

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

柳鑫华^{1,2}, 贾静娴¹, 张红霞¹, 王鹏飞¹, 王磊¹, 吴卫华³

(1.唐山师范学院 化学系, 河北 唐山 063000; 2.唐山市绿色专用化学品重点实验室,
河北 唐山 063000; 3.华北理工大学 图书馆, 河北 唐山 063000)

摘要: **目的** 为了改变绿色阻垢剂聚环氧琥珀酸 (PESA) 单一性的功能结构, 合成乙醇胺改性的多功能聚环氧琥珀酸衍生物 (MEA-PESA), 以提高 PESA 阻垢缓蚀性能, 并证明 MEA-PESA 阻垢缓蚀机理。**方法** 顺酐通过环化反应得到环氧琥珀酸 (ESA), 再通过聚合反应得到 PESA, 通过 PESA 与乙醇胺 (MEA) 氨解缩合, 反应得到 MEA-PESA, 通过红外光谱 (FTIR)、核磁共振 (HNMR) 表征了 PESA 和 MEA-PESA 的结构。利用电化学极化曲线研究了 MEA-PESA 的缓蚀机理。**结果** MEA-PESA 合成的最佳条件: 聚环氧琥珀酸与乙醇胺的质量比为 10:7, 改性温度为 80 °C, 改性时间为 2 h, 搅拌速率为 1500 r/min。当 MEA-PESA 的质量浓度为 16 mg/L, 阻碳酸钙可达 95%, 阻磷酸钙可达 97%; MEA-PESA 的质量分数为 150 mg/L 时, 缓蚀率可达 73%, 比等浓度 PESA 提高了 12%。利用扫描电镜和红外光谱对钙垢的晶型进行了考察, 谱图峰值发生移动, 出现不稳定结构的峰, 稳定结构的峰减小, 电镜图中的晶型结构由紧密变得疏松。MEA-PESA 为抑制阳极反应为主的混合型缓蚀剂, 腐蚀电流减小, 腐蚀电位增大。**结论** 在相同的阻垢、缓蚀实验条件下, MEA-PESA 阻碳酸钙、磷酸钙和缓蚀性能都优于 PESA, 极大地拓宽了 PESA 的应用范围。

关键词: 多功能聚环氧琥珀酸衍生物; 分子合成; 阻垢缓蚀性能; 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(2020)08-0292-10

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.08.034

Synthesis of Ethanolamine Modified Polyepoxysuccinic Acid Derivatives and Their Corrosion Inhibition Properties

LIU Xin-hua^{1,2}, JIA Jing-xian¹, ZHANG Hong-xia¹, WANG Peng-fei¹, WANG Lei¹, WU Wei-hua³

(1.Department of Chemistry, Tangshan Normal University, Tangshan 063000, China;

2.Tangshan Key Laboratory of Green Specialty Chemicals, Tangshan 063000, China;

3.Library of North China University of Science and Technology, Tangshan 063000, China)

ABSTRACT: The work aims to synthesize a multifunctional polyepoxysuccinic acid derivative (MEA-PESA) modified by ethanolamine to change the single-functional structure of green scale inhibitor polyepoxysuccinic acid (PESA), thus improving

收稿日期: 2019-12-25; 修订日期: 2020-01-28

Received: 2019-12-25; Revised: 2020-01-28

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), Doctoral Fund of Tangshan Normal University (2018A04)

作者简介: 柳鑫华 (1971—), 女, 博士研究生, 教授, 主要研究方向: 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

引文格式: 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.

