阻止 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 垢。张冰如等研究了 PESA 静态阻硫酸锶垢的性能，得出 PESA，SHMP，PTP-2000，PAA1 及 PAA2 对 $SrSO_4$ 垢有好的阻垢效果，而 PMAAA，AA/HPAAMPS 及 PBTCA 对 $SrSO_4$ 垢无阻垢效果，PESA 对 $SrSO_4$ 垢的阻垢效果最好，因而 PESA 对 $SrSO_4$ 具有强烈的阻垢效果。张冰如等研究了 PESA 静态阻硫酸钡垢的性能，实验表明 PESA，SHMP 及 PTP-2000 对 $BaSO_4$ 垢有很好的阻垢效果，而 PAA1，PAA2，PMAAA，AA/HPA/AMPS 及 PBTCA 对 $BaSO_4$ 垢在阻垢剂质量浓度为 10 mg/L 时仍无阻垢效果。PESA 对 BaSO4 垢的阻垢效果优于传统的阻 BaSO4 的阻垢剂 SHMP，并且与 PTP-2000 的阻垢效果相当，因而 PESA 对 $BaSO_4$ 具有强烈的阻垢效果。

周晓蔚等[9]首先研究了 2 种 PESA 静态阻硫酸钙垢的性能。在相同实验条件下，与 HPMA 和 HNDC(1)种膜阻垢剂阻硫酸钙垢的性能进行了对比。实验结果表明：PESAⅠ和 PESAⅡ、HPMA 和 HNDC 对硫酸钙垢的沉积都具有溶限效应，其阻垢率随着加药量的增加而增加，到达一定浓度时，阻垢能力不再明显增加。在阻垢剂质量浓度为 8 mg/L 时，对硫酸钙阻垢能力顺序为：HNDC＞HPMA≈PESAⅠ＞PESAⅡ，在较高质量浓度时，这 4 种阻垢剂对硫酸钙的阻垢率接近 100%。周晓蔚等也研究了 2 种 PESA 静态阻硫酸锶垢的性能。在相同实验条件下，与 HPMA 和 HNDC(1)种膜阻垢剂阻硫酸锶垢的性能进行了对比。实验结果表明：PESAⅠ和 PESAⅡ对硫酸锶垢沉积具有很好的抑制作用，PESAⅡ在质量浓度为 4 mg/L 的低剂量下已经有了 85%以上的阻垢率，当 PESAⅡ浓度为 6 mg/L 时，对硫酸锶垢的阻垢率可达到 100%，因而 PESA 能完全阻硫酸锶垢。周晓蔚等也研究了 2 种 PESA 静态阻硫酸钡垢的性能。在相同实验条件下，与 HPMA 和 HNDC(1)种膜阻垢剂阻硫酸钡垢的性能进行了对比。实验结果表明：PESA 是优良阻硫酸钡垢的阻垢剂，其阻垢率随着加药量的增加而增加。PESAⅡ在质量浓度为 2 mg/L 的低剂量下已经有了 80%以上的阻垢率，当 PESAⅡ在质量浓度为 6 mg/L 时，对硫酸钡垢的阻垢率可达到 100%，说明 PESAⅡ能完全阻硫酸钡垢，且比其他阻垢剂阻垢效果好。

余育新等[10]通过分别改变体系的硬度和碱度考察 PESA 阻碳酸钙垢的性能时发现，PESA 更适合于处理高硬度体系，而对于高碱度或者负硬度体系，采用 PESA 处理时，最好能够采取适当的预处理措施来降低其碱度。侯振宇[11]研究了各种合成条件对聚环氧琥珀酸钠阻垢性能的影响，通过对不同投加量的 PESA 阻垢性能测试表明：在投加量分别为 10 mg/L 和 80 mg/L 时，对硫酸钡垢、硫酸锶垢的阻垢率可达 100%。并初步探讨了其阻垢机理。何永智[12]等通过静态阻垢实验、Zeta 电位测定实验、极化曲线测定实验，研究了聚环氧琥珀酸的阻垢、分散及缓蚀性能。重点对聚环氧琥珀酸的阻垢及分散性能作了讨论。实验结果表明了 PESA 阻垢、分散性能优良。将聚环氧琥珀酸(PESA)用于某钢铁厂高炉煤气洗涤水的阻垢分散，取得了令人满意的效果。王毅等[13]以铬酸钾为催化剂，在聚合初期加入蒙脱土合成的 PESA2－MMT 是一种适合于高钙、高温水系的绿色水处理剂，其阻垢性能和 PBTCA 相近。

