文章编号: 1006－4729(2009)02－0131－03

聚环氧琥珀酸的研究进展

徐群杰, 丁斯婧, 云 虹, 李金光, 时士峰

(上海电力学院 能源与环境工程学院, 上海 200090)

摘 要: 聚环氧琥珀酸是一种无氮、非磷有机化合物, 兼具阻垢缓蚀双重功效. 对聚环氧琥珀酸的发展现状、合成方法及其影响因素、阻垢与缓蚀性能进行了综述, 同时指出了发展前景.

关键词: 聚环氧琥珀酸; 阻垢; 缓蚀; 水处理

中图分类号: TG174.4 文献标识码: A

Progress in Research on Polyepoxysuccinic Acid

XU Qun-jie, DING Si-jing, YUN Hong, LI Jin-guang, SHI Shi-feng

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

Abstract: The polyepoxysuccinic acid is a nitrogen-free, non-phosphorus organic compound, which has the double effectiveness of both inhibition and antiscale. The development status, synthetic methods, and influencing factors of the polyepoxysuccinic acid are summarized. Antiscale and inhibition performance are reviewed. The existing problems and future development prospects in the development of the polyepoxysuccinic acid are pointed out.

Key words: polyepoxysuccinic acid; scale inhibition; corrosion inhibition; water treatment

人类的生活离不开金属, 从日常生活到工农业生产, 从尖端科学技术到国防工业发展, 都有着金属制品的身影. 但凡是使用金属材料的地方, 都不同程度地存在着腐蚀问题. 腐蚀可以引起环境污染, 破坏生态平衡, 危及人类健康, 给人们带来巨大的经济损失, 同时也可能造成灾难性的事故. 研究显示, 世界上每年有 1/10的金属材料被腐蚀而无法回收[1], 每年因腐蚀而造成的经济损失约占一个国家 GDP的 3% ~4%[2]. 因此, 防腐蚀工艺成为人们的研究热点. 其中添加缓蚀剂工艺简便、成本低廉、适用性强, 目前已应用在冶金、机械、交通、电力等很多领域[3].

但是缓蚀剂技术也有明显的局限性, 而且传统缓蚀剂的毒性较大, 造成了较大的环境污染[4]. 而绿色缓蚀剂为缓蚀剂的环保、方便、经济、高效的应用开辟了新途径[5], 因此工业领域对于绿色缓蚀剂的呼声越来越高. 目前发展的人工合成型绿色水处理剂主要有聚天冬氨酸(PASP)[6-10]和聚环氧琥珀酸(PESA). PASP和 PESA是目前国际公认的具有无磷、可生物降解特性的绿色水处理剂[11].

1973年 TILLMON H P开发了一种新的清洗

收稿日期: 2008－03－16(特约稿)

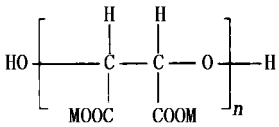
作者简介: 徐群杰(1969－), 男, 教授, 博士, 江苏丹阳人. 主要研究方向为缓蚀剂、腐蚀电化学及光谱电化学等. Email: xuqunjie@shiep.edu.cn

基金项目: 上海市科委重点项目(08DZ2201400, 08160512600, 08DZ2210800).

剂：1—氧杂环丙烷—2，3—二羧酸聚合物，即目前的聚环氧琥珀酸[12]．美国 Proctor& Gamble公司和 Betz公司分别于 20世纪 80年代末和 90年代初将其作为阻垢剂[13-15]．我国也在 20世纪 90年代末开始对 PESA的合成及性能进行研究[10]．

1 PESA的合成研究

PESA的结构为



M—H或 Na

从 PESA的结构可以看出，它是一种无氮、非磷有机化合物，不会引起水体的富营养化，对环境极有利．它具有很强的抗碱性，兼具阻垢缓蚀双重功效，在聚合物分子中插入了氧原子而使其阻垢性能大大优于常用有机磷酸类聚合物阻垢剂．同时，它还具有热稳定性、耐 Fe^{+}性、生物降解性等性质[16]．

