

聚环氧琥珀酸衍生物及复合配方在天然海水中阻垢缓蚀性能的研究

贾静娴^a, 柳鑫华^{a,b}, 王丽红^a, 付占达^a, 魏金芳^a,
王鹏飞^a, 王磊^a, 赵腾达^a

(唐山师范学院 a.化学系 b.唐山市绿色专用化学品重点实验室, 河北 唐山 063000)

摘要: 目的 为提高聚环氧琥珀酸(PESA)的阻垢缓蚀综合性能,拓展其应用范围,将 2-氨基乙磺酸(SEA)引入 PESA 分子中,合成聚环氧琥珀酸衍生物(SEA-PESA)并应用于海水环境。方法 将 PESA 和 SEA 缩合制备了 SEA-PESA,用傅里叶红外光谱和核磁氢谱表征其结构。研究了 SEA-PESA 及其四元复合配方在天然海水中的缓蚀和阻垢等综合性能。结果 在海水环境中,SEA-PESA 质量浓度为 160 mg/L,对 Q235 钢片的缓蚀率为 61.82%,而 PESA 仅为 52.17%。PESA 和 SEA-PESA 的四元复合配方的缓蚀率分别高达 88.87%、96.99%,腐蚀速率分别为 0.065 52、0.017 72 mm/a,SEA-PESA 四元复合配方缓蚀效果明显优于 PESA,更好地契合了国标的要求。SEA-PESA 四元复合配方以抑制阳极为主,是一种阳极型缓蚀剂;在海水中也表现出良好的阻垢性能,在 10 mg/L 用量下阻垢率达 100%。结论 本研究证实了 SEA-PESA 用于冷却系统和热脱盐工艺过程中,特别是海水环境中抑制腐蚀和结垢方面的潜能,应用前景广阔。

关键词: 海水; 2-氨基乙磺酸; 聚环氧琥珀酸衍生物; 缓蚀剂; 阻垢缓蚀机理

中图分类号: TG174.42 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2021)12-0390-10

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.12.039

Study on Scale and Corrosion Inhibition Properties of Polyepoxy-succinic Acid Derivatives and Composite Formulas in Natural Seawater

JIA Jing-xian^a, LIU Xin-hua^{a,b}, WANG Li-hong^a, FU Zhan-da^a, WEI Jin-fang^a,
WANG Peng-fei^a, WANG Lei^a, ZHAO Teng-da^a

(a. Department of Chemistry, b. Tangshan Key Laboratory of Green Specialty Chemicals,
Tangshan Normal University, Tangshan 063000, China)

ABSTRACT: In order to improve the comprehensive scale and corrosion inhibition performance of polyepoxysuccinic acid (PESA) and expand its application range, 2-aminoethylsulfonic acid (SEA) was introduced into PESA molecule to synthesize a polyepoxysuccinic acid derivative (SEA-PESA) and applied in seawater environment. SEA-PESA was synthesized by

收稿日期: 2020-12-01; 修订日期: 2021-06-11

Received: 2020-12-01; Revised: 2021-06-11

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。

Biography: LIU Xin-hua(1971—), Female, Doctor, Professor, Research focus: green water treatment agent.

引文格式: 贾静娴, 柳鑫华, 王丽红, 等. 聚环氧琥珀酸衍生物及复合配方在天然海水中阻垢缓蚀性能的研究[J]. 表面技术, 2021, 50(12): 390-399.

JIA Jing-xian, LIU Xin-hua, WANG Li-hong, et al. Study on scale and corrosion inhibition properties of polyepoxy-succinic acid derivatives and composite formulas in natural seawater[J]. Surface technology, 2021, 50(12): 390-399.

condensation of PESA and SEA, and the structure of SEA-PESA was characterized by Fourier-infrared spectroscopy and ^1H NMR. Comprehensive property of scale and corrosion inhibition were studied on SEA-PESA and its quaternary formulation in natural seawater. In seawater environment, when SEA-PESA concentration is 160 mg/L, and the corrosion inhibition efficiencies of Q235 carbon steel is 61.82%, while that of PESA is only 52.17%. The corrosion inhibition rates of the quaternary formulations of PESA and SEA-PESA were 88.87% and 96.99%, respectively, and the corrosion rates were 0.06 552 mm/a and 0.017 72 mm/a. The corrosion inhibition effect of the quaternary formulations of SEA-PESA was better than PESA's, which better met the requirements of national standards. SEA-PESA quaternary formulation is an anodic corrosion inhibitor, which mainly inhibits the anode. It also showed good scale inhibition performance in seawater, and the scale inhibition rate reached 100% at the dosage of 10 mg/L. This study confirmed the potential of SEA-PESA for corrosion inhibition and scaling inhibition in cooling systems and thermal desalination processes, especially in seawater environment, and has a broad application prospect.

KEY WORDS: seawater; 2-taurine; polyepoxysuccinic acid derivative; scale and corrosion inhibition mechanism

由于在钢铁、电力、石油、化工等工业生产过程中,设备的表面经常结垢和腐蚀,阻垢缓蚀剂经常被用于阻止金属设备表面垢的形成和腐蚀的发生^[1-4]。有机阻垢缓蚀剂一般是含有 N、O、P 等杂原子的化合物,能吸附在碳钢设备的表面,减少表面的活性点,从而降低腐蚀速率^[5-8]。具有代表性的有机阻垢缓蚀剂主要有天然聚合物、聚环氧琥珀酸(PESA)和聚天冬氨酸(PASP)三大类^[9-11]。因无毒、缓蚀阻垢性能良好且可生物降解,PESA 更是成为绿色阻垢缓蚀剂的优秀代表。然而,PESA 在阻磷酸钙、分散 Fe_2O_3 和缓蚀等方面的能力相对较弱,这大大限制了 PESA 的应用。为了克服 PESA 的这些缺点,很多研究者通过环氧琥珀酸的开环反应,在分子中引进羧基、磷酸基和磷酰基等来拓宽其功能性^[3,12-15],PESA 的结构由单一的功能基团变为多功能基团,因此在阻碳酸钙、硫酸钙和磷酸钙等功能方面得到了极大地改良。

另外,我国人口激增,工业生产迅猛发展,淡水消耗量显著增加,因此淡水资源的短缺情况加剧^[16-17]。为缓解淡水的供应压力,人们尝试在工业生产(如冷却循环水系统)中用海水代替淡水以达到节约淡水的目的^[17-18]。然而,天然的海水水质成分要比淡水复杂得多,含有大量部分腐蚀性阳离子、阴离子和特有的海洋微生物等,这些成分极大地加速了管道设备的腐蚀和结垢。首先,腐蚀导致金属设备材料的外部或内部表面氧化变质,当流体压力过大时,可致管道破裂,造成巨大的经济损失,甚至发生灾难性的事故^[17-21]。其次,溶液中的物质沉积在设备和管道的内部而成垢,垢的形成通常发生在结晶、蒸馏、蒸发、冷却等工业生产的操作中。垢的形成使热量转移效率降低,生产能力减小,能量损失增大,维护成本提高^[21-22]。海水淡化可以消除海水中的盐分和矿物质,但是需要安装海水淡化设施,这样也会增加成本。高玉华等^[22]把氨基乙磺酸改性的聚天冬氨酸衍生物应用在宝岛台湾的海域中,通过避免垢的形成和降低金属的溶解率,以期来解决上述难题^[21-26],最后也取得了一定成果。但将改性的 PESA 等新型阻垢缓蚀剂应用于天然