2.2 聚环氧琥珀酸(PESA)复配物的阻垢性能

为了进一步拓展聚环氧琥珀酸在阻垢与缓蚀方面的应用，将聚环氧琥珀酸与其他高效阻垢分散剂复配，利用他们之间的协同增效作用来提高聚环氧琥珀酸的综合阻垢缓蚀性能而且提高其经济效益是非常必要的。

Betz[14]实验室的研究了 PESA 和 PBTCA 阻 $CaCO_3$ 协同作用。两者复配使用，效果优于单独使用，可大大降低药剂的用量及排放水中的磷含量，既降低成本又利于环保。胡兴钢等[15]系统地研究了聚环氧琥珀酸的阻垢性能、与 PBTCA 的复配协同效应及其

生物可降解性能,并开发了以其为主要成分,适用于油田水处理的阻垢分散 TS-721,模拟现场水质和工艺条件进行实验研究,结果表明:此种药剂阻垢性能良好。侯振宇[16]通过对不同配比下复配后阻垢剂对碳酸钙的阻垢效果的比较,发现当 n(PESA):n(MA-AA-VA-HPA):n(MA-AA-VA-AM) =1:1:1 时,所配的复配阻垢剂阻垢效果最佳。对复配阻垢剂的阻垢效果进行了评定,结果表明,复配后的阻垢剂对于碳酸钙、硫酸钙、硫酸钡、硫酸银等垢盐均有良好的阻垢效果,其综合阻垢性能优于市场常用的阻垢剂。陈云嫩等[17]将 PESA 与 Na_2WO_4 复配,初始 $CaCO_3$ 质量浓度为 240 mg/L、HCO_3^- 为 732 mg/L 的水浓缩,浓缩倍数为 2.0 倍,复配药剂表现出较好的阻垢性能和缓蚀性能,药剂阻垢率 96.21%。

王毅等[18]在一步法合成聚环氧琥珀酸的聚合初期加入有机蒙脱土,成功地将聚环氧琥珀酸颜色变浅,并且合成了聚环氧琥珀酸/有机蒙脱土复合水处理剂(OMMT-PESA)。静态阻垢试验、旋转挂片试验和动态模拟试验结果表明:OMMT-PESA 复合药剂的缓蚀、阻垢性能均优于单一的聚环氧琥珀酸,且该复合药剂与杀生剂有较好的相容性。喻本宏等[19]将合成的 TJ-SI01 是一种有效的阻硅聚合物与 PESA 复配使用。其阻硅效果比单独使用 TJ-SI01 更好,当投加药剂比例 TJ-SI01:PESA=50 时,可以很有效地阻止硅的沉淀,并且维持溶液澄清。当水中含有 Ca^{2+} 时,采用 PESA 与 TJ-SI01 复配,在一定程度上减缓 $CaSiO_3$ 沉淀的形成,达到稳定硅浓度的目的,所以 TJ-SI01 与 PESA 复配可以作为硬水的硅阻垢剂。曾建平等[20]研究了复合阻垢剂 HPMA-PESA 对碳酸钙垢具有良好的阻垢性能,阻垢剂的浓度、温度和浓缩时间对阻垢效果有很大的影响,需要同时考虑。通过实验得出以下结论:其阻垢率随着阻垢剂加入量的增加而增加,并在加入量一定量后,阻垢率趋于平缓;混合阻垢剂的阻垢效率随着浓缩温度的提高而降低;随着浓缩时间的延长,混合阻垢剂的阻垢效率逐渐降低,降低的趋势越来越小。褚奇等[21]研究了季铵化腐植酸、聚环氧琥珀酸、2-膦酸丁烷-1,2,4-三羧酸按质量比 2:1:3 复配成的阻垢缓蚀剂的阻垢效果。研究表明:这种复配产品除对 $Ca_3(PO_4)_2$ 垢的阻垢效果不佳外,对其它类垢的阻垢效果显著。当质量浓度达到 6 mg/L 时,对 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$、$SrSO_4$ 的阻垢率达到 100%;质量浓度达到 8 mg/L 时,对 $CaCO_3$,$BaSO_4$ 的阻垢率达到 100%。王丽梅等[22]研究了单独使用聚环氧琥珀酸用量为 20 mg/L 时,其阻垢率为 87.2%;将聚环氧琥珀酸与磁场协同作用,当用量为 8 mg/L 时,其协同阻垢率已达 88.9%,说明在同样阻垢率下,将磁场与聚环氧琥珀酸协同作用,可以大大减少聚环氧琥珀酸的用量,而且适用于更高硬度水系。

