

衣康酸改性聚环氧琥珀酸的合成及其 阻垢缓蚀性能的研究

柳鑫华¹, 王孟依², 贾静娴¹, 韩婕³, 吴卫华⁴

(1.唐山师范学院 化学系, 河北 唐山 063000; 2.中国地质大学 机械与电子信息学院, 武汉 430074; 3.唐山市环境监测中心站, 河北 唐山 063000; 4.华北理工大学 图书馆, 河北 唐山 063000)

摘要: 目的 为了拓宽聚环氧琥珀酸(PESA)的应用范围, 合成了衣康酸改性聚环氧琥珀酸衍生物(IA-PESA), 拟提高 PESA 的阻垢缓蚀性能。方法 用顺酐合成环氧琥珀酸(ESA)和聚环氧琥珀酸(PESA), 再利用 ESA 与衣康酸(IA)聚合制得 IA-PESA, 研究了 IA-PESA 的阻垢和缓蚀等综合性能。用 FT-IR 对 PESA 和 IA-PESA 进行表征。用黏度法测定了 PESA 和 IA-PESA 的分子量。结果 在静态阻垢实验中, 对 CaCO_3 阻垢率达到 90% 以上, 对 CaSO_4 阻垢率高达 95%, 甚至 100%。IA-PESA 分散 Fe(III) 和稳定 Zn^{2+} 性能明显好于 PESA。在静态失重实验中, 当 IA-PESA 与 PESA 的用量均为 150 mg/L 时, 加 IA-PESA 的腐蚀速率明显小于加 PESA 的腐蚀速率。对钙垢和腐蚀试片的 SEM 研究表明, IA-PESA 使致密度较高、晶格结构规整的 CaCO_3 和 CaSO_4 钙垢改变为致密度较低、疏松、形状不规整的晶型结构。IA-PESA 使试片未发生均匀腐蚀和点蚀, 表面光滑。结论 在相同测试条件下, IA-PESA 的阻垢、缓蚀、分散 Fe(III) 和稳定锌性能都好于 PESA, 改变了设备表面钙垢的晶型结构, 减少了垢下腐蚀, 缓蚀作用明显。

关键词: 共聚物; 分子合成; 阻垢缓蚀剂; 分散性能; 阻垢机理

中图分类号: TG174.42 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2019)03-0168-10

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.03.024

Synthesis and Scale Corrosion Performance of Modified Polyepoxy Succinic Acid by Itaconic Acid

LIU Xin-hua¹, WANG Meng-yi², JIA Jing-xian¹, HAN Jie³, WU Wei-hua⁴

(1. Department of Chemistry, Tangshan Normal University, Tangshan 063000, China; 2. Mechanical Engineering and Electronic Information, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China; 3. Tangshan Environmental Monitoring Center, Tangshan 063000, China; 4. Library, North China University of Science and Technology, Tangshan 063000, China)

ABSTRACT: The work aims to extend the application range of polyepoxysuccinic acid (PESA) by synthesizing polyepoxy succinic acid derivatives (IA-PESA), so as to improve the anti-scale and corrosion performance of PESA. Epoxysuccinic acid (ESA) and polyepoxysuccinic acid (PESA) were synthesized by anhydride, IA-PESA was prepared by polymerization of ESA and itaconic acid (IA) and then the scale inhibition and corrosion inhibition properties of IA-PESA were studied. PESA and

收稿日期: 2018-08-28; 修订日期: 2018-11-09

Received: 2018-08-28; Revised: 2018-11-09

基金项目: 河北省钢铁联合自然科学基金(B2017209228); 唐山师范学院博士基金(2018A04)

Fund: Supported by Hebei Iron and Steel Union Natural Fund (B2017209228), the Doctoral Fund of Tangshan Normal University (2018A04)

作者简介: 柳鑫华(1971—), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为绿色水处理剂。邮箱: hualiyiwang@163.com

Biography: LIU Xin-hua (1971—), Female, Doctor, Professor, Research focus: green water treatment agent. E-mail: hualiyiwang@163.com

IA-PESA were characterized by FT-IR. The molecular weights of PESA and IA-PESA were measured by viscosity method. In static scale inhibition experiment, the scale inhibition rate to CaCO_3 was over 90% above and that for CaSO_4 was as high as 95% or even 100% under certain experimental conditions. The performances of IA-PESA dispersed Fe(III) and stable Zn^{2+} were significantly better than those of PESA. In static weightless experiments, when the dosage of IA-PESA and PESA were 150 mg/L, the corrosion rate of IA-PESA was significantly lower than that of PESA. From the results of SEM studies of calcium scale and corrosion specimens, CaCO_3 and CaSO_4 with high density and lattice structure were changed into loose and irregular crystal structure with low density by IA-PESA. The SEM of corrosion specimens proved that uniform corrosion and pitting had disappeared and the surface was smooth. Under the same test conditions, the scale inhibition, corrosion inhibition, dispersing Fe(III) and zinc stabilization of IA-PESA are better than those of PESA. IA-PESA changes the crystal structure of calcium scale on the surface of the equipment and reduces the corrosion under the scale, thus playing a significant role in corrosion inhibition.

KEY WORDS: copolymer; molecule synthesis; scale and corrosion inhibitor; dispersibility performance; scale inhibition mechanism

低能耗循环利用的冷却水系统广泛应用于化工、石油加工、发电站、制冷空调设备和造纸厂。而循环水中通常含有粒子、有机物质和结垢离子,例如 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 等^[1-3]。由于水分的蒸发,在使用过程中,这些物质可能被浓缩 4~8 倍。如果循环水达到过饱和状态,沉积物就会在设备和管道的表面成垢,引起垢下腐蚀,使管道完全和部分阻塞损坏,设备传热能力下降,甚至引发锅炉爆炸等事故^[3-5]。众所周知,矿物质垢的主要成分为 CaCO_3 、 CaSO_4 和 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 。 CaCO_3 是在一定 pH 值下形成的,可以用酸溶解除掉;而 CaSO_4 和 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 在水处理厂和热蒸馏过程中也是常见的钙垢沉积物,一旦在设备和管道表面结晶,垢很难去除,这样会引起非常严重的垢下腐蚀^[6-7]。

有许多种类的化学物质可以作为阻垢缓蚀剂来阻止垢的形成。作为阻垢缓蚀剂的物质通常为水溶性分子或聚合物,他们含有羧基、磷酸酯和磺酸基等功能性的基团。虽然磷酸酯和磺酸盐作为阻垢缓蚀剂使用有较高的阻垢率和缓蚀率,但是他们有一个致命的缺点——不能被降解为无毒无害的水和二氧化碳。另外,当磷酸酯被转化为正磷酸盐时,这类物质是藻类萌生的营养物质^[8-11]。之后,马来酸酐共聚物、聚天冬氨酸和聚环氧琥珀酸等非磷和易降解的阻垢缓蚀剂兴起。其中,聚环氧琥珀酸(PESA)是一种具有很好生物降解性,且可抑制高浓度钙离子结晶的阻垢缓蚀剂。柳鑫华等^[12-13]研究了硫脲改性的聚环氧琥珀酸衍生物与 PESA 阻垢缓蚀剂的性能。LIU 等^[14]发现 PESA 用作阻垢缓蚀剂的性能优于聚天冬氨酸。安良海^[15]研究了含磺酸基的聚环氧琥珀酸衍生物的阻垢缓蚀性能等。