海水中的研究少有尝试。

通过接枝共聚的方法将磺酸基引入 PESA 分子中,得到聚环氧琥珀酸的接枝聚合物(SEA-PESA),由于改变了 PESA 的线性结构,使其阻垢缓蚀性能得到大大提升。由于垢的减少,垢下的腐蚀速率也降低,并且文献^[15,22,26]也证明,氨基乙磺酸改性衍生物的生物降解性能较好,是 PESA 研究的前沿。笔者又将其应用于天然海水中,通过缓蚀实验和静态阻垢研究,证明了其在天然海水中亦有良好的阻垢缓蚀性能,拓展了其应用范围,填补了 PESA 在海水研究中的空白。最后,还用极化曲线和腐蚀形貌探讨了其阻垢缓蚀机理。本工作旨在解决 PESA 的阻垢缓蚀综合性性能缺陷问题和水资源的短缺问题。

1 实验

1.1 试剂和仪器

实验选用 2-氨基乙磺酸、顺酐、氢氧化钠、硫酸锌,以上药品均购于天津市化学试剂四厂凯达化工厂;HPAA(工业级),购于山东泰和水处理剂厂。实验试片材料为 Q235 钢,化学成分(以质量分数计)为:0.45% C, 0.5% Mn, 0.17% Si, 0.035% P, 0.035% S, 0.25% Cr, 0.30% Ni, 0.25% Cu, 98% Fe。

使用的设备有:电化学分析仪(LK1100),天津市兰力科化学电子高技术有限公司;红外光谱仪(VERTEX70),布鲁克科技有限公司;核磁共振波谱仪(PulsarTM),上海昊浪科学仪器有限公司;扫描电子显微镜(SIGMA300),德国蔡司公司。

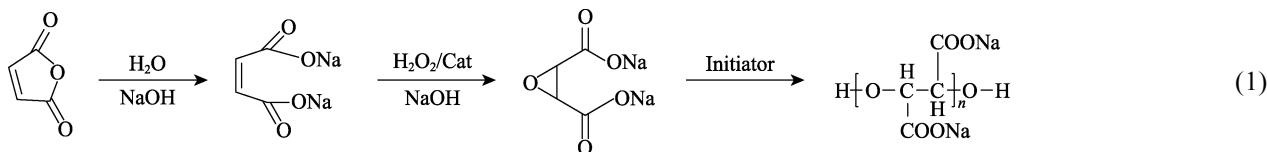
1.2 PESA 和 SEA-PESA 的合成

1.2.1 PESA 的合成

称取 15 g 的 NaOH,用 25 mL 去离子水溶解冷却后,倒入三口烧瓶,温度保持在 40~50 °C,向其中加入 19.6 g 的顺酐直至完全溶解,然后升温到 65 °C,加入 1.2 g Na_2WO_4 ,滴加 24 mL H_2O_2 ,环化

反应 2 h。将溶液继续升温到 85 ℃, 分 3 次加入 1.6 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (引发剂) 反应 2 h, 溶液浑浊但无沉淀, 用

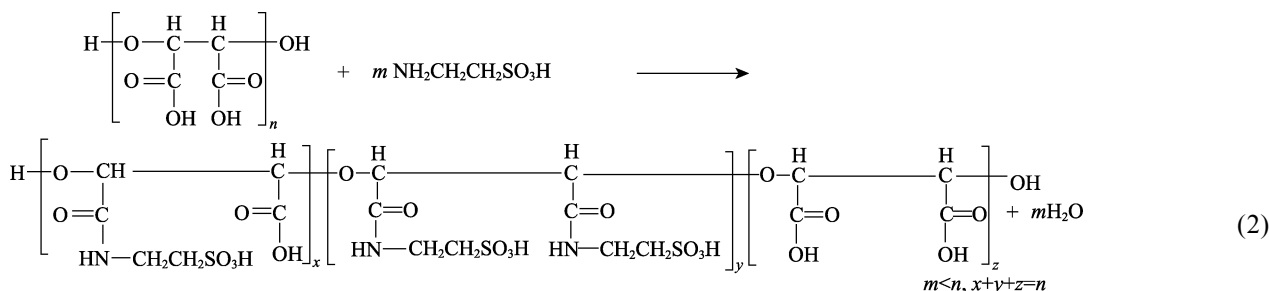
体积比为 1 : 1 的无水 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 和盐酸洗涤, 得到黏稠固体物质 PESA, 40 ℃ 干燥待用。相关反应如下:



1.2.2 SEA-PESA 的合成

改性合成实验经过了投料量比例、反应温度、溶液的 pH 和反应时间等合成条件的筛选, 调节了结构式中 x 、 y 、 z 等相应反应链段, 得出以碳酸钙垢阻垢率为考核标准的最佳实验条件。具体实验步骤如下: 取 2.0 g PESA 放入三口烧瓶, 加入 10.0 mL 的水, 将

三口烧瓶置于二甲基硅油浴锅中加热, 待 PESA 溶解后, 调节 pH=7, 加入 1.0 g 氨基乙磺酸, 充分搅拌使其溶解, 升温至 85 ℃ 反应 1.5 h, 反应体系变为淡黄黏稠状物时, 停止加热, 即得经氨基乙磺酸改性的聚环氧琥珀酸衍生物 (SEA-PESA), 如反应式(2)所示。



1.3 SEA-PESA 的复合配方筛选

为了提高 SEA-PESA 在天然海水中的缓蚀性能, 使用钼酸钠、硫酸锌、2-羟基膦酰基乙酸 (HPAA) 与 SEA-PESA 以不同的质量比复配, 测得缓蚀率, 决定最优组成方案。

1.4 测试缓蚀阻垢的方法

1.4.1 失重法测试缓蚀率

SEA-PESA 及其复配物的缓蚀性能依据 GB/T 18175—2014^[27]来测定。主要测试步骤如下: 首先在 2000 mL 烧杯中加入 1500 mL 天然海水 (唐山地区), 然后分别加入 160 mg/L 的 PESA、SEA-PESA 和 SEA-PESA 的复配物, 测定其缓蚀率, 之后, 将烧杯放入 40 ℃ 的恒温水浴中。试片为高邮产 Q235 II 型

碳钢标准试片, 腐蚀面积为 20 cm^2 。碳钢试片先用丙酮除油, 再用无水乙醇除水, 将腐蚀试片悬挂在溶液中, 恒温 72 h。腐蚀速率的计算依据公式(3), 缓蚀率的计算式为公式(4)。天然海水的水质分析数据见表 1。

$$X = \frac{8760 \times 10 \times (w_0 - w)}{A \times \rho \times t} \quad (3)$$

式中: 8760 表示 365 d 对应的小时数 (h); 10 表示腐蚀长度 (mm); X 为碳钢的年腐蚀速率 (mm/a); A 为碳钢试片的面积 (cm^2); ρ 为碳钢试片的密度 (7.85 g/cm^3); t 为实验浸泡的时间 (h)。

$$\eta = \frac{(X_0 - X_1)}{X_0} \times 100\% \quad (4)$$

式中: X_0 为不含缓蚀阻垢剂的海水中的 Q235 碳钢的年腐蚀速率; X_1 为海水含有缓蚀阻垢剂的 Q235 碳钢的年腐蚀速率; η 为 Q235 碳钢在海水中的缓蚀率。