the scale and corrosion inhibition properties of PESA and verifying the mechanism of scale and corrosion inhibition of MEA-PESA. Epoxysuccinic acid (ESA) was obtained from maleic anhydride through cyclic reaction, and then PESA was obtained through polymerization reaction. Finally, MEA-PESA was obtained by condensation of PESA and ethanolamine (MEA). The structures of PESA and MEA-PESA were characterized by FTIR and HNMR. The optimum conditions of MEA-PESA synthesis: the mass ratio of polyepoxysuccinic acid and ethanolamine was 10 : 7, the modification temperature was 80 °C, the modification time was 2 h, and the stirring rate was 1500 r/min. When the concentration of MEA-PESA was 16 mg/L, the resistance of calcium carbonate and calcium phosphate reached 95% and 97% respectively. At 150 mg/L, the corrosion inhibition rate of MEA-PESA was 73%, 12% higher than that of PESA. Scanning electron microscope (SEM) and infrared spectroscopy (FTIR) were used to investigate the crystal pattern of calcium scale. The peak value of calcium scale crystal pattern shifted, and the peak of unstable crystal appeared, while the peak of stable crystal decreased, and the crystal structure in the electron microscope image changed from compact to loose. Corrosion inhibition mechanism of MEA-PESA was studied by electrochemical polarization curve. MEA-PESA was a mixed corrosion inhibitor which mainly inhibited the anode reaction. The corrosion current decreased, but the corrosion potential increased. Under the same scale and corrosion inhibition test conditions, MEA-PESA is better than PESA in inhibiting calcium carbonate, calcium phosphate and corrosion inhibition, which has better application value for expanding the application range of PESA.

KEY WORDS: MEA-PESA; molecule synthesis; scale and corrosion inhibition property; scale and corrosion inhibition mechanism

工业循环冷却水中常常含有大量的钙离子, 由于外部条件的改变, 这些离子很容易形成碳酸钙、硫酸钙和磷酸钙等钙垢。在循环水的管道或设备中形成的钙垢晶体, 会严重地减小设备的传热效率, 甚至堵塞管道, 更严重的还会损坏设备, 特别是工业水冷却系统和石油生产系统^[1-6]。在循环水系统中添加阻垢剂是阻止钙垢形成的最有效方法之一^[5]。既往工业生产中, 将各种水溶性材料或聚合物(定义为阻垢剂)用于防止水垢的形成, 控制结垢, 已屡见不鲜。这些聚合物被证明是最有效的水处理剂材料, 它们的官能团可与钙离子、镁离子和钡离子发生强烈络合。聚合物阻垢剂之所以可以吸附在沉积物晶体的表面, 是因为在它们的分子结构中具有特殊的官能团, 如羧基、膦酸基或磺酸基^[8-11]。

虽然一些阻垢剂具有优异的阻垢效率, 但是它们所含有的磷酸基、氨基等基团可导致水体富营养化, 不符合环境保护的相关规范, 致其应用极大地受限。PESA 作为绿色阻垢剂的优秀代表, 吸引了无数科研人员的眼球, 其分子结构中不含氮、磷等营养元素, 极易在环境中降解, 表现出优异的环境友好性能。另外, PESA 分子链中含有羧基, 具有强大的螯合和分散能力。但是, 在 pH 值高于 9 或离子浓度较高时, PESA 不足以达到很高的阻垢率^[12-15]。而经过改性的聚合物具有多官能团、溶解度高、流动性好、端基数量多的特点, 一旦浸入水中, 很容易吸附到 CaCO_3 晶体表面, 而且聚合物分子内部大量的空腔可以包裹小晶体。另外, 改性聚合物的三维结构能显著地破坏钙垢晶体的形成和生长。因多官能团结构的聚合物的这些优异表现, 其应用前景非常广泛^[1,16]。李建波等人^[17]合成增加了羟基和磺酸基的 PESA 的三元共聚

物。柳鑫华等人^[18]以聚环氧琥珀酸和氨基酸为原料, 反应合成了含有一 CONH —、— COOH 等基团的衍生物。黄恒辉等人^[1]制备了含有羟基结构的多枝化共聚物, 这些增加的一 SO_3H 和一 OH 等功能基团, 对 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 有较好的阻垢性能, 对 Fe_2O_3 的分散性能也非常好; — COOH 作为弱酸的基团, 对 CaCO_3 晶体的活性部位有很好的抑制作用, 阻碍了 CaCO_3 晶体的长大。