根据合成步骤和条件的不同，国内常用的 PESA的合成方法主要有以下 3种．

（1）一步合成法　以马来酸酐为原料，用蒸馏水和 NaOH使之水解成马来酸盐，再以 Na_2WO_4为催化剂，用过氧化氢将马来酸盐氧化成环氧琥珀酸盐，再将环氧琥珀酸盐乙酯化，在无溶剂体系或惰性溶剂体系中开环聚合，然后将制得的聚合物水解，得到可应用的聚环氧琥珀酸．此法的工艺条件较为苛刻，未得到广泛应用[17]．

（2）三步合成法　以马来酸酐为原料，将其溶解在水中生成马来酸，加入 NaOH调节 pH至 5～7，在 50～100 ℃，催化剂 Na_2WO_4条件下，连续加入 H_2O_2水溶液（持续时间为 0.5～6.0 h），生成环氧琥珀酸钠，再加入 $Ca(OH)_2$和 NaOH，在 80～100 ℃下聚合 0.5～8.0 h，得到聚环氧琥珀酸钠盐，或将聚环氧琥珀酸钠加入盐酸或硫酸得到聚环氧琥珀酸[18-20]．

（3）多步合成法　以马来酸酐为原料，用蒸馏水和 NaOH使之水解成马来酸盐，并调节 pH至 5～7．在 65～100 ℃，过氧化物催化剂和钒系催化剂作用下进行环氧化反应，生成环氧琥珀酸盐，将合成的环氧琥珀酸盐用丙酮沉淀干燥后，配成一定浓度，并在一定温度下，用 $Ca(OH)_2$引发聚合得到聚环氧琥珀酸盐[21]．

合成条件的改变对产物的阻垢性能也会产生影响[22]，如引发剂的用量多少，反应温度的控制，反应时间的长短等都会对其产生影响．

2 PESA阻垢性能

张冰如等[23]研究了 PESA静态阻硫酸钙垢的性能．在阻垢剂质量浓度为 5 mg/L时，PESA的阻垢效果随着 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，对硫酸钙垢的阻垢率可达到 100％．周晓蔚等[24]也通过实验说明 PESA对硫酸钙垢的沉积具有溶限效应，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．

BROWN JM[25,26]研究了 PESA的静态阻硫酸钡垢的性能．当药剂使用质量浓度为 110 mg/L时，PESA的阻垢率可达 94.4％；而当药剂使用质量浓度为 215 mg/L时，阻垢率为 100％．张冰如等[23]也研究了 PESA对硫酸钡垢的阻垢效果，认为 PESA对硫酸钡具有强烈的阻垢效果．

Betz实验室的 BROWN JM等人[26]还进行了 PESA对碳酸钙的静态阻垢实验．当药剂量相同时，PESA阻碳酸钙垢的性能甚优．张冰如等[23]同样分析得出：PESA阻碳酸钙垢的效果优于一些常用的聚羧酸类、磺酸盐类、聚磷酸类阻垢剂，而且也比美国清力公司生产的能阻 $CaCO_3$、$CaSO_4$、$BaSO_4$、$SrSO_4$多种垢的多元阻垢剂 PTP-2000好．

PESA的主要阻垢机理如下[27-32]．

（1）螯合作用　阻垢集中的部分活性基团对成垢阳离子具有一定的螯合力，发生了螯合作用，所以加入 PESA后，可封锁部分成垢阳离子，抑制其与阴离子的反应，从而阻止结垢．

（2）低剂量效应　指加入相对水中结垢成分的阳离子浓度低得多的药剂，即可抑制大量成垢离子的结晶作用，所显示出来的阻垢效果．这是因为在过饱和溶液中，存在大量小于临界半径的小晶体垢，由于所加入的阻垢剂对小晶体中的晶核和晶体的活性点有特殊的吸附能力，并可通过物理或化学作用，吸附在上面，使界面能大大增加，界面能越高，晶体的临界半径越大，小晶体从水中析出就越困难，从而实现了宏观的低剂量效应．

（3）晶格畸变作用　晶体在生长时，首先在

晶体的扭折位置生长晶格, 而且扭折位置是晶体界面上最稳定的位置. 当溶液为过饱和液时, 微溶盐分子到达扭折位置的几率最大, 因而晶体可正常地生长; 而当溶液中存在阻垢剂, 将吸附在晶体扭折位置, 占据了晶体正常生长的晶格位置, 抑制晶体有规律生长, 从而大大破坏结晶的规整性, 使晶格变形. 由于发生畸变的晶体形状很不规则, 难以通过有序紧密排列形成坚硬的垢块, 即使生成垢块, 也只能是疏松的软垢, 从而达到阻垢目的.