表 1 唐山地区海水水质分析

Tab.1 Analysis of sea-water quality of Tangshan

pH	Conductivity /($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	Cl^- /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	Ca^{2+} /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	SO_4^{2-} /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	Mg^{2+} /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	Salinity /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	Total alkalinity /($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)
8.09	70 000	18 125	400	10 000	3514	29 690	2.7

1.4.2 电化学法测试缓蚀率及缓蚀机理

动电位扫描采用 LK1100 电化学工作站, 电解池采用参比电极为饱和甘汞电极 (SCE), 铂电极、Q235 碳钢为工作电极 (直径为 2 mm) 的标准三电极体系^[4]。在开路电位稳定的条件下, 进行动电位极化扫描, Q235 碳钢的工作电极分别在空白海水和含有 SEA-PESA 及其复配物的海水中浸泡。在扫描速率为 0.001 V/s、

扫描范围为 (相对于开路电位) -300~300 mV 的条件下, 得到阳极和阴极的复合极化曲线。

1.4.3 SEA-PESA 阻垢率静态测试

SEA-PESA 阻垢性能评定参照 GB/T 16632—2019^[28]。主要实验步骤如下: 把含有一定量 SEA-PESA 的海水加热到 60 ℃, 预热一定时间; 海水被蒸发, 达到原浓度的两倍; 冷却过滤后, 海水中的钙

离子含量用 EDTA 滴定法予以测定, SEA-PESA 阻垢率由公式(5)计算得出。

$$E = \frac{(\rho_1 - \rho_2)}{n\rho_0 - \rho_2} \times 100\% \quad (5)$$

式中: ρ_1 表示加热、过滤后含有 PESA、SEA-PESA 海水中 Ca^{2+} 质量浓度, 单位为 mg/L ; ρ_2 表示加热、过滤后空白海水中 Ca^{2+} 质量浓度, 单位为 mg/L ; ρ_0 表示加热之前空白海水过滤后 Ca^{2+} 质量浓度, 单位为 mg/L ; n 表示海水的浓缩系数。

1.5 垢样和试片的制备

在阻垢性能的研究过程中, 将 1000 mL 空白海水蒸发到约 550 mL 时, 没有沉积物析出, 但蒸发到约 350 mL 时, 有少量的沉积物析出。此时, 含有 SEA-PESA、SEA-PESA 复合配方的海水溶液仍然没有明显的沉淀, 但当蒸发到 100 mL, 在容器的底部才有沉淀明显析出。在实验结束后, 从容器中把液体移走, 沉积物附着在容器的底部和壁面上, 放入鼓风干燥箱中干燥。烘干后, 将沉淀物从容器中刷掉, 保存在干燥器中待用。在失重缓蚀实验测试完成后, 除去腐蚀试片上的腐蚀产物, 用无水乙醇浸泡以后, 吹干, 保存于干燥器中, 待用。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 和 ^1H NMR 表征 SEA-PESA 的结构

图 1 为 PESA 和 SEA-PESA 的 FTIR 图。PESA 的曲线中, 3494.85 cm^{-1} 处的吸收峰是 $-\text{OH}$ 的伸缩振动峰; 1612.62 cm^{-1} 处的吸收峰为羧基中 $-\text{C}=\text{O}-$ 的伸缩振动峰; 1397.88 cm^{-1} 处的吸收峰为 $\text{C}-\text{H}$ 特有的弯曲振动峰; 1215.57 、 1312 cm^{-1} 处的吸收峰则为 $\text{C}-\text{O}$ 的伸缩振动峰; 1073.61 cm^{-1} 处的吸收峰是 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 基团的开环伸缩振动峰; 而 894.89 cm^{-1} 处的吸收峰属于 $\text{O}-\text{H}$ 的面外弯曲振动峰, PESA 曲线表明成功地合成了 PESA。SEA-PESA 曲线中, 除了具有 PESA 中的 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 和 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 环氧基团的吸收峰外; 1560.01 、 1511.73 cm^{-1} 处的吸收峰为 $\text{N}-\text{H}$ 的面内弯曲振动峰; 1365.45 cm^{-1} 处为 $\text{C}-\text{N}$ 的伸缩振动峰; 1215.57 cm^{-1} 则为磺酸基中 $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ 所特有的伸缩振动峰; 1077.92 、 1130.53 cm^{-1} 为 $\text{S}=\text{O}$ 对称和不对称的伸缩振动峰; 以上峰型的出现证明已成功合成了共聚物 SEA-PESA。综上, 由于在 SEA-PESA 的分子结构中引入了一 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{OH}$ 和一 $-\text{COOH}$ 等基团, 改变了 PESA 的单一线性结构, 进而使其缓蚀、阻垢和分散等性能得以改良。

从图 2 可知, SEA-PESA 除含有原来的 PESA 中的特征 H 峰以外, 还出现了化学位移为 6.03 mg/L 酰胺基中的 H 峰和 1.49 mg/L 磺酸基中的 H 峰, 说明氨基乙磺酸中的氨基与 PESA 羧基中的羟基发生了反

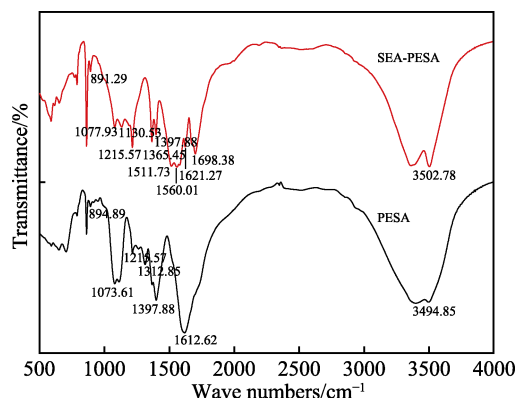


图 1 SEA-PESA 和 PESA 的红外光谱的结构表征
Fig.1 Structural characterization of SEA-PESA and PESA in infrared spectra

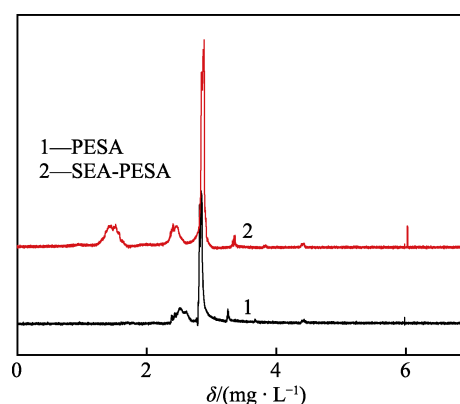


图 2 PESA 与 SEA-PESA 的核磁氢谱
Fig.2 ^1H NMR of PESA and SEA-PESA

应, SEA-PESA 与理论产物分子所含基团一致, SEA 接枝改性 PESA 成功。

2.2 失重法研究 SEA-PESA 及其复配物的缓蚀性能

图 3 为浓度变化对 PESA 和 SEA-PESA 的单一体系缓蚀性能的影响。由图 3 可知, 聚环氧琥珀酸衍生

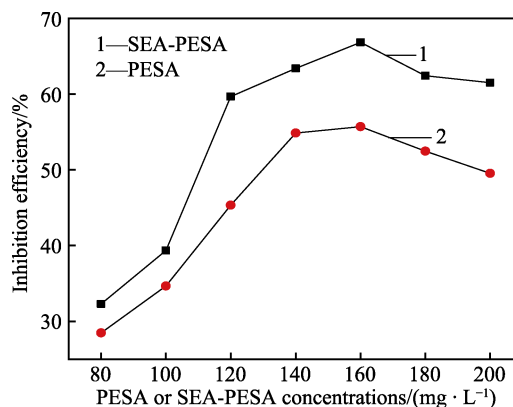


图 3 单一 PESA 和 SEA-PESA 的质量浓度对缓蚀性能的影响
Fig.3 Effects of single PESA and SEA-PESA concentrations on corrosion inhibition properties

