

文章编号: 1006-4729(2007)03-0240-04

# 氨基酸类缓蚀剂的研究开发进展<sup>\*</sup>

张大全, 朱瑞佳, 高立新

(上海电力学院 能源与环境工程学院, 上海 200090)

**摘要:** 氨基酸类缓蚀剂具有无毒、易生物降解的特点, 在水处理、工业酸洗等过程中具有广阔的应用前景。论述了氨基酸类缓蚀剂研究开发进展及其在金属腐蚀与防护领域中的应用, 并展望了氨基酸缓蚀剂今后的发展趋势。

**关键词:** 氨基酸化合物; 缓蚀剂; 水处理; 酸洗

中图分类号: Q517 TG174.42<sup>+</sup>6 文献标识码: A

## Development and Prospect of Amino Acidic Compounds as Green Corrosion Inhibitors

ZHANG Daquan ZHU Ruijia GAO Lixin

(School of Thermal Power and Environmental Engineering Shanghai University of Electric Power Shanghai 200090 China)

**Abstract** Application and development of amino acidic compounds as corrosion inhibitors is discussed by the way of their environmental effects. The considerations of non-toxic and biodegradable are the main motivity for their use in water treatment and pickling processes. The tendency for amino acids corrosion inhibitors is suggested.

**Key words** amino acidic compounds; corrosion inhibitors; water treatment; pickling

在现代工业和生活中, 腐蚀是一种极为严重的破坏因素。采用缓蚀剂是一种经济有效的防腐方法, 可广泛应用于工业各过程中, 如清洗、水处理、石油开采、金属制品的储运等。随着人们对化学品使用所带来的环境和生态危害的日益关注, 一些毒性大、生物降解差的缓蚀剂的使用受到了越来越多的限制<sup>[1]</sup>。研究开发高效、低毒、环境协调好的缓蚀剂, 是一个急需解决的课题。氨基酸类化合物具有无毒、易降解的特点, 已成为缓蚀剂研究中逐步受到关注的领域<sup>[2,3]</sup>。本文综述了近

年来氨基酸类缓蚀剂的研究进展。

### 1 中性介质氨基酸缓蚀剂的研究和开发

采用水处理剂控制设备腐蚀结垢, 提高浓缩倍率是工业水处理技术的基本手段。在循环冷却水处理过程中, 铬系配方是应用最早的缓蚀剂复合配方, 铬酸盐如重铬酸钾 ( $K_2Cr_2O_7$ ) 和重铬酸钠 ( $Na_2Cr_2O_7$ ) 缓蚀性能优良, 成本低。但是由于  $Cr^{6+}$  离子在人体和动物体内的积蓄作用, 对人体

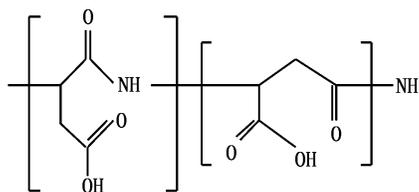
收稿日期: 2007-05-14(特约稿)

