

聚环氧琥珀酸复合药剂阻垢缓蚀性能的中试研究

王毅^{1,2}, 冯辉霞^{1,2}, 张婷¹, 方卫东¹

(1. 兰州理工大学石油化工学院, 甘肃兰州 730050;

2. 兰州理工大学材料科学与工程学院, 甘肃兰州 730050)

摘要: 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, 且该复合药剂与杀菌剂有较好的相容性。

关键词: 聚环氧琥珀酸; 阻垢性能; 缓蚀性能; 有机蒙脱土

中图分类号: TQ216

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)04-0056-03

Experimental study of scale and corrosion inhibition of polyepoxysuccinic acid composite

WANG Yi^{1,2}, FENG Hui-xia^{1,2}, ZHANG Ting¹, FANG Wei-dong¹

(1. School of Petrochemical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: At the beginning of the polymerization in one step reaction to produce polyepoxysuccinic acid, organic montmorillonite was added to make successfully the color of the products lighter, the polyepoxysuccinic acid/organic montmorillonite(OMMT-PESA) composite was produced successfully too. The static scale inhibition experiment, the rotary coupon corrosion test and the dynamic simulated test results showed that for scale inhibition and corrosion inhibition performance the OMMT-PESA composite was superior to single polyepoxysuccinate acid, and the compatibility of this composite with disinfectant is better.

Key words: polyepoxysuccinic acid; scale inhibition; corrosion inhibition; organic montmorillonite

随着工业水处理技术的发展, 人们对阻垢剂的要求已经从追求单一的高阻垢率转向是否具有生物降解和绿色环保性能。开发出可生物降解的“环境友好”型水处理化学品越来越受到人们的重视, 成为21世纪水处理领域的一个重要发展方向。近年来国内外研究结果表明: 聚环氧琥珀酸(PESA)是一种兼有缓蚀、阻垢双重功能, 且生物降解性能好的水溶性聚合物^[1-5]。20世纪90年代初美国Betz实验室首先开发了这种药剂, 随后日本及其他发达国家也相继对PESA及其衍生物进行了研究^[4-6]。我国一些研究者对其研究开发还处于实验室阶段, 合成条件尚未成熟, 难以工业化生产^[1,6-10]。鉴于以上情况, 笔者采用复合催化剂, 一步法成功中试生产了该产品。由于其工业级产品颜色较深, 在聚合反应初期加入了有机蒙脱土(OMMT), 不但使产品颜色变浅, 而且成功地制得了聚环氧琥珀酸/有机蒙脱土复合水处理剂(OMMT-PESA)。通过对该复合药剂性

能测试发现, 其阻垢性优于单一PESA, 且其与杀菌剂有较好的相容性。

1 试验部分

1.1 主要原料与设备

药剂: 马来酸酐、氢氧化钠、质量分数30%的双氧水、钨酸钠、氢氧化钙、羟基乙叉二膦酸(HEDP)、2-膦酸基丁烷-1,2,4-三羧酸(PBTCA)、苯并三氮唑(BTA)均为工业品; 氯化锌、催化剂A、催化剂B(试剂级); 有机蒙脱土(自制)。

仪器: 100L四口搪瓷反应釜, 冷凝器、流量计、高位槽、红外光谱仪(KBr压片, DMS作内标)、分光光度计(7230G)、快速阻垢测试仪(KZC-I); 旋转挂片腐蚀试验仪(RCC-I)、动态模拟装置(WKMZ)。

1.2 生产工艺流程

按照文献[11]中所述的方法和流程生产PESA和OMMT-PESA。OMMT-PESA的制备是在一步法

收稿日期: 2005-12-16; 修回日期: 2006-03-15

基金项目: 甘肃省自然科学基金(ZS021-A25-028-C)资助项目

作者简介: 王毅(1977-)男, 硕士, 讲师, 从事高分子水处理剂的研究, wangyi@lut.cn。

聚合反应初期加入有机蒙脱土。所得产品分别辅以有机膦酸缓蚀剂、阻垢分散剂及杀菌剂复配后得2种复配药剂。

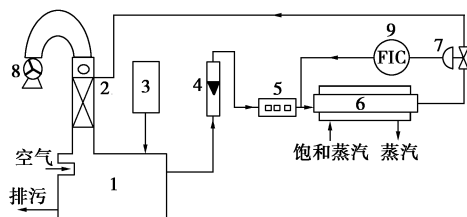
1.3 分析测试方法

参照中国石化总公司制定的《冷却水分析和试验方法》进行静态阻垢试验和旋转挂片试验。静态阻垢试验采用现场补充水,水温(80 ± 1) $^{\circ}\text{C}$,浓缩倍数2.0,试验周期10 h;旋转挂片试验水温(50 ± 1) $^{\circ}\text{C}$,转速75 r/min,试验周期72 h。