物 (SEA-PESA) 的质量浓度为 160 mg/L 时, 在海水中的缓蚀率最高, 达到 66.82%; SEA-PESA 质量浓度为 80~160 mg/L 时, 缓蚀率呈现上升趋势; 160 mg/L 之后, 缓蚀率呈下降趋势, 但下降缓慢。与 PESA 相比, SEA-PESA 中主要引入了磺酸基团, 而磺酸基团对于氧化铁有着极佳的分散能力, 使试片表面的铁锈以 Fe_2O_3 的形式分散在溶液中, 减少了垢下腐蚀, 从而提高了缓蚀率。

表 2 为 160 mg/L 的 PESA、SEA-PESA、复合配方和单一成分在海水中平均缓蚀测试结果。SEA-PESA 的缓蚀率达到 61.82%, 缓蚀性能明显优于 PESA。虽然羟基膦乙酸 (HPAA) 的缓蚀率达到 63.55%, 比 SEA-PESA 的缓蚀率稍高, 但腐蚀速率为 0.2146 mm/a, 超出了 GB/T 23248—2009 中规定的碳钢的腐蚀速率 (0.075 mm/a) [29]。而且 HAPP 为含磷酰基的阻垢缓蚀剂, 其中, 磷可能作为微生物的滋

养物, 从而由微生物引起严重腐蚀。另外, Zn^{2+} 的缓蚀率也达到 60.41%, 但 Zn^{2+} 属于重金属离子, 不能生物降解, 因此笔者仅将少量的 HAPP 和 Zn^{2+} 加入 SEA-PESA 复合物的配方中。SEA-PESA+ Na_2MoO_4 二元配方和 SEA-PESA+ Na_2MoO_4 +HPAA 三元配方的缓蚀率分别为 77.11%、84.52%, 比单一 SEA-PESA 的缓蚀率高很多, 但腐蚀速率都没有达到国标规定。四元复合配方[PESA+ Na_2MoO_4 +HPAA+ ZnSO_4]、[SEA-PESA+ Na_2MoO_4 +HPAA+ ZnSO_4] (两个四元复合配方的质量比分别为 21 : 7 : 3 : 4) 的缓蚀率分别为 88.87%、96.99%, 腐蚀速率分别为 0.065 52、0.017 72 mm/a, SEA-PESA 四元复合配方的腐蚀速率比 PESA 四元复合配方的腐蚀速率低, 达到了国标的要求。表 2 的数据显示, SEA-PESA 复合物配方的腐蚀速率比其他所有的复合配方都低, 缓蚀率达 96.99%, 比文献[30]高 6%, 证明 SEA-PESA 复配使缓蚀性能得到明显提高。

表 2 缓蚀剂缓蚀性能的对比
Tab.2 Comparison of corrosion inhibition effects by inhibitors

Corrosion inhibitors	Corrosion rate ($\text{mm} \cdot \text{a}^{-1}$)	Corrosion inhibition efficiency/%	Variation of corrosion inhibition efficiency/%
Blank	0.5887	—	—
Design requirement	0.075	87.26	—
PESA	0.2816	52.17	-35.09
SEA-PESA	0.2248	61.82	-25.44
ZnSO_4	0.2331	60.41	-26.85
HPAA	0.2146	63.55	-23.71
Na_2MoO_4	0.4964	15.68	-71.58
SEA-PESA+ Na_2MoO_4	0.1348	77.11	-10.15
SEA-PESA+ Na_2MoO_4 +HPAA	0.091 13	84.52	-2.74
PESA+ Na_2MoO_4 +HPAA+ ZnSO_4	0.065 52	88.87	1.61
SEA-PESA+ Na_2MoO_4 +HPAA+ ZnSO_4	0.017 72	96.99	9.73

2.3 电化学测试单一 SEA-PESA 浓度变化及四元复合配方的缓蚀性能

图 4 为动电位扫描含有不同浓度 SEA-PESA 及空白海水中 Q235 碳钢的极化曲线。从极化曲线可以看出, 将 SEA-PESA 加入到海水中时, 腐蚀电流减少, 腐蚀电位正移。因此, 可以得出结论, SEA-PESA 为阳极型缓蚀阻垢剂。表 3 为测得的腐蚀电位 (E_{corr}) 和腐蚀电流密度 (J_{corr})。在 SEA-PESA 存在的条件下, 浸泡时间均为 40 min 时, E_{corr} 相对于空白海水发生正移 (E_{corr} 从 -744.31 mV 增大到 -90.662 mV), 而且 J_{corr} 减小 (J_{corr} 从 $1.029 \times 10^{-4} \text{ mA/m}^2$ 减小到 $2.263 \times 10^{-5} \text{ mA/m}^2$)。由此可见, 不同浓度 SEA-PESA 的 E_{corr} 全部正移增大, J_{corr} 减小明显, 极化曲线左移。从 140、160、180 mg/L 的数据来看, 160 mg/L 对应 SEA-PESA 的 E_{corr} 正移最多, J_{corr} 最小, 这与失重法得到的结果

是一致的。这可能是因为 SEA-PESA 中的有机物分子吸附在碳钢表面, 形成了吸附膜。

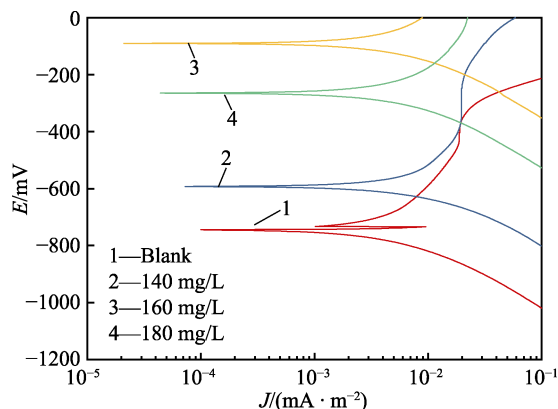


图 4 不同 SEA-PESA 浓度下 Q235 钢的极化曲线
Fig.4 Tafel polarization curves of Q235 steel in the absence and presence of the SEA-PESA

表 3 由塔菲尔曲线外推法得到的极化参数
Tab.3 Electrochemical parameters determined from Tafel extrapolation

Different concentrations of SEA-PESA	Corrosion potential (E_{corr})/mV	Corrosion current density (J_{corr})/(mA·m ⁻²)
Blank	-744.31	1.029×10^{-4}
SAE-PESA 140 mg/L	-585.06	7.764×10^{-5}
SAE-PESA 160 mg/L	-90.662	2.263×10^{-5}
SAE-PESA 180 mg/L	-241.12	6.991×10^{-5}