作者简介: 张大全, (1968-), 河南潢川人, 教授, 博士。研究方向为防腐蚀化学品和水处理技术、火力发电厂大气污染控制技术。

基金项目: 上海市曙光计划项目(05SG53); 上海市重点学科建设项目(P1304)。

产生长远的危害, 铬酸盐缓蚀剂的使用已迅速减少, 人们陆续开发钼系、钨系水处理剂配方<sup>[4]</sup>. 目前国内外最常用的是有机磷酸型缓蚀阻垢剂, 它具有良好的化学稳定性、不易水解、能耐较高温度、药剂用量较小等优点. 但是, 由于其排入江河湖泊后, 会引起水源的富营养化, 导致赤潮, 造成环境危害, 并可形成磷酸钙垢, 日本及欧美的一些国家已提出了禁磷、限磷的措施, 如德国要求磷排放 $\leq 1 \text{ mg/L}$ <sup>[5]</sup>. 为进一步降低磷的排放量, 又开发了膦酸缓蚀剂, 如 2-羟基膦基乙酸 (HPAA), 属于含磷量低的缓蚀剂, 尤其适应于低硬度、低碱度强腐蚀性介质. 多年来非磷有机缓蚀剂一直是人们寻找的目标. S-羧乙基硫代琥珀酸 (CESTA) 是近年来为满足环保要求而出现的新型非磷缓蚀剂<sup>[6]</sup>, 具有溶于水、生物降解性好, 低毒, 在宽 pH 范围内均具有缓蚀和阻垢性能等优点. 氨基酸类化合物具有无毒、易降解的特点, 在水处理中引起了人们的兴趣. 通过脂肪酸酰氯与氨基酸反应合成的 N-酰基氨基酸及其盐表面活性剂, 可用作中性水体系中碳钢的缓蚀剂, 部分产品缓蚀性能优于钼酸钠, 且具有一定抵抗温度和浓度波动的能力. 梁劲翌对 N-油酰基肌氨酸钠的缓蚀性能以及与常用除盐水缓蚀剂的协同作用作了探讨<sup>[7]</sup>, 发现 N-油酰基肌氨酸钠对经过加氨调节后的高温除盐水有良好的缓蚀作用, 且与大多数除盐水缓蚀剂有良好的协同效应, 并开发了一种复合配方. 极化曲线研究表明, 该复合药剂属于阳极型缓蚀剂, 其适用的水质条件为 $[\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}]$ 不超过  $50 \text{ mg/L}$ , pH 不低于 8.0 与阻垢剂复配, 可以适用于含  $\text{Ca}^{2+}$  不超过  $45 \text{ mg/L}$  的水质条件.

美国 Donlar 公司于 20 世纪 90 年代初期开发了聚天冬氨酸 (Pdyaspartic acid, PASP), 分子中不含磷, 可生物降解, 具有优异的阻垢分散性能, 并在油井中已被证明有良好的缓蚀性能, 其分子式如下:



PASP 从原料、生产到最终产品均对环境无毒无公害, 是目前公认的绿色聚合物和水处理剂的更新换代产品<sup>[8,9]</sup>. PASP 的制备通常是先由原料

合成中间体聚琥珀酰亚胺 (PSI), 然后将中间体在酸或碱的催化作用下, 进行水解生成聚天冬氨酸 (盐), 最后经酸化、分离提纯后即得到纯化的 PASP. 其中, 制备中间体 PSI 是合成 PASP 的关键. 美国 Donlar 和德国 Bayer 公司都有工业装置投入生产, 国内德赛化工有限公司也实现了工业化生产. 国内外对聚天冬氨酸水处理剂进行了大量的研究.

PASP 作为阻垢剂可用于冷却水处理、锅炉水处理、海水淡化、反渗透膜和油田回收水处理等. 主要是用于防止  $\text{BaSO}_4$  和  $\text{CaCO}_3$  垢的形成,  $\text{CaSO}_4$  以及  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  阻垢试验也表明聚天冬氨酸阻垢性能良好, 是无磷无氮可生物降解的绿色阻垢剂. 杨士林等报道了 PASP 粘均分子质量为  $10\,000 \text{ mg/L}$  时, 阻垢效果最好, 投加量  $4 \text{ mg/L}$ , 对碳酸钙的阻垢率可达  $93.7\%$ <sup>[10]</sup>. 霍宇凝等研究发现, 相对分子质量为  $1\,000 \sim 4\,000$  的 PASP 对于  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , 以及  $\text{BaSO}_4$  的阻垢性能优于聚丙烯酸<sup>[11]</sup>. 采用马来酸酐与氨水进行溶液聚合的方法制备 PASP. 静态阻垢实验表明, PASP 对  $\text{Ca}$  和  $\text{HCO}_3^-$  质量浓度分别为  $300 \text{ mg/L}$  (均以  $\text{CaCO}_3$  计) 的水样的阻垢率可以达到  $90\%$  以上, 而且具有很好的溶限效应<sup>[12]</sup>.