本文研究的目的是在降低 PESA 用量的前提下,既拓宽 PESA 的应用范围,又提高 PESA 的综合阻垢缓蚀性能。衣康酸不仅可以通过发酵得到,且来源广泛,成本低,无毒,能生物降解,排放后不会对环境造成危害。而且衣康酸分子中含有双键,化学性质活

泼,能与其他单体发生均聚、共聚反应^[16]。另外,衣康酸在双键的两侧含有两个羧基,可与金属离子螯合,因而合成的含有衣康酸基团的聚合物具有较好的阻垢、分散性能,可使垢下腐蚀减缓,达到提高阻垢缓蚀的综合性能。本文通过自由基聚合的方法得到一种衣康酸改性的聚环氧琥珀酸共聚物(IA-PESA),以 CaCO_3 、 CaSO_4 的阻垢率为指标,通过正交试验找到最佳合成条件。通过红外谱图(FT-IR)对共聚物进行表征。考察了 IA-PESA 在不同条件下的阻垢缓蚀性能。通过扫描电镜(SEM)研究了 IA-PESA 对 CaCO_3 、 CaSO_4 垢和腐蚀试片形貌的改变效果。

1 实验

1.1 主要药品和仪器

实验所用药品为:马来酸酐(AR)、衣康酸(AR)、NaOH(AR)、 NaHCO_3 (AR)、无水 CaCl_2 (AR),天津市津科精细化工研究所。

所用仪器为:DF-101S 加热磁力搅拌器;101-1AB 型鼓风干燥箱;Spectrum 100 型红外光谱仪;HH-4 恒温水浴锅。

1.2 衣康酸改性的聚环氧琥珀酸共聚物(IA-PESA)的合成

1.2.1 环氧琥珀酸(ESA)和聚环氧琥珀酸(PESA)的合成

ESA 和 PESA 合成的反应方程式如图 1 所示。用 15 mL 去离子水将 7.5 g NaOH 溶解,然后冷却至室温。将 9.8 g 的顺酐倒进 250 mL 的三口瓶中,然后在磁力搅拌器搅拌下加入 NaOH 溶液。在 55 °C 温度下进行水解反应,然后加入 0.6 g 的钨酸钠,之后温度升至 65 °C 左右,用滴液漏斗逐滴向其中加入 12 mL 的双氧水环化,20 min 左右加完,在恒速搅拌下反应 2 h,得到环氧琥珀酸钠盐(ESA)。向 ESA 中分 4

次加入 0.8 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 在 90 °C 条件下聚合 2 h, 然后用无水酒精和盐酸 (体积比 1 : 1) 洗涤, 得到淡土黄色黏稠液体, 即聚环氧琥珀酸 (PESA)。

1.2.2 IA-PESA 的合成

IA-PESA 的合成方程式如图 2 所示。称取 2 g ESA 放入三口瓶中, 加入 10 mL 去离子水进行溶解, 待完全溶解后, 加入 1 g 衣康酸, 片刻后加入 0.16 g 过硫酸铵作引发剂, 在恒速搅拌下升温至 95 °C, 反应 5 h, 得到有酯香气味的橘黄色液体, 即为聚环氧琥珀酸的共聚物 (IA-PESA)。

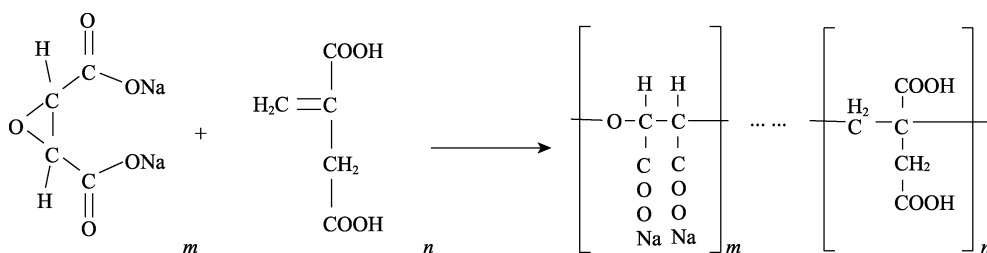


图 2 IA-PESA 的合成方程式
Fig.2 Synthesis equation of IA-PESA

1.3 表征

红外谱图 (FT-IR): 样品与 KBr 以质量比 1 : 100 进行红外谱图的测试, 扫描范围为 400~4000 cm^{-1} 。

微观形貌: 使用 S-4800 扫描电子显微镜测试。条件: 电压为 20 kV, 扫描倍数为 500~5000 倍。

1.4 IA-PESA 性能测试

根据国标 GB/T 16632—2008 进行阻垢缓蚀剂 IA-PESA 阻 CaCO_3 和 CaSO_4 的性能测试。根据文献 [17] 进行分散 Fe_2O_3 能力的测定。测试成垢体系条件如表 1 所示。

表 1 结垢模拟实验中实验参数
Tab.1 Experiment parameters in scale simulation experiment

Scale system	Scaling ion	Concentration/ ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Temperature/°C	Time/h
CaCO_3	Ca^{2+}	400	60	10
	HCO_3^-	800		
CaSO_4	Ca^{2+}	4800	60	10
	SO_4^{2-}	5100		
Fe_2O_3	Ca^{2+}	0.15	50	10
	Fe^{2+}	0.01		

1.5 阻垢缓蚀剂 IA-PESA 稳 Zn^{2+} 性能测试

测试原理: 测试试剂与 Zn^{2+} 生成络合物, 在实验条件下, 根据文献 [18] 测定阻垢缓蚀剂 IA-PESA 与 PESA 稳 Zn^{2+} 性能。

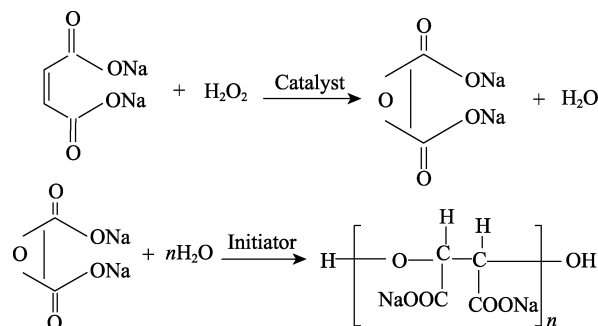


图 1 ESA 和 PESA 合成的反应方程式
Fig.1 Reaction equations for ESA and PESA synthesis

1.6 IA-PESA 的缓蚀性能测定

根据国标 GB/T 18175—2000 测试 IA-PESA 的缓蚀性能。Q235 碳钢作为测试试片, 规格为 50 mm×25 mm×2 mm, 面积为 28 cm^2 , 测定时间为 72 h, 测试温度为 40 °C。