为了进一步增强 PESA 的阻垢缓蚀性能, 本文由顺酐经过环化、聚合得到 PESA, PESA 再与乙醇胺经过加成、消除的缩合反应改性聚环氧琥珀酸(PESA), 合成其衍生物(MEA-PESA), 找到 MEA-PESA 合成的最佳实验条件, 该反应过程不涉及有机溶剂, 属于绿色反应过程。同时, 研究了 MEA-PESA 对碳酸钙、磷酸钙的阻垢性能, 用失重法和电化学法研究了 MEA-PESA 对 Q235 碳钢试片的缓蚀性能, 并探究了其阻垢缓蚀机理。

1 实验

1.1 药品与仪器

试验药品: 顺酐、乙醇胺、无水氯化钙、碳酸氢钠、乙二胺四乙酸二钠等(分析纯), 天津市化学试剂四厂; Q235 碳钢 II 型试片, 高邮市秦邮仪器化工有限公司。

试验仪器: VERTEX70 型红外光谱测试仪, 布鲁克科技有限公司; SIGMA300 型场发射扫描电镜, 上海铸金分析仪器有限公司; PulsarTM 型核磁共振波谱仪, 上海昊浪科学仪器有限公司; CHI660D 电化学工作站, 北京壮仕科技有限公司。

1.2 实验分析测试

1.2.1 阻垢性能、缓蚀性能的测定

参照 GB/T 16632—2008, 用静态阻垢性能的方法测定阻 CaCO_3 垢的性能, 实验用水为超纯水, 实验体系的 $[\text{Ca}^{2+}] = 400 \text{ mg/L}$, $[\text{HCO}_3^-] = 800 \text{ mg/L}$ 。参照 GB/T 22626—2008 测定阻 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 垢的性能, 实验用水为超纯水, 实验体系的 $[\text{Ca}^{2+}] = 250 \text{ mg/L}$, $[\text{PO}_4^{3-}] = 5 \text{ mg/L}$ 。参照 GB/T 18175—2000, 用静态失重法测定 Q235 碳钢试片在自来水中的缓蚀率, 实验用水为自来水, 实验体系的 $[\text{Ca}^{2+}] = 320 \text{ mg/L}$, $[\text{HCO}_3^-] = 192 \text{ mg/L}$, 测试时间为 72 h。

电化学研究缓蚀机理: 以碳钢电极(面积 1 cm^2)、甘汞电极和铂电极组成的三电极体系进行电化学实验, 碳钢电极、甘汞电极和铂电极分别为工作电极、参比电极和辅助电极。极化曲线在电位范围为 $\pm 500 \text{ mV}$ 和电位扫描速率为 1 mV/s 的条件下进行测试^[19-21], 本文所示的电位相对于参比电极, 在稳定开路电位下测量, 实验用水与失重法相同。

1.2.2 表征分析

将一定比例的合成产物、垢样, 分别与 KBr (比例 1:100) 的混合物压片, 用傅里叶红外光谱仪进行分析。压片的压力为 14 MPa , 扫描波数范围为 $400\sim$

4000 cm^{-1} 。将合成产物溶于重水 (D_2O), 在 25°C 下, 用核磁共振波谱仪 AVANCE 400 MHz 进行分析。用电镜对垢样在 $500\sim 5000$ 的倍数内放大, 扫描后保存为图片, SEM 的测试电压为 20 kV 。