PASP 对不同的金属也有一定的缓蚀作用. 卞志勇等报道了适合于高腐蚀性负硬度水中应用的以 PASP 为主剂的配方, 结果表明, 当药剂浓度达到  $8.0 \text{ mg/L}$  时, 对于 HS70-1A 和 H77-2 两种铜材腐蚀速率达到了  $0.0025 \text{ mm/a}$  的优级标准<sup>[13]</sup>. 复配协同增效也是 PASP 研究较多的一个方面, 李燕等研究了 PASP 和钨酸盐的复配物对碳钢的缓蚀作用, 结果表明, 钨酸钠与 PASP 对自来水中的碳钢有协同缓蚀作用, 加入锌离子可将复配缓蚀剂的缓蚀率提高到  $97.7\%$ ; 极化曲线研究发现钨酸钠-PASP 和钨酸钠-PASP-Zn<sup>2+</sup> 复配缓蚀剂均以抑制碳钢阳极反应为主<sup>[14]</sup>. 徐群杰等对 PASP 和钨酸盐的复配物对铜及其合金的缓蚀作用进行了系统的研究, 包括不同的腐蚀介质, 不同的铜合金材料等, 并采用光电化学和微区分析的方法对缓蚀协同作用机理进行了探讨<sup>[15-17]</sup>.

为了提高 PASP 的性价比, 满足水处理中缓蚀阻垢的应用要求, 人们对聚天冬氨酸进行结构优化, 并研究开发其他种类的可生物降解的氨基酸类聚合物. 高利军等在 PASP 中引入羟基和磺



El shatei等人的研究结果表明:缓蚀性能按精氨酸、组氨酸、谷氨酸、天冬酰胺、丙氨酸、氨基乙酸的顺序递减,这主要是由氨基酸分子中的吸附中心数目、吸附的分子体积以及吸附的方式决定的。Morad研究了4种含硫的氨基酸(半胱氨酸、蛋氨酸、胱氨酸和乙酰半胱氨酸)在磷酸介质中对碳钢的缓蚀作用<sup>[27]</sup>,结果表明4种氨基酸均是阳极型缓蚀剂,其中半胱氨酸和蛋氨酸具有较好的缓蚀作用。张大全等研究了半胱氨酸等化合物在0.5M盐酸介质中对铜的缓蚀作用<sup>[28]</sup>,结果发现半胱氨酸主要是通过巯基的硫原子吸附在铜的表面而引起缓蚀作用的。

### 3 含氨基酸的天然产物作为缓蚀剂的应用

天然物质来源广、价格低廉,对环境无污染且易于生物降解,因此人们开始研究开发生产工艺简单、成本低、无毒的天然产物衍生的缓蚀剂。许多天然产物及其提取液缓蚀剂的主要有效成分为氨基酸,如水解油菜籽饼粕制取碳钢酸洗缓蚀剂;植物的茎、叶提取液等也可作为酸洗缓蚀剂。

此外,采用含有氨基酸的工业副产物制作缓蚀剂,可以实现变废为宝。例如以毛发、羽毛等角蛋白质为原料,采用酸解法生产胱氨酸过程中产生的滤液(废水),如果直接排放,不但污染环境,而且浪费资源。利用这部分胱氨酸废水,制备工业酸洗缓蚀剂,对普通碳钢的缓蚀率大于90%<sup>[29]</sup>。

### 4 结束语

水处理技术的应用和开发正在向创造无毒、无公害的人类生活空间努力。氨基酸及其衍生物具有无毒、易于生物降解的特点,在金属防腐产品开发和水处理等方面具有广泛的应用前景。深入了解氨基酸类水处理剂的缓蚀和阻垢机理,通过分子结构设计,开发高效的氨基酸缓蚀剂新品种,满足工业各过程的应用需求,将是水处理剂及其技术发展的重要方向。