3 PESA缓蚀性能

3.1 单独使用 PESA时的缓蚀性能

单独使用 PESA时, 较低的用量对碳钢即具有一定的缓蚀作用. 随着 PESA浓度的增加, 其缓蚀作用也增强, 碳钢的腐蚀速率逐渐降低, 缓蚀率增大. 若要达到较好的缓蚀效果, 所需的 PESA的质量浓度较高.

吕志芳等[30]采用旋转挂片法研究了 PESA对碳钢的缓蚀性能, 实验结果表明, PESA具有一定的缓蚀性能, 其缓蚀能力随药剂量的增加而增强. 在加药质量浓度为 10 mg/L时, 其缓蚀率达到一稳定值, 再增加 PESA的用量对缓蚀率的影响已不大. 这是因为 PESA是一种吸附型缓蚀剂, 其分子中的极性基团: —COOH, —OH, —O—中的氧原子具有未共用电子对, 可以成为吸附中心以吸附金属, 与金属形成五元或六元环状化合物, 并且吸附于金属表面, 沿金属表面形成一层致密的保护膜, 从而起到缓蚀作用.

3.2 复配 PESA的协同效应

PESA作为缓蚀剂单独使用时, 其性能与其他有机磷酸缓蚀剂相比较差, 但由于其不含磷, 可以与其他药剂复配, 形成低磷或无磷的有机缓蚀剂. 国外的研究发现, PESA和无机磷酸盐、有机磷酸盐、苯并三唑等有很好的协同作用, 复配后的缓蚀效果明显增强[31]. 王毅等[32]将 PESA与有机磷酸、锌盐和剥离剂复配组成复配药剂, 采用旋转挂片法测得对碳钢的缓蚀率超过 94%, 显示出良好的协同效应.

熊蓉春等[33]的研究表明, 由 PESA与葡萄糖酸钠和 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%.

国内外对 PESA单剂的合成、阻垢和缓蚀性能已进行了较深入的研究, 但大多是对碳钢的缓蚀性能的研究, 而对于铜和铜合金的研究以及与其他试剂复配成高效环保的水处理药剂的研究较少. 目前, 国内常用的水处理剂多是含磷含氮的有机或无机化合物, 对环境造成了很大的污染, 因此复配合成低磷或无磷的有机缓蚀剂, 提高缓蚀效率已成为工业领域的热门话题, 急需进一步深入研究.

4 结束语

PESA是一种无磷、非氮、生物降解性能良好的绿色药剂, 兼具缓蚀、阻垢的双重功能, 适用于高碱、高硬度、高固水系, 具有一定的缓蚀性能, 其缓蚀能力随药剂量的增加而增强. 若将 PESA与其他药剂复配, 可以形成低磷或无磷的有机缓蚀剂, 显示出良好的协同效应. 因此, PESA有着极为广阔的应用前景.

参考文献:

[1] 肖纪美. 腐蚀总论——材料的腐蚀剂及其控制方法[M]. 北京: 化学工业出版社, 1994: 245.

[2] 陆柱. 可持续发展战略与腐蚀防护技术[J]. 腐蚀与防护, 1997, 18(2): 3-5.

[3] 蒋伟, 龚敏, 赵金平. 天然植物绿色缓蚀剂的研究进展[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2007, 19(4): 278-281.

[4] 伍廉奎, 高勇. 环保型铜及其合金缓蚀剂的研究进展[J]. 电镀与环保, 2008, 28(5): 5-7.

[5] 李文飚, 仇奇, 周晓峰. 绿色金属缓蚀剂及其应用[J]. 浙江化工, 2007, 38(2): 27-29.

[6] XU Qun-jie, ZHOU Guo-ding. Electrochemical studies of polyaspartic acid and sodium tungstate as corrosion inhibitors for brass and Cu-30Ni alloy in simulated cooled water solution[J]. Anti-corrosion Materials and Methods, 2006, 53(4): 207-211.

[7] 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): 64-68.

[8] 徐群杰, 朱律均, 万宗跃, 等. 绿色铜缓蚀剂聚天冬氨酸的缓蚀性能与吸附行为研究[J]. 物理化学学报, 2008, 24(9): 1 724-1 728.