2 结果与讨论

2.1 正交试验

根据实验影响因素, 正交试验确定为四因素三水平。考察 PESA/IA 质量比、引发剂质量分数、反应时间、反应温度等四因素对 IA-PESA 共聚物阻垢性能的影响。四因素三水平设计如表 2 所示。对改性物阻碳酸钙的阻垢率进行测试, 所得结果如表 3。通过分析结果可知, 影响阻垢性能的因素依次为 $C>D>B>A$, 即反应温度影响最强, 其次为反应时间和引发剂质量分数, 单体质量比影响最弱。因此得出 ESA/IA 合成最佳工艺条件为: $m(\text{PESA})/m(\text{IA})=2:1$, 引发剂用量为反应物的 8%, 改性温度为 95 °C, 改性时间为 5 h。

表 2 因素水平表
Tab.2 Factor level

	Factor A	Factor B	Factor C	Factor D
Level	$m(\text{ESA})/m(\text{IA})$	Mass fraction of the initiator/%	Reaction temperature/°C	Reaction time/h
1	1 : 1	8	90	3
2	2 : 1	12	95	4
3	3 : 1	16	100	5

表 3 正交试验结果
Tab.3 Orthogonal experimental results

No.	Factor A	Factor B	Factor C	Factor D	Scale inhibition rate/%
1	1 : 1	8	90	3	74.7
2	1 : 1	12	95	4	90.0
3	1 : 1	16	100	5	92.6
4	2 : 1	8	95	5	96.2
5	2 : 1	12	100	3	92.1
6	2 : 1	16	90	4	82.3
7	3 : 1	8	100	4	89.1
8	3 : 1	12	90	5	91.8
9	3 : 1	16	95	3	88.4
Mean value 1	85.8	86.7	82.9	85.1	
Mean value 2	90.2	91.3	91.5	87.1	
Mean value 3	89.8	87.8	91.3	93.5	
R	4.4	4.6	8.6	8.4	
Primary and secondary order			C>D >B> A		
Optimal levels	A ₂	B ₁	C ₂	D ₃	
Optimal combination			A ₂ B ₁ C ₂ D ₃		

2.2 IA-PESA 结构红外光谱分析

图 3 为 PESA 与 IA-PESA 的红外图谱。由 PESA 的图谱可知,PESA 中的 3410.73 cm⁻¹ 是缔合—COOH 中 O—H 键的伸缩振动吸收峰, 1615.89 cm⁻¹ 和 1402.57 cm⁻¹ 是—COOH 中 C=O 反对称和对称伸缩振动峰, 1311.57 cm⁻¹ 为羟基 O—H 键的弯曲振动吸收峰, 1123.78 cm⁻¹ 为醚键 C—O—C 的反对称伸缩振动吸收峰, 1071.68 cm⁻¹ 为醇羟基的 C—H 键的伸缩振动吸收峰, 858.66 cm⁻¹ 为—COOH 中 O—H 面外变形振动吸收峰。由 IA-PESA 谱图可知, IA-PESA 谱图中除含有 PESA 的特征峰外, 3423 cm⁻¹ 处的—COOH 中 O—H 键的伸缩振动吸收峰明显加强; 1170~1070 cm⁻¹ 为醚键的不对称伸缩振动, 2939 cm⁻¹ 为—CH₂—中 C—H 的伸缩振动^[19-21], 特征峰的变化证明 IA-PESA 共聚物成功合成。

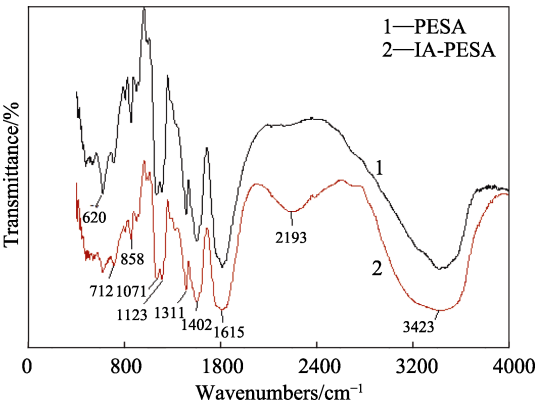


图 3 PESA 与 IA-PESA 的红外谱图
Fig.3 FT-IR Spectra of PESA and IA-PESA

2.3 PESA 和 IA-PESA 分子量的测定

利用黏度法测定了 PESA 和 IA-PESA 的分子量, 测试数据如表 4、表 5 所示。PESA 的黏度为 0.0238, IA-PESA 的黏度为 0.0261。根据测定结果和经验公式^[22]计算出两种分子的粘均分子量, 其中 PESA 为 386.89, IA-PESA 为 465.28。

表 4 PESA 的特性黏度参数
Tab.4 Characteristic viscosity parameters of PESA

Times	t ₀ /s	t/s	η _r	η _{sp}	[η]
1	91.72	95.70	1.0434	0.0434	0.0238
2	91.75	95.72	1.0433	0.0433	0.0237
3	91.75	95.74	1.0435	0.0435	0.0238
Average	91.74	95.72	1.0434	0.0434	0.0238

表 5 IA-PESA 的特性黏度参数
Tab.5 Characteristic viscosity parameters of IA-PESA

Times	t ₀ /s	t/s	η _r	η _{sp}	[η]
1	91.72	96.08	1.0475	0.0475	0.0260
2	91.75	96.13	1.0477	0.0477	0.0261
3	91.75	96.15	1.0480	0.0480	0.0263
Average	91.74	96.12	1.0477	0.0477	0.0261

2.4 IA-PESA 的阻垢性能分析

2.4.1 阻垢剂用量与体系温度对阻垢性能的影响

图 4 所示为 IA-PESA 的用量和温度对 CaCO₃(图 4a) 和 CaSO₄(图 4b) 阻垢性能的影响。由图可知, 当 IA-PESA 的用量和温度改变, CaCO₃ 和 CaSO₄ 的

阻垢率也相应地发生变化。对 CaCO_3 的阻垢率而言, 当 IA-PESA 的用量为 8 mg/L、温度为 70 °C 时, 其阻垢率达 90% 以上; 当 IA-PESA 的用量继续增加, CaCO_3 阻垢率增加并不显著, 而且随着温度的升高, 阻垢率有所降低, 但也在 90% 以上。对 CaSO_4 的阻垢率, IA-PESA 的用量为 7 mg/L、温度达 70 °C 时, 阻垢率也能达到 90%, 并且 IA-PESA 的用量为 8 mg/L、温度在 60 °C 时, 阻垢率已经接近 100%。这主要可能因为 IA-PESA 分子中羧基的增多和 PESA 线性结构的改变, 使 IA-PESA 分子在本实验体系中改变了与 Ca^{2+} 的螯合度或是附加了干扰钙垢的晶体生长, 打破了钙垢的晶型结构, 导致晶体的生长速度受到阻碍, 进而达到很好的阻垢作用。在温度升高时, 阻垢率降低, 可能是 CaCO_3 和 CaSO_4 的形成速率大于螯合物的形成。但阻垢率的降低并不明显, 说明即使在较高的温度下, IA-PESA 与 Ca^{2+} 也有较好的螯合性能^[23]。