#### 参考文献:

[1] 张大全,陆柱. 各类缓蚀剂开发和应用过程中环境影响的探讨[J]. 腐蚀与防护, 1999, 20(3): 99-102  
 [2] 魏刚,许亚男,熊蓉春. 阻垢剂的可生物降解性研究[J]. 北京化工大学学报, 2001, 28(1): 59-62  
 [3] 高辉庆,贺涛. 绿色缓蚀阻垢剂的研究进展[J]. 精细与

专用化学品, 2006, 14(9): 13-15.  
 [4] 陆柱. 绿色化学及其技术在水处理的应用[J]. 精细化工, 2000, 17(9): 515-518.  
 [5] 陆柱,霍宇凝. 环保型水处理剂聚天冬氨酸[J]. 洗净技术, 2003, 9: 49-53.  
 [6] 杨巍. 美国水处理化学品市场现状及展望[J]. 工业水处理, 1998, 18(2): 7-9  
 [7] 梁劲翌. N-油酰基肌氨酸钠对除盐水电蚀性能的探讨[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2006, 23(1): 17-20  
 [8] Tang J D, Fu S L, Emmans D H. Modified polyaspartic acid copolymers for biodegradable corrosion inhibitors and scale control in aqueous petroleum media[J]. US6 022 401 1999.  
 [9] 张红雁,田彩莉,张国宏. 可生物降解的新型阻垢缓蚀剂——聚天门冬氨酸[J]. 河北省科学院学报, 2003, 20(2): 114-118  
 [10] 杨士林,黄君礼,陶虎春,等. 马来酸酐合成聚天冬氨酸及其分子质量对阻垢性能的影响[J]. 现代化工, 2003, 23(12): 26-29  
 [11] 霍宇凝,刘珊,陆柱. 聚天冬氨酸对硫酸钙阻垢性能的研究[J]. 水处理技术, 2001, 27(1): 26-28.  
 [12] 荆国林,赵海,王晓玉. 绿色阻垢剂聚天冬氨酸的合成及性能评价[J]. 工业用水与废水, 2006, 37(5): 81-83  
 [13] 卞志勇,董岳刚,杨彦文. 聚天门冬氨酸在高腐蚀性负硬度水中的应用[J]. 河北化工, 2003, (6): 37-38.  
 [14] 李燕,陆柱. 钨酸盐与聚天冬氨酸对碳钢协同缓蚀作用的研究[J]. 腐蚀与防护, 2001, 22(9): 371-374  
 [15] 徐群杰,单贞华,周国定. 复配聚天冬氨酸对3%NaCl溶液中白铜(B30)的缓蚀作用[J]. 华东电力, 2006, 34(5): 16-19  
 [16] 徐群杰,周国定,王会峰,等. 聚天冬氨酸和钨酸钠复配对3%NaCl溶液中白铜B10的缓蚀作用[J]. 电化学, 2006, 12(1): 65-68.  
 [17] 徐群杰,周国定. 光电化学方法在铜缓蚀剂作用机理研究中的应用[J]. 化学通报, 2002, 65(6): 422-427  
 [18] 高利军,郭宁,牟庆平,等. 聚天冬氨酸衍生物的合成及性能研究[J]. 石油化工, 2003, 32(9): 792-795  
 [19] 杨巍. 可生物降解的聚合物在缓蚀阻垢处理中的应用[J]. 水处理信息报导, 1999, (6): 15-16.  
 [20] Saubier K, Mendorf V, Schultze J W, et al. Tolyklanine as an inhibitor of atmospheric corrosion[J]. Corrosion Science, 1992, 33(9): 1351-1358  
 [21] 崔荣静,谷宁,李春梅. 硫酸溶液中聚天冬氨酸对碳钢的吸附缓蚀性能[J]. 电化学, 2005, 11(3): 294-297  
 [22] 蒋馥华,张萍. HCl溶液中N-十二烷基甘氨酸对低碳铜的缓蚀行为研究[J]. 表面技术, 1996, 25(2): 7-9.  
 [23] 刘晓轩,袁朗白,李向红,等. 氨基酸类有机物在硫酸介质中对钢的缓蚀作用[J]. 云南大学学报(自然科学版), 2003, 25(4): 355-357.  
 [24] Moretti G, Guidi E, Grin G. Tryptanine as a green iron com-