动态模拟试验水质分析结果见表1。循环水系统容积120 L、循环体积流量600 L/h、管内水流速1.0 m/s、浓缩倍数4.0~5.0,入口水温(32 ± 0.3) $^{\circ}\text{C}$ 、出口水温40 $^{\circ}\text{C}$ 左右,蒸汽为饱和蒸汽;监测试管为20#钢(外表面镀铬、 $\phi 19 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$,长为620 mm);试验周期为360 h。试验装置流程如图1所示。

表1 试验水质分析结果

pH	浊度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	电导率/ $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	总碱度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	CO_3^{2-} 质量 浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	总硬度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
8.35	5.2	575	162	12	208
	Ca^{2+} 质量浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	Mg^{2+} 质量浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	Cl^- 质量浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	SO_4^{2-} 质量浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	SiO_2 质量浓度/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$
	130	78	28.3	50	5.1



1—水箱;2—冷却塔;3—补充水槽;4—转子流量计;5—挂片槽;
6—监测换热器;7—流量调节阀;8—引风机;9—流量自控系统

图1 循环水动态模拟中试装置流程示意图

2 产品结构表征及质量指标

2.1 产品结构表征

对实验室自制的环氧琥珀酸单体、PESA、OMMT-PESA进行提纯、真空干燥,然后采用KBr压片法进行红外光谱分析,结果表明环氧琥珀酸单体产品中有三元环的 3235 cm^{-1} C—H键伸缩振动峰,而PESA和OMMT-PESA红外光谱图中 1214 cm^{-1} 出现C—O—C开环后醚键的特征吸收峰,表明产物

中C—O—C(闭环)振动的特征峰 1271 cm^{-1} 在PESA和OMMT-PESA红外光谱图中消失,由此推断产物为聚环氧琥珀酸。

2.2 质量指标

选其2次中试产品测定其质量指标,结果如表2所示。

表2 PESA的质量指标

试样	颜色	pH	固含量(质量 分数)/%	相对分 子质量	相对 密度
PESA1	淡黄	6.5	25.1	521	1.28
PESA2	淡黄	6.6	23.5	450	1.28
OMMT-PESA1	近无色	6.1	29.1	531	1.30
OMMT-PESA1	近无色	6.0	28.2	518	1.30

3 结果与讨论

3.1 2种产品的阻垢缓蚀性能对比

2种产物(PESA和OMMT-PESA)在用量相同的情况下与有机膦酸、锌盐和剥离剂复配组成复配药剂。2种复配产品的阻垢缓蚀性能如表3所示。从表中可以看出OMMT-PESA复配药剂的阻垢效果明显优于PESA的复配药剂。文献[12]表明,PESA中起阻垢作用的主要是聚合物负离子,它一般起3种作用:螯合作用、吸附分散作用和晶格歪曲作用。在聚合初期加入有机蒙脱土后,单体可进入蒙脱土层间聚合,使蒙脱土以近乎纳米级分散于溶液中,这就增大了蒙脱土的吸附能力,而且由于蒙脱土同晶体有置换作用而表面带有负电荷,可通过静电力吸附于碳酸钙微晶体的活性增长点上,在垢体结晶形成的过程中发生干扰,而使结晶不能严格按正常晶格排列生长,从而形成了不规则的晶体,笔者认为正是由于这种协同效应而使得OMMT-PESA的阻垢效果优于PESA。

表3 PESA和OMMT-PESA复配药剂的阻垢缓蚀性能比较

试样	颜色	阻垢率		旋转挂片试验	
		碳酸钙阻 垢率/%	磷酸钙阻 垢率/%	腐蚀速率/ $\text{mm} \cdot \text{a}^{-1}$	缓蚀率/ %
PESA	淡黄	96.2	85.6	0.040	94.1
OMMT-PESA	近无色	97.9	87.3	0.036	94.7

从表3还可以看出两种复配药剂的缓蚀性能几乎接近,这是由于两试样均由PESA、有机膦酸和锌盐等组成,属于沉淀膜型缓蚀剂。其中有机膦酸能

够和锌离子以及水中的亚铁离子等相互结合沉淀在金属表面上,形成一层难溶的沉淀物或表面络合物,从而阻止金属的继续腐蚀。而在这一过程中蒙脱土并不起作用。

3.2 介质酸度的影响

结合静态阻垢试验,为了考察 OMMT-PESA 复配药剂的阻垢和缓蚀性能受介质的影响,进行了动态模拟试验分析(试验药剂 OMMT-PESA 复配药剂、浓缩倍数均控制在 5.0~6.0),试验结果如表 4 所示。从试验结果看,当 pH 为 8.5 时,污垢沉积速率 [$15.84 \text{ mg}/(\text{cm}^2 \cdot \text{m})$] 大于 pH 为 8.0 时的数值,说明随着 pH 的升高,污垢沉积在加剧。从腐蚀速度的结果看,pH 控制较低时,有腐蚀加剧的倾向。这是因为加酸后反应 HCO_3^- 解离变弱,从而减少了 CO_3^{2-} 离子的浓度,起到了减小结垢倾向的作用。