图 5 和表 4 分别为动电位扫描含 SEA-PESA 四元复合配方的海水溶液中 Q235 钢的极化曲线和通过塔菲尔外推法得到的 E_{corr} 和 J_{corr} 。从图 5 和表 4 可以看出,随着浸泡时间的延长, E_{corr} 从-507.81 mV 减小到 -752.29 mV, J_{corr} 从 1.163×10^{-5} mA/m² 增大到 3.338×10^{-5} mA/m², 但增大的幅度不大。而且从图 4 也可以看出,阳极的斜率变化较大,而阴极变化较少。因此,SEA-PESA 四元复合配方也属于阳极型缓蚀阻垢剂,浸泡时间延长到一定程度时,腐蚀电流的变化幅度不再明显,说明 SEA-PESA 四元复合配方缓蚀阻垢剂存在一定的适应性或阈值,进而在 Q235 钢片表面形成了 SEA-PESA 四元复合配方缓蚀阻垢剂的吸附膜^[20]。

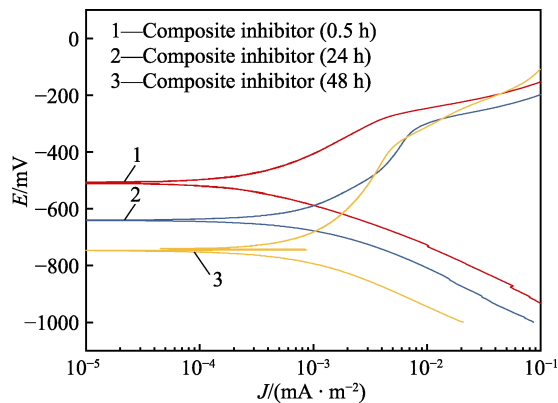


图 5 SEA-PESA 四元配方不同浸泡时间的极化曲线
Fig.5 Polarization curves of SEA-PESA quaternary formula at different soaking times

表 4 由塔菲尔曲线外推法得到的极化参数
Tab.4 Electrochemical parameters determined from Tafel extrapolation

Immersion time/h	Corrosion potential (E_{corr})/mV	Corrosion current density (J_{corr})/(mA·m ⁻²)
SAE-PESA composite inhibitor 0.5 h	-507.81	1.163×10^{-5}
SAE-PESA composite inhibitor 24 h	-638.54	1.435×10^{-5}
SAE-PESA composite inhibitor 48 h	-752.29	3.338×10^{-5}

2.4 Q235 碳钢腐蚀片的表面分析及缓蚀机理

图 6 为将 Q235 碳钢试片浸没在空白和加有 SEA-PESA 及四元复合配方缓蚀阻垢剂的海水中的 SEM 形貌。在 40 ℃ 恒温浸泡 72 h 后,空白海水中的 Q235 碳钢片表面大部分都覆盖了腐蚀产物,也就是发生了均匀腐蚀,加之试片表面垢的形成,可能发生了垢下腐蚀。而 SEA-PESA 的海水试片表面有较大改观。加有 SEA-PESA 四元复合配方缓蚀阻垢剂的海水中的试片表现最为优异,其表面没有明显的腐蚀产物和钙垢,呈现出光滑的表面(相对于空白和加 SEA-PESA 的试样表面),这就表明, Q235 腐蚀片没有产生明显的腐蚀行为,这主要是 SEA-PESA 四元复合配方缓蚀阻垢剂分子被吸附在试片表面,在二者交界面发生了吸附和化学反应,进而成膜。究其原因是,SEA-PESA 四元复合配方中的基团与 Fe(II)形成螯合产物,保护了试片表面; Zn^{2+} 可以加速试片表面沉淀膜的形成,而且 Zn^{2+} 与 HPAA 对碳钢的腐蚀抑制有很好的协同效应,加速了保护膜的形成^[20,31-32]。另外,这可能与 SEA-PESA 及其四元复合配方缓蚀阻垢剂中还含有的磺酸基有关,它阻止了 Fe_2O_3 的沉积,很好地分散了铁的氧化物,从而减少了垢下腐蚀^[22]。

图 7 为 SEA-PESA 四元复合配方的缓蚀机理。从图 7 可知, Q235 钢浸泡在含有 SEA-PESA 四元复合

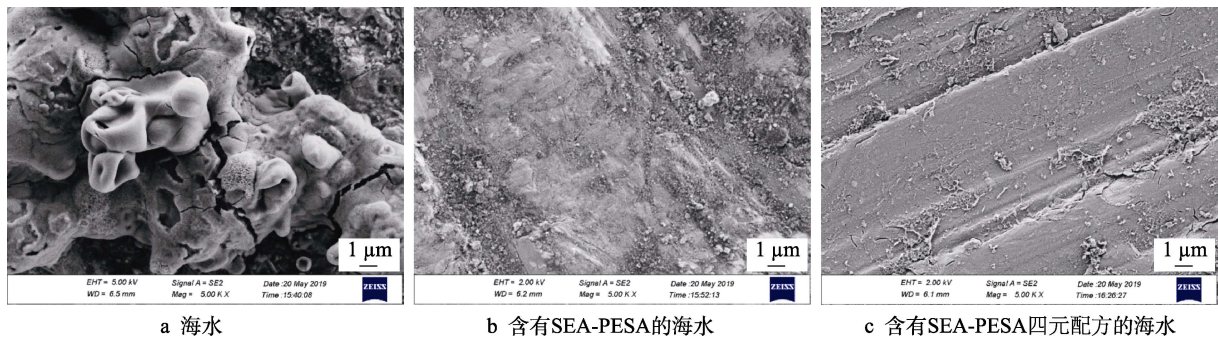


图 6 海水中加入和未加入 SEA-PESA 及其四元配方时 Q235 钢的扫描电镜图像
Fig.6 SEM images of Q235 steel in (a) raw seawater and (b) the seawater containing SEA-PESA and (c) the seawater containing quaternary of SEA-PESA

配方缓蚀剂的海水溶液中, 缓蚀剂分子在 Q235 钢表面形成一层保护膜。其中, 膜的耐蚀性主要取决于内层的耐蚀性。这些缓蚀剂分子可以作为一个良好的屏障, 抑制攻击性很强的腐蚀性离子对金属表面的渗透, 增加腐蚀性离子扩散路径的扭曲度。SEA-PESA 四元复合配方缓蚀剂形成的膜可以阻挡腐蚀离子向 Q235 钢表面扩散, 起到很好的缓蚀作用。