3 PESA 及其复配物的缓蚀性能

国外的研究发现 PESA 与无机磷酸、有机膦酸盐、甲基苯丙三唑(TTA)等有很好的协同效应,复配后缓蚀效果明显增强[23]。设备清洁,表面仅有肤浅的局部腐蚀。Betz 实验室的研究还表明,PESA 可与锌离子复配.使缓蚀性能增强[24]。熊蓉春[25]研究发现 PESA 同葡萄糖酸钠和 Zn^{2+} 组成的三元配方显示出极强的协同效应,对碳钢的缓蚀率达 96%~99%以上。周晓蔚和赵鑫[26]采用失重法研究了 pH=7.5 的自来水中缓蚀剂聚环氧琥珀酸和 BTA,Zn^{2+} 和硅酸钠复配时对铜的缓蚀效果,实验表明:在缓蚀剂总浓度为 54.5 mg/L,4 种药剂复配时,显示较好的协同效应,缓蚀率为 89%~99%。其最佳配比为 20 mg/L 聚环氧琥珀酸+0.5 mg/LBTA+4 mg/LZn^{2+} +30 mg/L 硅酸钠;电化学动电位极化曲线测试的结果表明:复合配方水处理剂对阳极、阴极均有缓蚀作用。张冰如[27]用失重法研究了在上海自来水中聚环氧琥珀酸对碳钢的缓蚀性能以及 PESA 与 PBTCA、锌盐的缓蚀协同效应。研究表明:聚环氧琥珀酸、PBTCA、锌盐在自来水中对碳钢具有良好的缓蚀协同效应;当进一步增加其组分,如加入 TJWD,能使该三元体系协同效应加强,在本实验条件下其腐蚀率<0.025 mm/a,达到很好的缓蚀水平。李志林等[28]选用聚环氧琥珀酸、有机硅烷偶联剂和除油剂对金属表面进行预处理,在金属表面形成了自组装分子膜,以替代传统的磷化和铬酸钝化工艺用于金属表面预处理。试验表明:经处理后涂层的附着力和耐蚀性显著提高,加入功能高分子材料可用于钢铁的中远期封存防锈。褚奇等[21]研究了季铵化腐植酸、聚环氧琥珀酸、2-膦酸丁烷-1,2,4-三羧酸按质量比 2:1:3 复配成的阻垢缓蚀剂的阻垢效果,并对其缓蚀和杀菌灭藻能力进行评价。研究表明,在质量浓度达到 30 mg/L 时,缓蚀率达到 80%,杀菌率和灭藻率分别达到 95%和 75%。

4 结语

聚环氧琥珀酸作为一种新型的高聚物,具有良好的生物降解性,应用领域广泛,但是价格昂贵和推广技术不成熟的因素,使聚环氧琥珀酸的广泛应用还有难度。需要进一步研究和开发新方法,使聚环氧琥珀酸

这种绿色化学品能够为生产带来更大效益，使生活更加便利。

[参 考 文 献]

[1] 吕志芳，董伟，夏明珠，等. 聚环氧唬拍酸的阻垢缓蚀性能研究[J]. 工业水处理，2001，21(3)：23.

[2] Zurcher S, Graule T. Influence of Dispersant Structure on the Rheological Properties of Highly Concentrated Zirconia Dispersions[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2005，25(6)：863－873.

[3] Betz Laboratories，Inc. Method of Controlling Scale Formation in Aqueous S'ystems：US，5062962[P]. 1991-11-05.