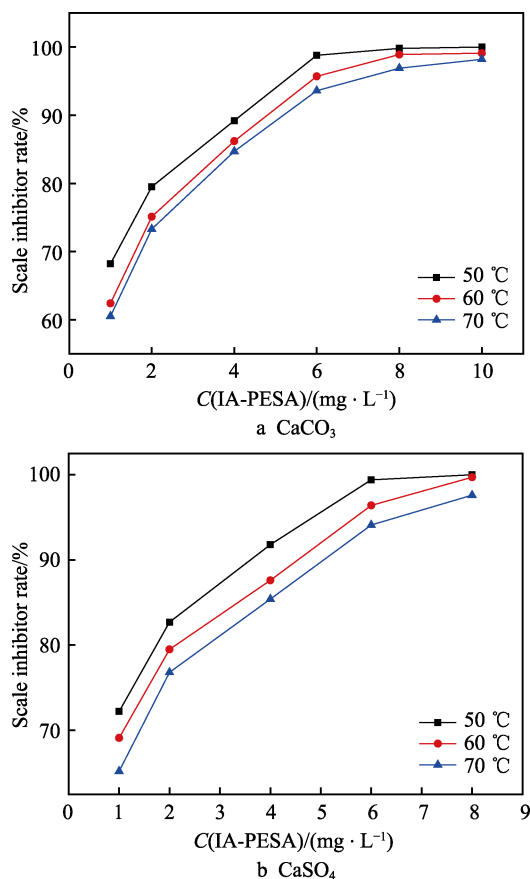


图4 温度与阻垢剂的加入量对 CaCO_3 和 CaSO_4 阻垢性能的影响

Fig.4 Effects of temperature and the dosage of IA-PESA to scale inhibition efficiency of CaCO_3 and CaSO_4

2.4.2 不同 Ca^{2+} 和不同 pH 对阻垢性能的影响

图5为 IA-PESA 的用量为 6 mg/L、温度为 60 °C、时间为 10 h 时, 不同 Ca^{2+} 浓度对 CaCO_3 和 CaSO_4 阻垢性能的影响。当实验体系的 Ca^{2+} 和 pH 变化时,

CaCO_3 和 CaSO_4 的阻垢率发生相应的变化。对阻 CaCO_3 垢而言, 随着 Ca^{2+} 和 pH 的增大, 阻垢率有一定程度的降低。当 pH=10, Ca^{2+} 的质量浓度从 200 mg/L 升高到 1000 mg/L 时, 阻垢率只下降 3% 左右, 且当 Ca^{2+} 达到 1000 mg/L 时, 阻垢率也在 90% 以上。对阻 CaSO_4 垢而言, 随着 Ca^{2+} 和 pH 的增大, 阻垢率也出现一定程度的降低, 当 pH=10, Ca^{2+} 的质量浓度从 3600 mg/L 升高到 7200 mg/L 时, 阻垢率也只下降 3% 左右, 而且当 Ca^{2+} 达到 7200 mg/L 时, 阻垢率在 95% 左右。说明 IA-PESA 在较高的 Ca^{2+} 和较强的碱性条件下, 也有很好的适应性。IA-PESA 阻垢率在 pH 较高的环境中也较高, 可能是因为溶液中 CaCO_3 和 CaSO_4 分散粒子的表面电荷减小并不明显所致。此外, 在 Ca^{2+} 较高的环境中, IA-PESA 对钙离子的容忍度也很好^[24-25]。

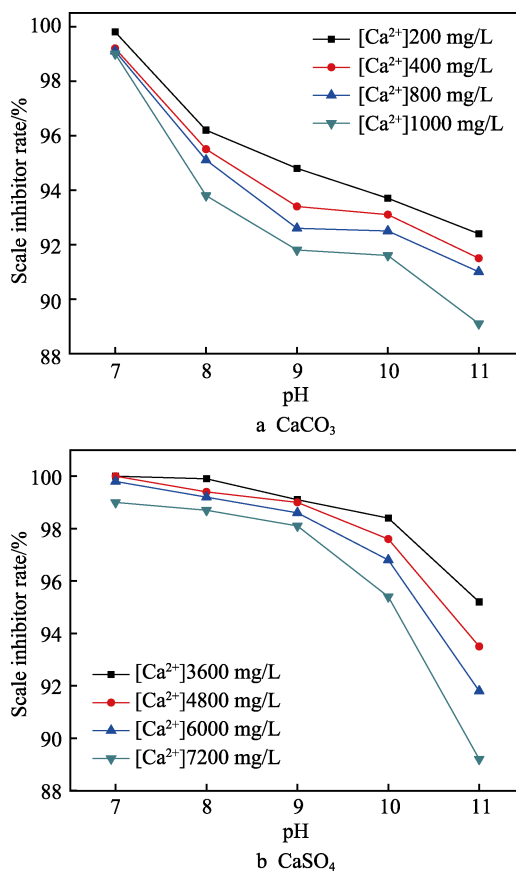


图5 pH 值与 Ca^{2+} 对 CaCO_3 和 CaSO_4 阻垢性能的影响
Fig.5 Effects of pH value and the dosage of IA-PESA to scale inhibition efficiency of CaCO_3 and CaSO_4

2.4.3 IA-PESA 与 PESA 阻垢性能的对比

图6为 IA-PESA 与 PESA 对 CaCO_3 和 CaSO_4 阻垢率的影响。当 IA-PESA 与 PESA 的浓度变化时, CaCO_3 和 CaSO_4 的阻垢率相应地发生变化。从图6二者对 CaCO_3 和 CaSO_4 的阻垢性能变化可以看出, IA-PESA 的阻垢率明显高于 PESA, 而且当 IA-PESA 的质量浓度达到 6 mg/L 时, IA-PESA 对 CaCO_3 和

CaSO_4 的阻垢率可以高达 96%, 但当 IA-PESA 与 PESA 的浓度继续增加时, CaCO_3 和 CaSO_4 的阻垢率增加并不明显。这种相似的现象在文献中^[19]已被报道, 可能就是“阈值效应”引起的。从实验结果可以得出, 在相同的用量条件下, IA-PESA 对 CaCO_3 和 CaSO_4 的阻垢率有所提高, 降低了阻垢剂的用量, 从而可降低成本。IA-PESA 有这样好的阻垢性能可能是由于 IA-PESA 有较多的羧基, 改变了 PESA 的支化度^[26-27], 即对钙离子的溶解更为有利。