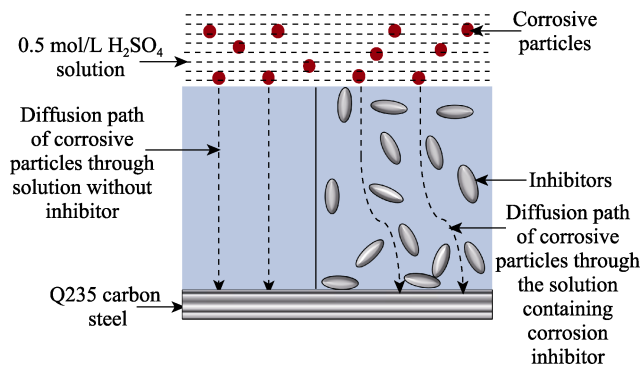


图7 SEA-PESA 四元复合配方缓蚀机理

Fig.7 Inhibition mechanism of SEA-PESA quaternary compound formulation

2.5 SEA-PESA 及其四元复合配方的阻垢性能

表5为不同阻垢剂的阻垢率。可见, SEA-PESA 质量浓度为5 mg/L 和10 mg/L 时, 其阻垢率分别为

90%、96%, 而 SEA-PESA 四元复合配方质量浓度为10 mg/L 时, 阻垢率达100%。而 SEA-PESA 复配物的质量浓度为10 mg/L 时, 经过加热10 h 以后, 溶液仍然透明而且没有明显的沉淀物析出。

表5 不同阻垢剂的阻垢率

Tab.5 The scale inhibition rate of different scale inhibitors

Concentrations/(mg·L ⁻¹)	The scale inhibition rate/%
5 mg/L SEA-PESA	90
10 mg/L SEA-PESA	96
10 mg/L quaternary compound formulation	100

2.6 钙垢晶型的 SEM 形貌

图8为钙垢（阻垢性能测试中所得）的SEM形貌。从空白海水中钙垢的SEM形貌可以看出, 晶体的晶型为较规整的立方体状, 质地均匀密实, 然而含有SEA-PESA（质量浓度为5 mg/L）海水中的钙垢晶型从质地坚硬的立方体状破裂成含有三角锥形孔洞、质地松软的钙垢晶型; 质量浓度为10 mg/L 的SEA-PESA 钙垢晶型则完全变为松软的小三角锥形; 质量浓度为10 mg/L 的SEA-PESA 四元复合配方钙垢晶型被完全破坏, 垢样呈絮状, 疏松多孔, 并形成一颗颗的小球, 无法致密地结合在一起, 这和以前文献研究中钙垢的球霏石晶型不同^[3,13-14]。本实验中, 在

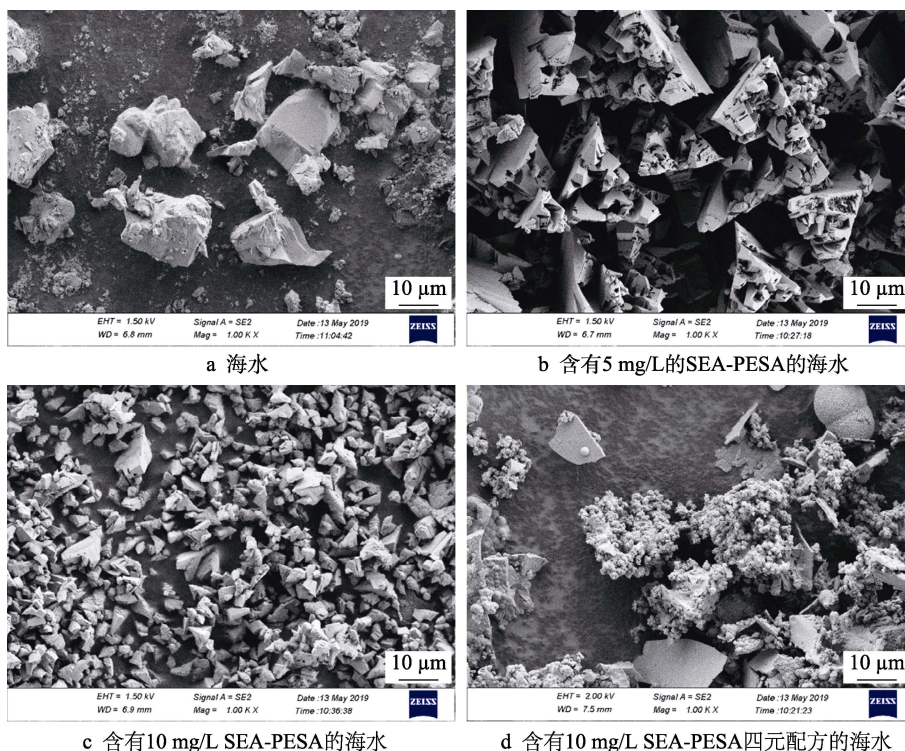


图8 海水中未加入和加入不同量 SEA-PESA 及其四元复合配方时垢体的扫描电镜形貌

Fig.8 SEM images of scale crystals in (a) raw seawater and (b) the seawater containing SEA-PESA of 5 mg/L and (c) the seawater containing SEA-PESA of 10 mg/L and (d) the seawater containing quaternary of SEA-PESA of 10 mg/L

海水中形成的三角锥型钙垢晶很可能是因为海水中含有种类繁多的阳离子所致。随着温度的升高, 晶体对烧杯内壁表面的附着力变差, 且各种垢的溶解度存在明显的差异性。此外, 单一 CaCO_3 晶体具有较强的附着力, 在烧杯内壁较易形成稳定的沉积物。在对海水进行阻垢研究过程中, 发现 SEA-PESA 及其复配物的分子离解增加, 导致分子链上的电荷密度增加, 因此 SEA-PESA 的分子结构能够从一个卷曲的构象变成一个拉伸的构象, 从而使带负电荷的基团完全暴露出来, SEA-PESA 更容易被吸附到各种垢体的离子键中, 抑制微晶体的团聚和生长^[33-34]。并且由于存在多种钙垢, 其溶解度的不同, 导致了特异形状晶型的形成。

2.7 SEA-PESA 四元复合配方的阻垢机理

钙垢的形成一般包括金属阳离子和阴离子的结合 (例如: Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 结合成离子对), 形成小颗粒聚集体, 小颗粒聚集体集成大微晶体, 最后形成肉

眼可见的水垢。向天然海水中添加 SEA-PESA 及其四元复合配方, 一是可能通过阈值效应来干扰垢的形成过程, 影响活性晶体生长点, 从而打乱晶体的规则生长; 二是通过增加表面阴离子电荷来分散晶体; 三是通过微晶形态改变、大晶体的形状改变, 致使晶格发生畸变以阻碍微晶的团聚、生长过程^[22]。具体垢的形成与阻垢过程如图 9 所示。SEA-PESA 及其四元复合配方缓蚀阻垢剂的阻垢机理主要与衍生药剂接枝链的功能基团有关。有效的垢核吸附、生长速率的减缓、形成沉淀的延迟, 都是由于 SEA-PESA 及其四元复合配方缓蚀阻垢剂中羧基、磺酸基和不饱和内酰胺结构的存在造成的^[35]。本研究中, 与阳离子螯合有关的盐垢的形成减少, 各种盐的溶解度增加, 一是由于在 SEA-PESA 及其四元配方缓蚀阻垢剂中羧基、磺酸基官能团的存在; 二可能是天然海水中其他多种金属阳离子的存在, 在药剂存在的环境中所形成垢的溶解度较钙垢大^[22,36]。