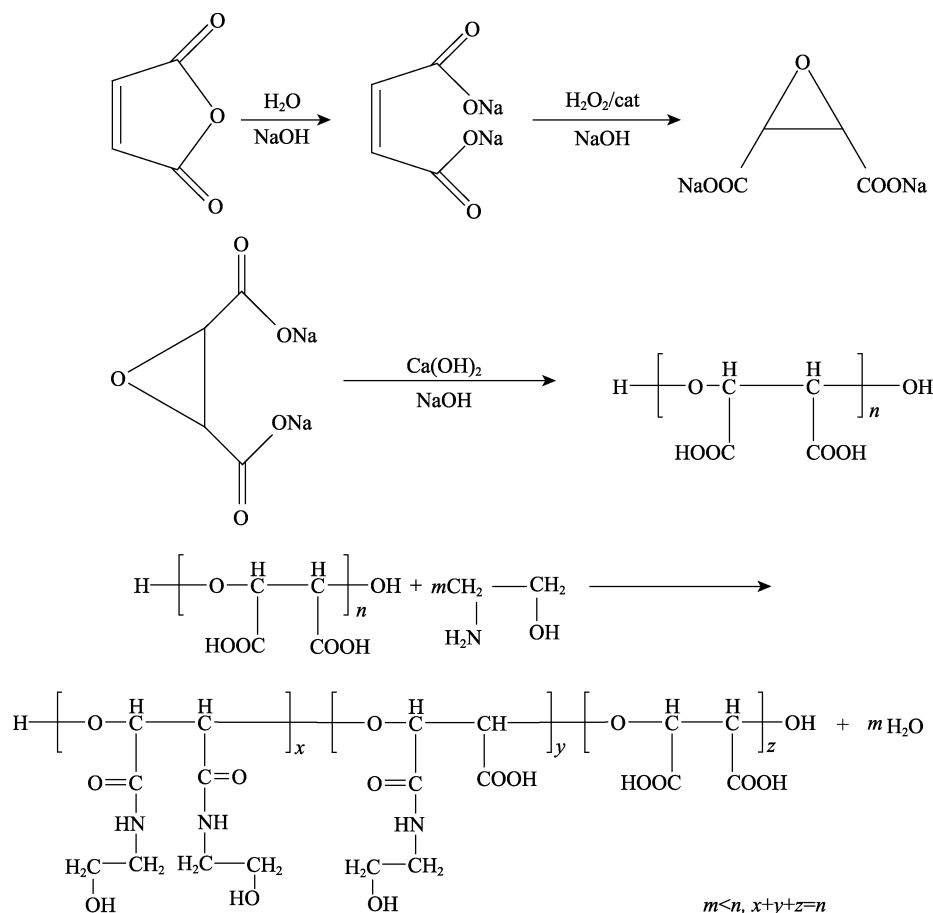
1.3 多功能聚环氧琥珀酸衍生物的合成方法

1.3.1 PESA 的制备

称取 9.8 g 马来酸酐, 将其置于三口烧瓶并用 15 mL 去离子水溶解, 缓慢滴加 7.5 g 的 $50\% \text{ NaOH}$ 溶液, 升温至 55°C , 加入 0.6 g 复合催化剂 ($m_{\text{钨酸钠}} : m_{\text{钼酸钠}} = 1 : 1$), 缓慢滴加质量分数为 30% 的 H_2O_2 溶液 10 mL , 滴加后用质量分数为 $50\% \text{ NaOH}$ 溶液调节 pH 为 7 左右, 升温至 65°C , 环化 2 h; 将环化后的溶液调节至 $\text{pH} = 11$ 左右, 分 5 次添加 0.6 g 的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 固体, 之后升温至 85°C , 聚合 2.5 h。溶液冷却后, 调节溶液 pH 值至 2~3, 用无水乙醇洗涤 2~3 次, 得黏稠状物质 (PESA), 置于培养皿, 并在 40°C 烘箱中进行干燥处理。

1.3.2 多功能聚环氧琥珀酸衍生物的制备

称取一定量干燥后的 PESA, 适量水将其溶解, 加入一定量的乙醇胺, 升温, 调节转速, 反应一定时间, 即得 MEA-PESA, 而后干燥待用。反应历程如下:



2 结果与讨论

2.1 多功能聚环氧琥珀酸衍生物合成条件的探讨

本文研究了 $m_{\text{PESA}} : m_{\text{MEA}}$ 、缩聚反应温度、时间和搅拌速率对 MEA-PESA 阻垢率的影响, 如图 1 所示。

在缩聚温度 85 °C、搅拌速率为 1500 r/min、反应时间为 2 h、阻垢剂质量浓度为 12 mg/L 的条件下, 探究不同质量比对 MEA-PESA 阻垢率的影响, 结果见图 1a。随着乙醇胺添加量的增加, 阻垢率有逐渐升高的趋势, 当 PESA 与 MEA 的质量比为 10 : 7 时, 达到最大, 如再继续增加乙醇胺, 阻垢率下降。这可能是由于分子量过大, 黏性过大, MEA-PESA 与钙离子的螯和作用下降, 使其阻垢性能降低^[14,18,22]。