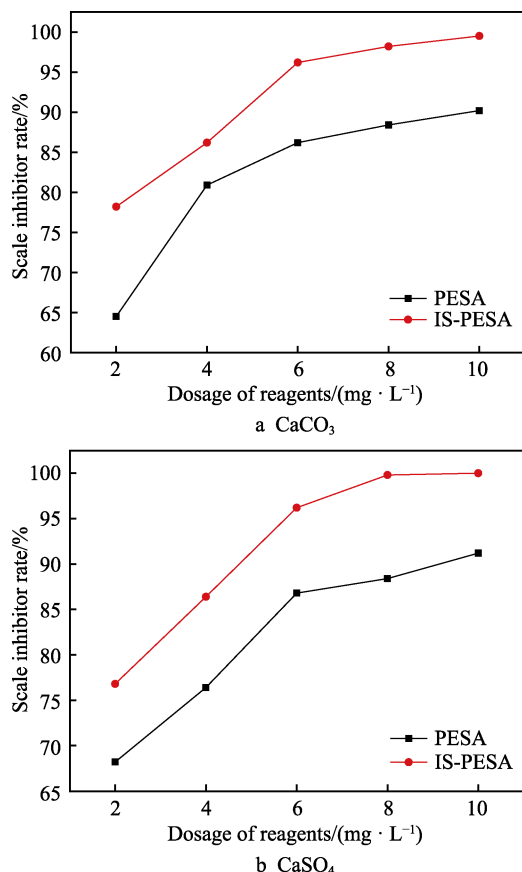


图 6 IA-PESA 与 PESA 的阻垢性能对比
Fig.6 Comparison of scale inhibition performance of IA-PESA and PESA

2.5 IA-PESA 与 PESA 分散 Fe(III)性能

在工业循环冷却水系统的处理过程中, 从管道和设备被腐蚀下来的 Fe^{2+} 被氧化为 Fe^{3+} , 而后成为 Fe_2O_3 沉积在管道和设备的表面, 这样既影响传热, 又很容易形成垢下腐蚀^[28]。因此 IA-PESA 分散 Fe(III)性能是非常重要的。图 7 为 IA-PESA 与 PESA 分散 Fe(III)性能的结果。由图 7 可知, 随用量的增加, IA-PESA 与 PESA 分散 Fe(III)的性能越来越好, 但当二者用量超过 20 mg/L 时, 分散性能变化不明显。因此 IA-PESA 提高了分散 Fe(III)的性能。这可能是因为 IA-PESA 包含的孤对电子能有效地吸附在晶体粒子的表面, 这些粒子在静电作用下相互排斥而阻止沉积^[29-30]。

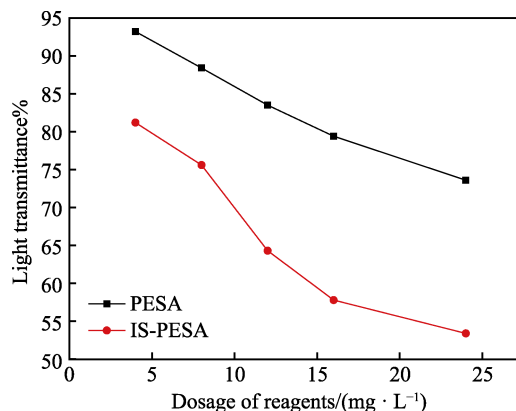


图 7 IA-PESA 与 PESA 分散 Fe(III)性能
Fig.7 Performance of dispersing ferric oxide of IA-PESA and PESA

2.6 IA-PESA 与 PESA 稳 Zn^{2+} 性能

图 8 为 IA-PESA 与 PESA 稳 Zn^{2+} 性能。从图可以得出, 当 IA-PESA 与 PESA 的质量浓度在 2~6 mg/L 的范围内时, 二者稳 Zn^{2+} 能力都很弱, 但随着二者质量浓度的增加(达到 10 mg/L 以上), IA-PESA 稳 Zn^{2+} 性能明显好于 PESA。当 IA-PESA 的质量浓度达到 16 mg/L 以上时, 稳 Zn^{2+} 性能仍明显好于 PESA, 此后 IA-PESA 浓度再增加, 稳锌率基本稳定; 而 PESA 的稳锌率随着加入量的增加, 却有明显下降的趋势。因此 IA-PESA 的稳锌离子的性能好于 PESA。这可能是因为 IA-PESA 中的羧基和羟基在测试体系中解离出比 PESA 更多的 H^+ , 使无定型沉积的 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 又解离成 Zn^{2+} , 稳定在溶液中^[31]。

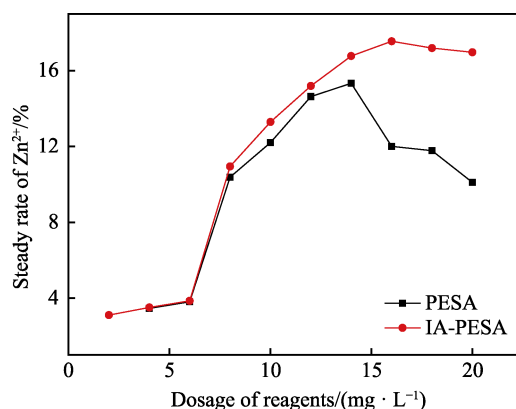


图 8 IA-PESA 与 PESA 稳 Zn^{2+} 性能
Fig.8 Performance of stabilizing Zn^{2+} of IA-PESA and PESA

2.7 IA-PESA 与 PESA 的腐蚀和缓蚀性能

根据 1.6 小节中的测试方法研究 IA-PESA 与 PESA 的腐蚀和缓蚀性能。从表 6 可以看出, 随着 IA-PESA 用量的增加, IA-PESA 对 Q235 碳钢的腐蚀速率逐渐减小, 缓蚀率逐渐增加。从表 7 可以得出, 当 IA-PESA 与 PESA 的用量均为 150 mg/L 时, IA-PESA 的腐蚀速率明显小于 PESA, 其缓蚀率得到

提高。这可能是因为 IA-PESA 的阻 CaCO_3 和 CaSO_4 的能力提高,使设备表面沉积钙垢减少,导致垢下腐蚀减弱^[18]。故 IA-PESA 比 PESA 的阻垢性能好,缓蚀性能也提高。

表 6 IA-PESA 的用量对 Q235 碳钢腐蚀和缓蚀性能的影响

Tab.6 Effects of the consumption of IA-PESA on corrosion inhibition of Q235 carbon steel

	Dosage of IA-PESA/mg	Corrosion rate/($\text{mm}\cdot\text{a}^{-1}$)	Corrosion inhibition efficiency/%
1	0	0.3610	—
2	60	0.1552	57.0
3	80	0.1433	60.3
4	100	0.1368	62.1
5	120	0.1336	63.0

表 7 IA-PESA 与 PESA 对 Q235 碳钢腐蚀和缓蚀性能的对比

Tab.7 Comparison of corrosion inhibition between IA-PESA and PESA on Q235 carbon steel

Solution of system	Corrosion rate/($\text{mm}\cdot\text{a}^{-1}$)	Corrosion inhibition efficiency/%
Blank	0.3610	—
PESA	0.1440	60.1
IA-PESA	0.1241	65.6

2.8 IA-PESA 阻垢与缓蚀机理的 SEM 分析

2.8.1 IA-PESA 阻垢机理的 SEM 分析

IA-PESA 加入前后的 CaCO_3 和 CaSO_4 垢的 SEM 照片如图 9 所示。图 9 中的 a、b 分别为加入前和加入 IA-PESA 后的 CaCO_3 的 SEM 图片。从图 9a、9b 对比可以看出,未加入 IA-PESA 的 CaCO_3 的晶型为形状规整的方解石和细长、规整的长方体文石。从文献中^[18-19]可以得知方解石和文石结构致密,很容易沉积在设备和管道的表面,影响设备和管道的传热效果。加入 IA-PESA 后, CaCO_3 的晶型明显打破了解石晶体结构,方解石规整的棱角已经消失, CaCO_3 晶体的致密度降低,变得松软。