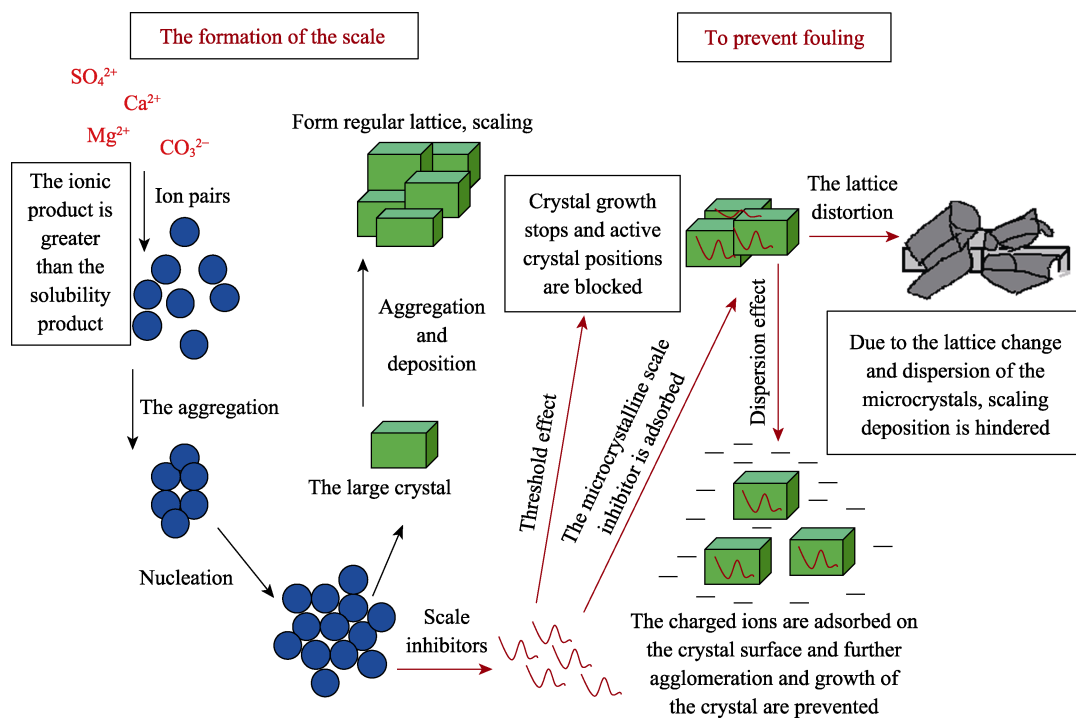


图 9 垢的形成与阻垢过程
Fig.9 Scale formation and scale inhibition process

另外, 阻垢缓蚀剂抑制垢的沉积机理还包括分散抑制机理, 其抑制作用机制与降低结晶度和改变晶体结构有关, 可以防止在钢片表面形成致密、牢固粘附的垢体。在本研究中, 在 SEA-PESA 及其四元复合配方缓蚀阻垢剂存在的情况下, 可以观察到晶体形态的改变。这可能是由于阻垢剂分子分布在不同的晶面和在不同晶面的吸附情况也发生了改变, 进而改变了晶体的形态, 使沉积物晶格结构发生畸变。吸附在晶体表面的阻垢剂分子, 也可能导致晶体内部应力产生或增大, 导致微晶的断裂或沉积过程减缓^[37-38]。

3 结论

1) 用顺酐和氨基乙磺酸合成了 PESA 和 SEA-PESA。在天然海水中, SEA-PESA 的缓蚀性能优于 PESA 的缓蚀性能, SEA-PESA、钼酸钠、HPAA、硫酸锌的质量比为 21 : 7 : 3 : 4 的四元配方缓蚀阻垢剂的缓蚀效率更好。在 40 °C 下, 160 mg/L 的 SEA-PESA 四元配方缓蚀阻垢剂的缓蚀率可达 97%; 在 60 °C、10 mg/L 下, 阻垢率达 100%。

2)由海水溶液中的实验试片的 SEM 形貌分析可知, SEA-PESA 四元复合配方组试片表面没有明显的腐蚀产物和垢的沉淀物, 说明其阻垢、缓蚀性能俱佳。通过极化曲线发现, SEA-PESA 四元配方缓蚀阻垢剂为阳极型缓蚀剂。

3)从垢的 SEM 形貌发现, 与空白海水相比, 在含有 SEA-PESA 的海水中, 钙垢晶型从质地坚硬的立方体状破裂成质地松软、带有孔洞的三角锥状垢体, 甚至完全变为松软的小三角锥形; 含有 SEA-PESA 四元配方缓蚀阻垢剂的海水中, 钙垢晶型被完全破坏, 垢样呈絮状, 疏松多孔, 并形成一颗颗的小球, 无法致密地结合在一起, 这表明 SEA-PESA 具有较好的螯和、分散功能。腐蚀和阻垢实验结果表明, 聚环氧琥珀酸衍生物在海水利用方面具有广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] AZIZI J, SHADIZADEH S R, KHAKSAR MANSHAD A, et al. A dynamic method for experimental assessment of scale inhibitor efficiency in oil recovery process by water flooding[J]. *Petroleum*, 2019, 5(3): 303-314.
- [2] KHORMALI A, SHARIFOV A R, TORBA D I. Increasing efficiency of calcium sulfate scale prevention using a new mixture of phosphonate scale inhibitors during waterflooding[J]. *Journal of petroleum science and engineering*, 2018, 164: 245-258.
- [3] 柳鑫华, 王孟依, 贾静娴, 等. 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[J]. *表面技术*, 2019, 48(3): 168-177.
LIU Xin-hua, WANG Meng-yi, JIA Jing-xian, et al. Synthesis and scale corrosion performance of modified polyepoxy succinic acid by itaconic acid[J]. *Surface technology*, 2019, 48(3): 168-177.
- [4] ABU-DALO M A, AL-RAWASHDEH N A F, ABABNEH A. 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.
- [5] ZUO Zhao-shun, YANG Wen-zhong, ZHANG Ke-gui, et al. Effect of scale inhibitors on the structure and morphology of CaCO_3 crystal electrochemically deposited on TA1 alloy[J]. *Journal of colloid and interface science*, 2020, 562: 558-566.
- [6] ABDEL-GABER A M, ABD-EL-NABEY B A, KHAMIS E, et al. Investigation of fig leaf extract as a novel environmentally friendly antiscalant for CaCO_3 calcareous deposits[J]. *Desalination*, 2008, 230(1-3): 314-328.
- [7] ZERGA B, HAMMOUTI B, TOUHAMI M E, et al. Comparative Inhibition study of new synthesised pyridazine derivatives towards mild steel corrosion in hydrochloric acid. Part-II: Thermodynamic properties[J]. *International journal of electrochemical science*, 2012, 7: 471-483.
- [8] PUCIĆ I, MADŽAR T, JAKŠIĆ M. PIXE spectroscopy for determination of volatile corrosion inhibitor concentration in anticorrosion polymer films[J]. *Monatshefte für chemie/chemical monthly*, 2006, 137(7): 953-961.
- [9] 高玉华, 刘振法, 郭茹辉, 等. 聚天冬氨酸衍生物的合成及阻垢性能[J]. *化工学报*, 2009, 60(8): 2107-2111.
GAO Yu-hua, LIU Zhen-fa, GUO Ru-hui, et al. Synthesis of polyaspartic acid derivative and its characteristics in scale inhibition[J]. *Journal of the Chemical Industry and Engineering Society of China*, 2009, 60(8): 2107-2111.
- [10] GAO Yu-hua, LIU Zhen-fa, ZHANG Li-hui, et al. Study on scale inhibition performance of modified polyaspartic acid[J]. *Advanced materials research*, 2014, 893: 7-10.
- [11] 许凯, 谢妍妍, 闫学东, 等. 绿色阻垢剂聚天冬氨酸的研究进展[J]. *化学研究*, 2019, 30(5): 515-521.
XU Kai, XIE Yan-yan, YAN Xue-dong, et al. Research progress of polyaspartic acid as green scale inhibitor[J]. *Chemical research*, 2019, 30(5): 515-521.
- [12] 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, LV Wen-zhi, KONG Yi-chao, et al. The study progress of PESA in scale-corrosion inhibition[J]. *Surface technology*, 2010, 39(2): 83-86.
- [13] 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.
- [14] 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.
- [15] 李海花, 高美玲, 张利辉, 等. 含磺酸基团的环氧琥珀酸类共聚物的合成及性能比较[J]. *化工进展*, 2017, 36(4): 1491-1498.
LI Hai-hua, GAO Mei-ling, ZHANG Li-hui, et al. Synthesis of ESA-polymers containing sulfonic acid groups and their performance comparison[J]. *Chemical industry and engineering progress*, 2017, 36(4): 1491-1498.
- [16] 杜敏, 高荣杰, 公萍. 海水介质中缓蚀剂研究的回顾和展望[J]. *材料保护*, 2002, 35(3): 3-6.
DU Min, GAO Rong-jie, GONG Ping. Reviews of corrosion inhibitors in seawater[J]. *Materials protection*, 2002, 35(3): 3-6.
- [17] 柳鑫华, 于静敏, 梁英华. 海水介质中绿色缓蚀剂的研究进展[J]. *材料保护*, 2007, 40(4): 42-46.
LIU Xin-hua, YU Jing-min, LIANG Ying-hua. Progress in study of green corrosion inhibitor used in seawater[J].