在 PESA 与 MEA 的质量比为 10 : 7、搅拌速率为 1500 r/min、反应时间为 2 h、阻垢剂质量浓度为 12 mg/L 的条件下, 探究温度对 MEA-PESA 阻垢率的影响, 结果见图 1b。在低温下反应的产物阻垢性能较低, 80 °C 的产物阻垢性能较高, 但当温度超过 80 °C

时, 阻垢性能又开始降低。温度低时, 可能不利于反应的进行, 反应活度低, 反应速度慢, 在 80 °C 左右可以充分反应, 产品达到最佳阻垢率。当温度太高时, 有氨气挥发, 乙醇胺不能与 PESA 充分接触, 导致改性效果差^[23]。

在 PESA 与 MEA 的质量比为 10 : 7、搅拌速率为 1500 r/min、缩聚温度为 80 °C、阻垢剂质量浓度为 12 mg/L 的条件下, 探究不同缩聚时间对 MEA-PESA 阻垢率的影响, 结果见图 1c。2 h 是合成 MEA-PESA 的最佳反应时间, 时间过短不利于 MEA 与 PESA 的充分反应, 支链上增加的羟基较少, 阻垢性能较低。但随着时间的不断延长, 可能由于缩聚的主反应达到平衡, 或可能产生了副反应, 不利于阻垢性能提高, 或者又发生了分解反应, 导致阻垢性能下降^[23]。

在 PESA 与 MEA 的质量比为 10 : 7、缩聚温度为 80 °C、缩聚反应时间 2 h、阻垢剂质量浓度为 12 mg/L 的条件下, 探究不同搅拌速率对 MEA-PESA 阻垢率的影响, 结果见图 1d。当搅拌速率为 1500 r/min 时, 合成产品的阻垢性能最好, 低转速可能使两者接触不完全, 不利于缩聚反应向 MEA-PESA 产物生成; 高转速可能由于搅拌过快, 刚要反应就被磁子分离开来, 不利于反应继续进行。