从图 9c、9d 的对比可以看出未加入和加入 IA-PESA 的 CaSO_4 垢的晶体变形特性。从晶体的形态学研究表明,可能是 IA-PESA 干扰或阻碍了晶体生长过程,且 IA-PESA 不可逆地被吸附在晶体的主要生长部位,来抑制晶体的生长,从而降低晶体表面的生长速度。此外,吸附 IA-PESA 也可能增加了 CaSO_4 垢粒子周围的电场,导致垢层之间的斥力也有助于防止凝结。因此,结晶被延迟,结晶率降低。总之,SEM 图像清楚地显示了 IA-PESA 对 CaCO_3 和 CaSO_4 垢晶体习性和大小的影响程度^[23,32]。

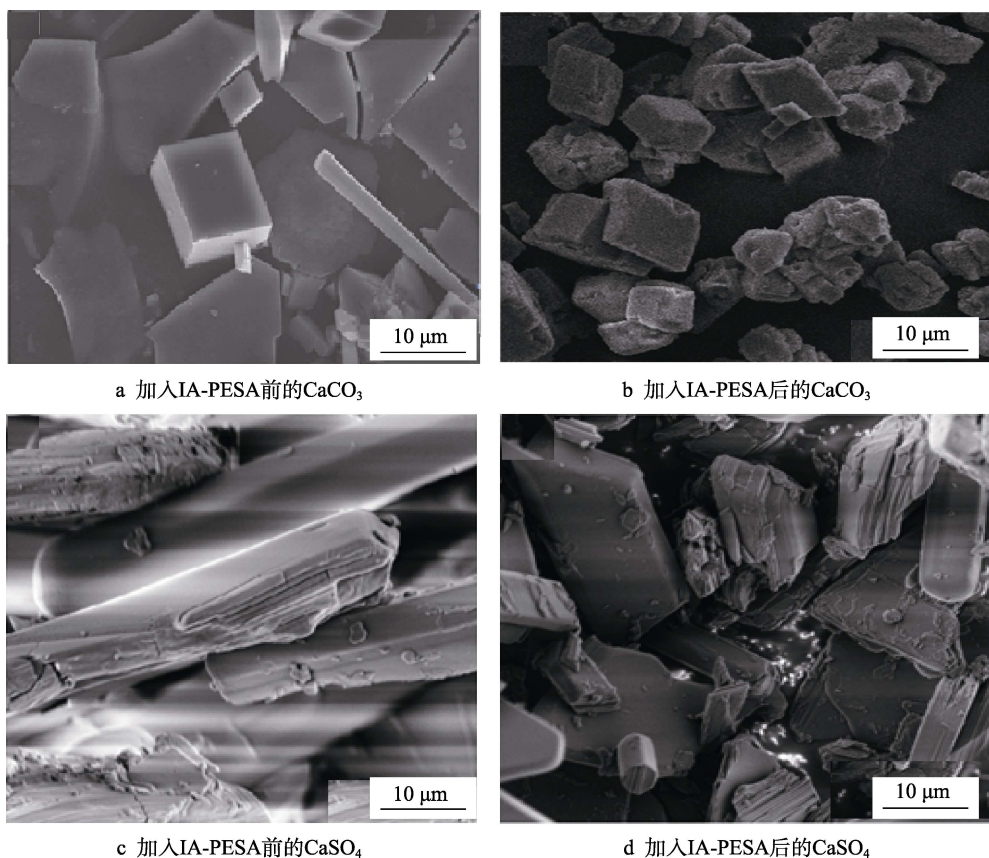


图 9 加入 IA-PESA 前后 CaCO_3 垢和 CaSO_4 垢的 SEM 图

Fig.9 SEM images of CaCO_3 and CaSO_4 precipitation before and after IA-PESA is added: a) CaCO_3 before joining IA-PESA; b) CaCO_3 after joining IA-PESA; c) CaCO_4 before joining IA-PESA; d) CaCO_4 after joining IA-PESA

2.8.2 IA-PESA 缓蚀机理的 SEM 分析

根据 1.6 小节的测试方法研究 IA-PESA 缓蚀机理，其 Arrhenius 方程式如式（1）所示：

$$\ln v = -\frac{Ea}{RT} + \ln A \tag{1}$$

ln*v* 对 1/*T* 拟合如图 10 所示。Q235 碳钢在 IA-PESA 缺席（图 10a）或存在(图 10b)的腐蚀体系中的表观活化能由 ln*v* 对 1/*T* 拟合直线的斜率确定。从表 8 中可知，在 IA-PESA 存在的条件下，反应体系的活化能大于空白的活化能,且指前因子 *A* 的变化与表观活化能的变化类似，再结合前面的失重法计算结果可以得出，腐蚀体系中腐蚀速率减小，缓蚀率增大。在 IA-PESA 存在的条件下,表观活化能的增加归功于吸附过程中第一阶段的物理吸附作用。从氧化反应的机理可以推断出，阳极反应要发生，所需要越过的能垒较高,使得氧化反应不容易发生,阻止了腐蚀过程发生。

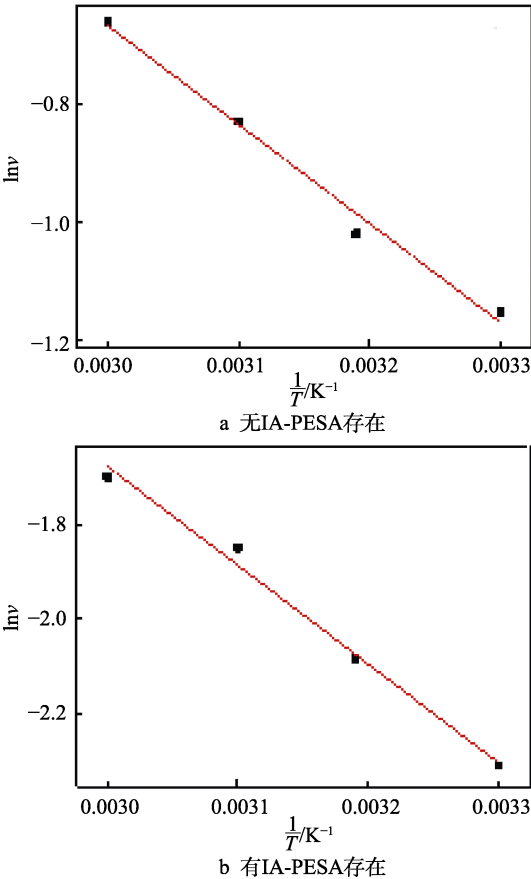


图 10 不同温度下 ln*v* 对 1/*T* 的拟合图
Fig.10 Fitting graph of ln*v* versus 1/*T* at different temperature: a) without IA-PESA; b) with IA-PESA