- Materials protection, 2007, 40(4): 42-46.
- [18] 高玉华, 刘振法, 张利辉, 等. 海水循环冷却水系统中绿色碳钢缓蚀剂的研究进展[J]. 应用化工, 2011, 40(9): 1653-1656.
- GAO Yu-hua, LIU Zhen-fa, ZHANG Li-hui, et al. Research progress on green corrosion inhibitor of carbon steel in the seawater circulating cooling system[J]. Applied chemical industry, 2011, 40(9): 1653-1656.
- [19] HOSEINIEH S M, SHAHRABI T. Influence of ionic species on scaling and corrosion performance of AISI 316L rotating disk electrodes in artificial seawater[J]. Desalination, 2017, 409: 32-46.
- [20] SABZI R, AREFINIA R. Investigation of zinc as a scale and corrosion inhibitor of carbon steel in artificial seawater[J]. Corrosion science, 2019, 153: 292-300.
- [21] XIN S S, LI M C. Electrochemical corrosion characteristics of type 316L stainless steel in hot concentrated seawater[J]. Corrosion science, 2014, 81: 96-101.
- [22] GAO Yu-hua, FAN Lin-hua, WARD L, et al. Synthesis of polyaspartic acid derivative and evaluation of its corrosion and scale inhibition performance in seawater utilization[J]. Desalination, 2015, 365: 220-226.
- [23] SAREMI M, DEGHANIAN C, SABET M M. The effect of molybdate concentration and hydrodynamic effect on mild steel corrosion inhibition in simulated cooling water[J]. Corrosion science, 2006, 48(6): 1404-1412.
- [24] TOUIR R, DKHIRECHE N, EBN TOUHAMI M, et al. Study of phosphonate addition and hydrodynamic conditions on ordinary steel corrosion inhibition in simulated cooling water[J]. Materials chemistry and physics, 2010, 122(1): 1-9.
- [25] GHAREBA S, OMANOVIC S. Interaction of 12-amino-dodecanoic acid with a carbon steel surface: Towards the development of 'green' corrosion inhibitors[J]. Corrosion science, 2010, 52(6): 2104-2113.
- [26] GAO Yu-hua, LIU Zhen-fa, ZHANG Li-hui, et al. Study on scale inhibition performance of polyaspartic acid derivative[J]. Advanced materials research, 2012, 535-537: 2287-2290.
- [27] GB/T18175—2014, Determination of corrosion inhibition performance of water treatment agents—Rotation specimen method[S].
- [28] GB/T 16632—2019, Determination of scale inhibition performance of water treatment agents—Calcium carbonate precipitation method[S].
- [29] GB/T 23248—2009, Code for design of seawater treatment for recirculating cooling seawater system[S].
- [30] 芮玉兰, 路迈西, 梁英华, 等. 钼酸盐复合缓蚀剂对海水中碳钢的缓蚀作用[J]. 腐蚀与防护, 2007, 28(2): 61-64.
- RUI Yu-lan, LU Mai-xi, LIANG Ying-hua, et al. Inhibition behavior of molybdate inhibitors for carbon steel in sea water[J]. Corrosion & protection, 2007, 28(2): 61-64.
- [31] 杨秀芳, 唐敏敏, 马养民. 曼尼希碱缓蚀剂在盐酸中对 N80 钢缓蚀性能[J]. 表面技术, 2017, 46(1): 175-181.
- YANG Xiu-fang, TANG Min-min, MA Yang-min. Mannich base as corrosion inhibitor for N80 steel in HCl solution[J]. Surface technology, 2017, 46(1): 175-181.
- [32] 郭文姝, 程丽华, 丛玉凤, 等. 咪唑啉衍生物缓蚀剂改性前后的缓蚀性能及成膜机理研究[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2018, 35(2): 6-11.
- GUO Wen-shu, CHENG Li-hua, CONG Yu-feng, et al. Study on inhibition performance and film-forming mechanism of imidazoline derivatives corrosion inhibitor before and after modification[J]. Corrosion & protection in petrochemical industry, 2018, 35(2): 6-11.
- [33] WEIJEN M P C, VAN ROSMALEN G M. The influence of various polyelectrolytes on the precipitation of gypsum[J]. Desalination, 1985, 54: 239-261.
- [34] HACKLEY V A. Colloidal processing of silicon nitride with poly(acrylic acid): I, adsorption and electrostatic interactions[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1997, 80(9): 2315-2325.
- [35] FENG Jiu-ying, GAO Li-jun, WEN Ri-zhen, et al. Fluorescent polyaspartic acid with an enhanced inhibition performance against calcium phosphate[J]. Desalination, 2014, 345: 72-76.
- [36] GAO Yu-hua, LIU Zhen-fa, ZHANG Li-hui, et al. Synthesis and performance research of biodegradable modified polyaspartic acid[C]//2010 4th international conference on bioinformatics and biomedical engineering. Chengdu: IEEE, 2010: 1-4.
- [37] LIU Dan, DONG Wen-bo, LI Feng-ting, 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.
- [38] 柳鑫华, 贾静娴, 张红霞, 等. 乙醇胺改性聚环氧琥珀酸衍生物的合成及其阻垢缓蚀性能[J]. 表面技术, 2020, 49(8): 292-301.
- LIU Xin-hua, JIA Jing-xian, ZHANG Hong-xia, et al. Synthesis of ethanolamine modified polyepoxysuccinic acid derivatives and their corrosion inhibition properties[J]. Surface technology, 2020, 49(8): 292-301.