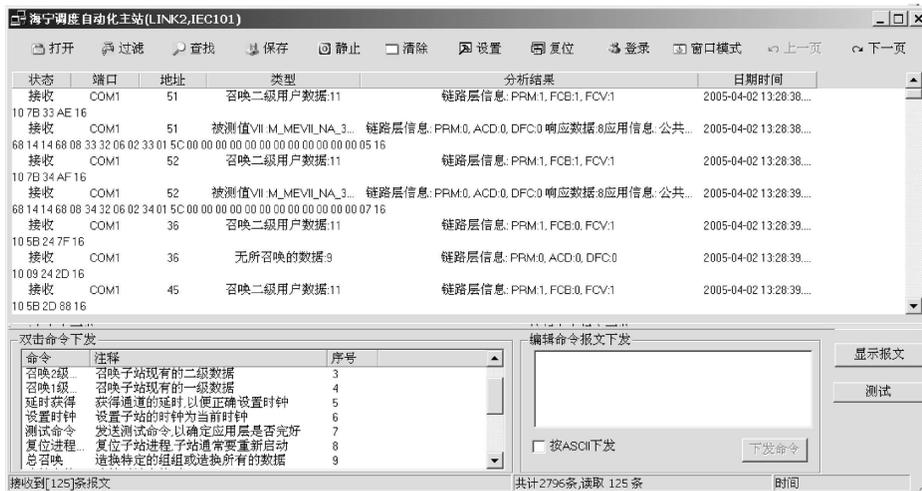


图 6 标准规约通信过程的测试界面

## 4 结束语

本文通过对不同通信规约下数据结构的分析,设计出通信规约的测试平台,有助于监测设备间的工作情况。变电站综合自动化信息分析平台以变电所间隔层智能设备为对象,以智能设备自动化信息为内容,结合报文分析界面、自动化信息显示界面,以及一些调试工具,实现变电站综合自动化信息的实时检测和信息分析的功能。其具有报文分析、遥测遥信信息、事件告警的功能,同时

提供报文存储及回滚、特征信息搜索保存、信息过滤、查找等常用工具。

## 参考文献:

- [1] 张永健. 电网监控与调度自动化[M]. 北京: 中国电力出版社, 2004 1
- [2] 达新宇. 现代通信新技术[M]. 西安: 西安电子科技大学出版社, 2003 4
- [3] 管相忠, 程斌. 500 kV 变压器多站点协调性全生命周期管理系统[J]. 上海电力学院学报, 2006 22(3): 311-314

(上接第 243 页)

- sion inhibitor in 0.5M deaerated sulphuric acid[J]. Corros Sci, 2004 46: 387-403.
- [25] 黎新, 胡立新, 颜肖慈, 等. 脂肪族氨基酸对铝缓蚀机理的研究[J]. 材料保护, 2000 33(5): 3-4
  - [26] El-Shafei A, Moussa M H, El-Far A. Inhibitory effect of amino acids on Al pitting corrosion in 0.1 M NaCl[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1997, (27): 1 075-1 078
  - [27] Morim S. Effect of amino acids containing sulfur on the cor-

- sion of mild steel in phosphoric acid solutions containing Cl<sup>-</sup>, F<sup>-</sup> and Fe<sup>3+</sup> ions Behavior under polarization conditions [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2005 35: 889-895
- [28] Da quan Zhang, Li xin Gao, Guo ding Zhou. Inhibition of copper corrosion in an aerated hydrochloric acid solution by amino acid compounds[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2005 35(11): 1 081-1 085
  - [29] 杨新科. 利用胱氨酸废水制备工业酸洗缓蚀剂[J]. 化工环保, 2002 22(4): 241-242