表 4 动态模拟试验结果

		pH	
		8.0 ± 0.1	8.5 ± 0.1
试片腐蚀速度/ $\text{mm} \cdot \text{a}^{-1}$			
碳钢	挂片器	0.0159	0.0103
	水槽	0.0223	0.0118
黄铜	挂片器	0.001	0
不锈钢	挂片器	0.002	0
试管			
腐蚀速度/ $\text{mm} \cdot \text{a}^{-1}$		0.032	0.015
污垢沉积速率/ $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{m}^{-1}$		10.62	15.84
极限污垢热阻/ $\text{m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$		0.74×10^{-4}	0.93×10^{-4}

3.3 与杀生剂的相容性

敞开式循环水系统运行过程中,由于阳光和营养物的存在,不可避免地会有微生物的滋生。循环水中的微生物常会引起系统黏泥量增加,严重时造成设备点蚀穿孔,为正常的生产运行带来了危害。常用控制微生物的方法是投加杀菌剂,由于磷系配方中含有 C—P 键,氧化性杀菌剂的存在会破坏 C—P 键,使 C—P 键断裂,形成正磷酸根,磷酸钙在水中的溶度积小于碳酸钙的溶度积,往往会在换热设备的表面沉积下来,形成磷酸钙垢,影响换热器的换热性能。因此有必要考察复配药剂在加入氧化性杀菌剂后的缓蚀效果。

分别往系统中投加氧化性杀生剂、非氧化性杀生剂、剥离剂使其浓度均为 100 mg/L,在复配药剂质量浓度为 70 mg/L 时用现场水进行旋转挂片试验,试验结果如表 5 所示。结果表明,杀生剂对药剂的

缓蚀性能有一定的影响,这是因为氧化性杀生剂将药剂中的部分缓蚀剂氧化分解,使腐蚀速度有所提高。杀生剂 24 h 对异养菌杀灭率大于 95%,说明杀生剂可以和缓蚀阻垢剂配伍使用。

表 5 杀生剂对药剂缓蚀性能影响

杀生剂	腐蚀速度/ $\text{mm} \cdot \text{a}^{-1}$	24 h 异养菌杀灭率/%
不加杀生剂	0.0086	
氧化性杀生剂	0.0101	98.6
非氧化性杀生剂	0.0100	99.2
剥离剂	0.0098	99.6

4 结语

采用复合催化剂,一步法成功地中试生产了聚环氧琥珀酸。由于产品颜色较深,在聚合初期加入了有机蒙脱土,不但使溶液颜色变浅,而且成功地制得了聚环氧琥珀酸/有机蒙脱土复合水处理剂 (OMMT-PESA)。对该试样复配后进行静态阻垢试验、旋转挂片试验和动态模拟试验后,证明该试样有良好的阻垢缓蚀效果,与杀生剂配伍良好,可以用于中、高硬度循环水系统。

参考文献

- [1] 吕志芳,董伟,夏明珠,等.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.
- [2] Robert J R, Kim C L. Polyaspartate scale inhibitor-biodegradable alternatives to polyacrylates[J]. Materials Performance, 1997(2):35-37.
- [3] 魏刚,许亚男,熊蓉春,等.阻垢剂的可生物降解性研究[J].北京化工大学学报,2001,28(1):35-37.
- [4] Kao Corp. Water treating agents for prevention of metal corrosion and scale generation:JP,04-166298[P]. 1992-12-06.
- [5] Betz Laboratories, Inc. Method of inhibiting corrosion in aqueous systems:US,5256332[P]. 1993-10-26.
- [6] 吕志芳,董伟,夏明珠,等.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.
- [7] 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.
- [8] Betz Laboratories, Inc. Methods of controlling scale formation in aqueous systems:US,5062962[P]. 1991-11-05.
- [9] 熊蓉春,魏刚,周娣.绿色阻垢剂聚环氧琥珀酸钠的合成[J].工业水处理,1999,19(3):11-13.
- [10] 王风云,吕志芳,董伟,等.聚环氧琥珀酸钠的合成及阻垢性能[J].应用化学,2001,18(9):746-748.
- [11] 王毅,冯辉霞,张婷,等.绿色缓蚀阻垢剂聚环氧琥珀酸的中试生产研究[J].现代化工,2005,25(10):60-62.
- [12] 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. ■