表 8 IA-PESA 腐蚀体系中 ln*v*对 1/*T*拟合得出参数
Tab.8 Fitting parameters of ln*v* versus 1/*T* in the IA-PESA corrosion system

<i>c</i> /(mg·L ⁻¹)	<i>R</i> ²	Slope	Intercept	<i>A</i> /(mm·a ⁻¹)	<i>Ea</i> /(kJ·mol ⁻¹)
Blank	0.9829	-1666	4.329	75.85	13.85
150	0.9860	-2086	4.577	97.27	17.34

图 11a 为在空白自来水中腐蚀碳钢试片的 SEM 图，图 11b 为在自来水中加有 150 mg/L IA-PESA 后的 SEM 图。两张 SEM 图片揭示了二者的明显变化。图 11a 的表面出现了腐蚀坑，甚至在局部的地方有点蚀坑。而图 11b 的表面均匀腐蚀和点蚀都已经不见，表面光滑， IA-PESA 起到了很明显的缓蚀作用。这可能是由于 IA-PESA 可以自发地向腐蚀片表面扩散，且 IA-PESA 含有较多的羧基，基团中的 O 的孤对电子与 Fe 的 d 空轨道通过配位键发生作用，通过竞争吸附，减少了腐蚀离子与腐蚀片表面的接触，从而起到较好的缓蚀作用^[33-34]。

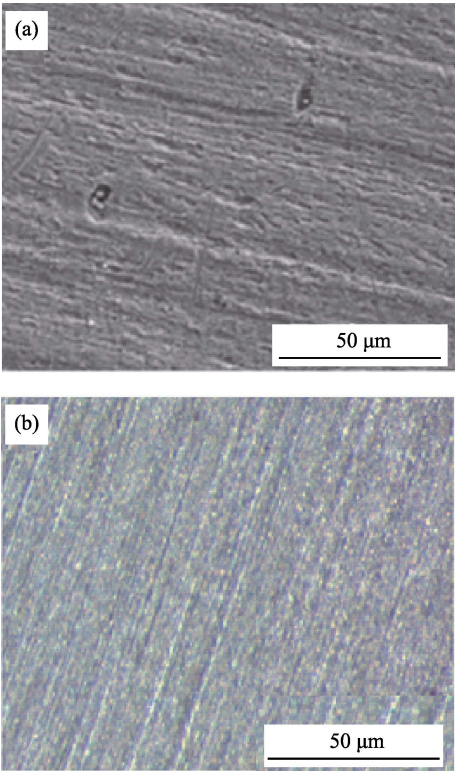


图 11 腐蚀试片的 SEM 图
Fig.11 SEM images of corrosion specimens

3 结论

- 1) 用 ESA 与 IA 共聚合成了无磷、无氮的绿色阻垢缓蚀共聚物 IA-PESA，利用正交试验法得出了 IA-PESA 的最佳工艺条件：*m*_(PESA)/*m*_(IA)=2 : 1，引发剂用量为反应物质量分数的 8%，改性温度为 95 ℃，改性时间为 5 h。
- 2) IA-PESA 的阻垢缓蚀性能与 IA-PESA 的用量、温度、Ca²⁺及阻垢缓蚀体系的 pH 有关，但在相同的测试条件下，IA-PESA 的阻垢、缓蚀性能都好于 PESA。当 IA-PESA 的用量为 8 mg/L 时，对 CaCO₃，温度达到 70 ℃，阻垢率达到 90%以上。而对 CaSO₄ 的阻垢率在温度为 60 ℃时，已经接近 100%。当 pH=10，Ca²⁺达到 1000 mg/L 时，CaCO₃ 的阻垢率在

90%以上;当 pH=10, Ca^{2+} 达 7200 mg/L 时, CaSO_4 的阻垢率也在 95%左右。此外, IA-PESA 分散 Fe(III) 和稳 Zn^{2+} 性能也好于 PESA。IA-PESA 阻垢率的提高、分散 Fe(III) 和稳 Zn^{2+} 的作用, 使 IA-PESA 的缓蚀性能也达到较好的水准。

3) IA-PESA 使 CaCO_3 和 CaSO_4 垢由致密度较高、晶格规整的结构改变为致密度较低、疏松、形状不规整的晶型结构, 并使附着在设备或管道的沉积物很容易被冲走或除掉。并且加入 IA-PESA 的腐蚀试片无均匀腐蚀和点蚀, 表面光滑。表明 IA-PESA 改变了设备表面的钙垢晶型结构, 减少了垢下腐蚀, 起到了很明显的缓蚀作用。

参考文献:

- [1] DKHIRECHE N, ABDELHADI R, TOUHAMI M, et al. Elucidation of dimethyl-dodecyl phosphonate and CTAB synergism on corrosion and scale inhibition of mild steel in simulated cooling water system[J]. International journal of electrochemical science, 2012, 7: 5314-5330.
- [2] AMJAD Z, KOUTSOUKOS P G. Evaluation of maleic acid based polymers as scale inhibitors and dispersants for industrial water applications[J]. Desalination, 2014, 335: 55-63.
- [3] HASSON D, SHEMER H, SHER A. State of the art of friendly “green” scale control inhibitors: A review article[J]. Industrial & engineering chemistry research, 2011, 50(12): 7601-7607.
- [4] CHAUSSEMIER M, POURMOHTASHAM E, GELUS D, et al. State of art of natural inhibitors of calcium carbonate scaling[J]. Desalination, 2015, 356: 47-55.
- [5] TELGDI J, KALMAN E, KARMAN F H. Corrosion and scale inhibitors with systematically changed structure[J]. Corrosion science, 1992, 33: 1099-1103.
- [6] WANG C, SHEN T T, LI S P, et al. Investigation of influence of low phosphorous co-polymer antiscalant on calcium sulfate dihydrate crystal morphologies[J]. Desalination, 2014, 348: 89-93.
- [7] SENTHILMURUGAN B, GHOSH B, KUNDU S S, et al. Maleic acid based scale inhibitors for calcium sulfate scale inhibition in high temperature application[J]. Journal of petroleum science & engineering, 2010, 75: 189-195.
- [8] ZAHID A, PETROS G K. Evaluation of maleic acid based polymers as scale inhibitors and dispersants for industrial water applications[J]. Desalination, 2014, 335(1): 55-63.
- [9] WANG H C, ZHOU Y M, YAO Q Z, et al. Synthesis of fluorescent-tagged scale inhibitor and evaluation of its calcium carbonate precipitation performance[J]. Desalination, 2014, 340: 1-10.
- [10] SHAKKTHIVEL P, RAMESH D, SATHIYAMOORTHY R, et al. Water soluble copolymers for calcium carbonate and calcium sulphate scale control in cooling water systems[J]. Journal of applied polymer science, 2005, 96: 1451-1459.
- [11] AI-ROOMI Y M, KANEEZ F H. Application and evaluation of novel acrylic based CaSO_4 inhibitors[J]. Desalination, 2015, 355: 33-44.
- [12] 柳鑫华, 王文静, 赵新强, 等. 聚环氧琥珀酸及其衍生物的缓蚀性能及缓蚀机理[J]. 化工学报, 2015, 66(2): 695-702.
LIU Xin-hua, WANG Wen-jing, ZHAO Xin-qiang, et al. Corrosion inhibition performance and mechanism of PESA and its derivative[J]. CIESC Journal, 2015, 66 (2): 695-702.
- [13] 柳鑫华, 律文智, 孔毅超, 等. 聚环氧琥珀酸在阻垢与缓蚀方面的研究进展[J]. 表面技术, 2010, 39(2): 83-86.
LIU Xin-hua, LYU Wen-zhi, KONG Yi-chao, et al. The study progress of PESA in scale-corrosion inhibition[J]. Surface technology, 2010, 39(2): 83-86.
- [14] LIU D, DONG W B, LI F T, et al. Comparative performance of polyepoxysuccinic acid and polyaspartic acid on scaling inhibition by static and rapid controlled precipitation methods[J]. Desalination, 2012, 304: 1-10.
- [15] 安良海, 牟占军, 武朝军, 等. 聚环氧琥珀酸的改性及其阻垢机理的研究[J]. 广东化工, 2014, 41(11): 25-26.
AN Liang-hai, MU Zhan-jun, WU Zhao-jun, et al. Modification and study of inhibition mechanism of PESA[J]. Guangdong chemical industry, 2014, 41(11): 25-26.
- [16] 冯辉霞, 张嘉晨, 陈娜丽, 等. 衣康酸三元共聚物阻垢剂的合成及其阻垢性能的研究[J]. 应用化工, 2017, 46(1): 58-61.
FENG Hui-xia, ZHANG Jia-chen, CHEN Na-li, et al. Research on the synthesis of itaconic acid terpolymer scale inhibitor and scale inhibition performance[J]. Applied chemical industry, 2017, 46(1): 58-61.
- [17] 张一江, 柳鑫华, 陈智慧, 等. L-半胱氨酸改性聚环氧琥珀酸的合成及其阻垢缓蚀性能[J]. 化工学报, 2016, 67(10): 4344-4355.
ZHANG Yi-jiang, LIU Xin-hua, CHEN Zhi-hui, et al. Synthesis of L-cysteine modified polyepoxysuccinic acid and evaluation of its inhibition on scale deposition and corrosion[J]. CIESC journal, 2016, 67(10): 4344-4355.
- [18] 柳鑫华. 聚环氧琥珀酸衍生物的合成及其阻垢缓蚀性能研究[D]. 天津: 河北工业大学, 2015.
LIU Xin-hua. Synthesis of polyepoxysuccinic acid derivatives and their performance for scale and corrosion inhibition[D]. Tianjin: Hebei University of Technology, 2015.
- [19] 高玉华. 聚天冬氨酸衍生物的合成及其性能研究[D]. 天津: 河北工业大学, 2010.
GAO Yu-hua. Synthesis and performance research of polyaspartic acid derivative[D]. Tianjin: Hebei University of Technology, 2010.
- [20] PRETSCH E, BÜHLMANN P, AFFOLTER C. 波谱数据表-有机化合物的结构解析[M]. 上海: 华东理工大学出版社, 2002: 128-308.

- PRETSCH E, BÜHLMANN P, AFFOLTER C. Structure determination of organic compounds: Tables of spectral data[M]. Shanghai: East China University of Science and Technology Press, 2002: 128-308.
- [21] 张华. 现代有机波谱分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 266-278.
- ZHANG Hua. Modern organic spectrum analysis[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 266-278.
- [22] 蔡士杰. 绿色水处理剂聚环氧琥珀酸物化性能指标及表征技术[D]. 北京: 北京化工大学, 2004.
- CAI Shi-jie. Characterization of physical and chemical properties of polyepoxysuccinic acid[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2004.
- [23] WANG Liang-chen, CUI Kai, WANG Liang-bi, et al. The effect of ethylene oxide groups in alkyl ethoxy carboxylates on its scale inhibition performance[J]. Desalination, 2016, 379: 75-84.
- [24] GREENLEE L F, TESTA F, LAWLER D F, et al. The effect of antiscalant addition on calcium carbonate precipitation for a simplified synthetic brackish water reverse osmosis concentrate[J]. Water research, 2010, 44(9): 2957-2969.
- [25] WOLTERS M, CHARLET L, VAN CAPPELLEN P. The surface chemistry of divalent metal carbonate minerals: A critical assessment of surface charge and potential data using the charge distribution multi-site ion complexation model[J]. American journal of science, 2008, 308(8): 905-941.
- [26] 程冬玲. 树状大分子 PAMAM 的合成、表征和阻垢性能研究[D]. 青岛: 中国石油大学, 2009.
- CHENG Dong-ling. Synthesis characterization and antiscalant application of PAMAM dendrimers[D]. Qingdao: University of Petroleum, 2009.
- [27] 毕研刚, 许泽军, 贾欣茹, 等. 树枝状和超支化聚酰胺-胺在我国油田化学的应用进展[J]. 材料导报 A, 2017, 31(7): 63-68.
- BI Yang-gang, XU Ze-jun, JIA Xin-ru, et al. Application of dendrimer and hyperbranched polyamidoamine in oil-field technology of China[J]. Materials review A, 2017, 31(7): 63-68.
- [28] VOLK C H, DUNDORE E, SCHIERMANN J, et al. Practical evaluation of iron corrosion control in a drinking water distribution system[J]. Water research, 2000, 34: 1967-1974.
- [29] SARIN P, SNOEYINK V L, BEBEE J, et al. Iron release from corroded iron pipes in drinking water distribution systems: Effect of dissolved oxygen[J]. Water research, 2004, 38: 1259-1269.
- [30] SAFIUR R M, GAGNON G A. Bench-scale evaluation of drinking water treatment parameters on iron particles and water quality[J]. Water research, 2014, 48: 137-147.
- [31] 张蔚恒, 陈中兴, 倪铁军. 锌盐在常用共聚物分散剂中稳定性的研究[J]. 净水技术, 2000, 18(1): 17-20.
- ZHANG Wei-heng, CHEN Zhong-xin, NI Tie-jun. Study on the stability of zinc salt in common copolymer dispersants[J]. Water purification technology, 2000, 18(1): 17-20.
- [32] XU Y, ZHANG B, ZHAO L, et al. Synthesis of polyaspartic acid/5-aminoorotic acid graft copolymer and evaluation of its scale inhibition and corrosion inhibition performance[J]. Desalination, 2013, 311: 156-161.
- [33] ABU-DALO M A, AL-RAWASHDEH N A F. Evaluating the performance of sulfonated kraft lignin agent as corrosion inhibitor for iron based materials in water distribution systems[J]. Desalination, 2013, 313: 105-114.
- [34] 郭文姝, 程丽华, 丛玉凤, 等. 磷酸酯基咪唑啉化合物的合成及其在 HCl 水溶液中的腐蚀抑制机理[J]. 表面技术, 2018, 47(5): 188-194.
- GUO Wen-shu, CHENG Li-hua, CONG Yu-feng, et al. Synthesis of phosphate-based imidazoline compound and its corrosion inhibition mechanism in HCl aqueous solution[J]. Surface technology, 2018, 47(5): 188-194.