[4] Brown J M. Method of Controlling Scale Formation in Aqueous Systems：US，5147555[P]. 1992-09-15.

[5] 杨巍. 冷却水处理剂的“绿色化”进展[J]. 工业水处理，2000，增刊(1月号)：9－13.

[6] 熊蓉春. 绿色阻垢剂聚环氧琥珀酸的合成[J]. 工业水处理，1999，19(3)：11－13.

[7] 吕志芳，董伟，夏明珠. 聚环氧琥珀酸的阻垢缓蚀性能研究[J]. 工业水处理，2001，21(3)：23－25.

[8] 张冰如，李风亭. 聚环氧琥珀酸的多元阻垢性能[J]. 工业水处理，2002，22(9)：21－24.

[9] 周晓蔚，何蓉，宿伟成. 聚环氧琥珀酸多元阻垢分散性能的研究[J]. 工业水处理，2004，24(12)：46－49.

[10] 余育新，李建军. 聚环氧琥珀酸钠阻碳酸钙垢性能研究[J]. 环境工程，2005，23(1)：85－87.

[11] 侯振宇，张秋禹，李丹. 聚环氧琥珀酸的合成及其阻垢性能研究[J]. 工业用水与废水，2006，37(2)：73－76.

[12] 何永智，张冰如，李风亭，等. 聚环氧琥珀酸用于高炉煤气洗涤水的阻垢分散[J]. 化工进展，2007，26(4)：590－593.

[13] 王毅，冯辉霞，张婷，等. 聚环氧琥珀酸(钠)的合成及阻垢性能研究[J]. 环境科学与技术，2009，32(3)：18－21.

[14] Kesser S M. Method of Inhibiting Corrosion in Aqueous Systems：US，5256332[P]. 1993-10-26.

[15] 胡兴钢，靳晓霞. 油田水处理剂的应用[J]. 工业水处理，2003. 23(11)：30－34.

[16] 侯振宇. 油井高钙、银、钡环境下高效阻垢剂的制备[D]. 西安：西北工业大学，2006.

[17] 陈云嫩，李建军. 新型缓蚀阻垢剂的开发[J]. 工业水处理，2006，26(2)：59－61.

[18] 王毅，冯辉霞，张婷，等. 聚环氧琥珀酸复合药剂阻垢缓蚀性能的中试研究[J]. 现代化工，2006，26(4)：56－58.

[19] 喻本宏，张冰如，李风亭. 新型阻硅聚合物 TJ－SI01 的阻硅性能[J]. 水处理技术，2007，33(12)：50－53.

[20] 曾建平，田海州. 水解马来酸酐－聚环氧琥珀酸复合阻垢剂阻 CaCO3 垢性能的评定[J]. 清洗世界，2007，23(8)：13－15.

[21] 褚奇，梁渠，毛晖，等. 新型三元低磷复配阻垢缓蚀剂的性能研究[J]. 江苏化工，2008，36(4)：14－17.

[22] 王丽梅，刘振法，姜红静，等. 聚环氧琥珀酸的合成、性能及在磁化水中的阻垢协同作用[J]. 水处理技术，2008，34(1)：73－75.

[23] Zidovec D F. Prabhu P M. Calcium Carbonate Scale Controlling Method：US ，5562830[P]. 1996-10-08.

[24] Carey W S，Perez L A，Freese D T，et al. Composition for Controllingscale Formation in Aqueous Systems：US，5866032[P]. 1999-02-12.

[25] 熊蓉春，周庆，魏刚. 绿色阻垢剂聚环氧玻拍酸的缓蚀协同效应[J]. 化工学报，2003. 54(9)：1 323－1 325.

[26] 周晓蔚，赵鑫. 聚环氧琉拍酸对铜缓蚀性能的研究[J]. 腐蚀科学与防护技术，2004，16(3)：172－174.

[27] 张冰如，李辉，李风亭. 聚环氧琥珀酸对碳钢的缓蚀协同效应的研究[J]. 工业水处理，2006，26(2)：53－56.

[28] 李志林，张巧云，陈泽民，等. 用于金属表面预处理的自组装成膜技术研究[J]. 材料保护，2008，41(4)：36－37.