[9] 徐群杰, 黄诗俊. 绿色水处理缓蚀剂聚天冬氨酸的研究进展[J]. 上海电力学院学报, 2006, 22(1): 71-74.

[10] 朱律均, 徐群杰, 曹为民, 等. 聚天冬氨酸与钨酸钠复配对白铜 B10的缓蚀作用[J]. 物理化学学报, 2008, 24(5): 805-809.

[11] 徐晓东. 绿色水处理剂的研究及应用进展[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2001, 18(3): 47-50.

(下转第 144页)

保将冷却水 pH值提高到 7.0～7.2以上，并妥善处理好 pH值和电导率之间的关系. 这在双水内冷发电机上尤为突出. 本文提出的双水内冷发电机冷却水水质控制方法已成功地用于双水内冷发电机冷却水水质控制，其水质可以稳定地达到国标 GB12145/T1999的要求.

参考文献：

[1] 张警声. 发电机冷却介质[M]. 北京：水利电力出版社，1995.

[2] 闻人勤. 发电机内冷水对铜导线腐蚀的原因影响因素分析[J]. 华北电力技术，2003（3）：15-17.

[3] 曾德勇. 采用钠型混床进行发电机冷却水的碱性调节[J]. 华北电力技术，1999（11）：16-20.

[4] 陈雪明. 双水内冷发电机内冷水处理系统：中国，200520101334.4[P].

[5] 俞亚非. 发电机冷却水质量管理与控制对策[C]//湖北省电机工程学会电厂化学专委会 2004年学术年会论文，2004

（上接第 133页）

[12] TILLMON H P. Detergent formulations: US, 3776850[P]. 1973-12-04.

[13] BUSH R D, HENZMAN S W. Ether hydroxypolycarboxylate detergency builders: US, 4654159[P]. 1987-03-03.

[14] BROWN J M, MCDOWELL J F, CHANG K T. Methods of controlling scale formation in aqueous systems: US, 5062962[P]. 1991-11-15.

[15] McGIFFNEY G J. Method of controlling scale formation in brine concentration and evaporation system: US, 5866011[P]. 1999-02-02.

[16] 由庆，赵福麟. 环境友好型阻垢剂聚环氧琥珀酸的研究进展[J]. 现代化工，2007，27（2）：89-92.

[17] FUKUMOLO Y. Water treatment agents for prevention of metal corrosion and scale generation: JP, 4166298[P]. 1991-11-05.

[18] 王亚权，潘明. 聚环氧琥珀酸及其盐的制备方法：中国，1470493[P]. 2004-01-28.

[19] RODNEY D B, STEPHEN W H. Ether hydroxypolycarboxylate detergency builders: US, 4654159[P]. 1987-03-31.

[20] 白华萍，赵志仁，雷武，等. 聚环氧琥珀酸的合成及性能评定[J]. 工业水处理，2002，22（12）：24-26.

[21] 熊蓉春，魏刚，周娣，等. 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.

[22] 侯振宇，张秋禹，李丹，等. 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）：74-75.

[23] 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.

[24] 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.

[25] Betz Laboratories, Inc. Method of controlling scale formation in aqueous systems: US, 5062962[P]. 1991-11-05.

[26] BROWN J M. Method of controlling scale formation in aqueous systems: US, 5147555[P]. 1992-09-15.

[27] 黄翼，张玉芳. 聚环氧琥珀酸阻硫酸钙垢性能研究[J]. 化学工程师，2007，10（10）：61-62.

[28] 曹燕，曾建平. PAA-PESA对阻 $Ca_3(PO_4)_2$ 垢性能的评定[J]. 化工时刊，2008，22（7）：29-31.

[29] 刘振法，高玉华，张利辉，等. 磁场与聚环氧琥珀酸的协同阻垢性能及机理分析[J]. 精细化工，2008，25（10）：1 003-1 006.

[30] 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.

[31] KESSER S M. Method of inhibiting corrosion in aqueous systems: US, 5256332[P]. 1993-10-12.

[32] 王毅，冯辉霞，张婷. 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.

[33] XIONG Rong-chun, ZHOU Qing, WEI Gang. Corrosion inhibition of a green scale inhibitor polyepoxysuccinic acid[J]. Chinese Chemical Letters, 2003，14（9）：955-957.