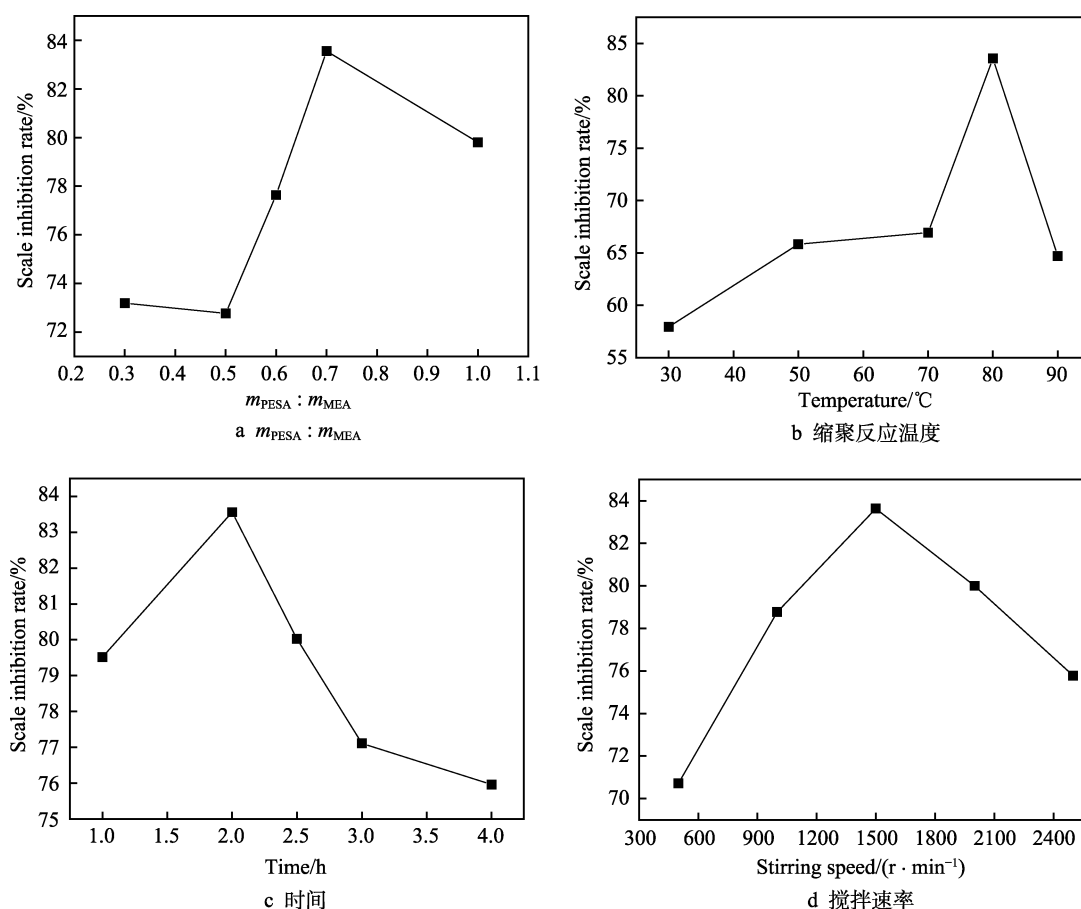


图 1 MEA-PESA 缩聚反应条件的研究

Fig.1 Conditions of MEA-PESA condensation polymerization: (a) $m_{\text{PESA}} : m_{\text{MEA}}$; (b) condensation polymerization temperature; (c) time; (d) stirring speed

2.2 MEA-PESA 结构的表征分析

用 FTIR 验证了 PESA 和 MEA-PESA 的结构,如图 2 所示。PESA 曲线中, 3491.79 、 3412.69 cm^{-1} 为 —OH 中的 O—H 伸缩振动, 1618.94 、 1400.17 cm^{-1} 为 —COOH 中的 C=O 伸缩振动, 1111.94 、 1076.80 cm^{-1} 为 C—O—C 不对称伸缩振动, 862.77 cm^{-1} 为 —COOH 中的 O—H 面外变形振动,与 PESA 分子结构主要含有 —COOH 、 C—O—C 、 —OH 相符。在 MEA-PESA 的曲线中,除了含有 PESA 中的 —COOH 、 C—O—C 外, 3409.03 cm^{-1} 为 —OH 中的 O—H 伸缩振动,与 PESA 中的 —OH 吸收峰相比发生明显的变化; 2923.13 cm^{-1} 为 $\text{—CH}_2\text{—}$ 中的 C—H 伸缩振动,来自于乙醇胺中的亚甲基; 1613.88 cm^{-1} 为 —CONH— 中的 N—H 变形振动,说明 PESA 与 SEA 发生了缩合氨解反应; 1015.16 、 1070.16 cm^{-1} 处与 PESA 相比,出现了一 $\text{CH}_2\text{—OH}$ 中的 C—O 伸缩振动^[8,24-26]。由此可以证明,本实验得到了 MEA-PESA。

图 3 为 PESA 和 MEA-PESA 的 HNMR 图谱。PESA 的 HNMR 图谱中,化学位移 $\delta=4.36$ 处为次链端 —CH— 中的氢峰,化学位移 $\delta=5.26\sim 5.74$ 处为链端 O—H 中的氢峰。在 MEA-PESA 的 HNMR 图谱中,除了含有 PESA 中的质子峰外,化学位移 $\delta=3.10\sim 3.81$

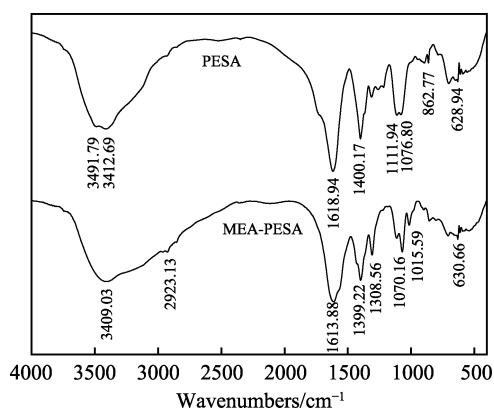


图 2 PESA 和 MEA-PESA 的 FTIR 图谱
Fig.2 FT-IR spectra of PESA and MEA-PESA

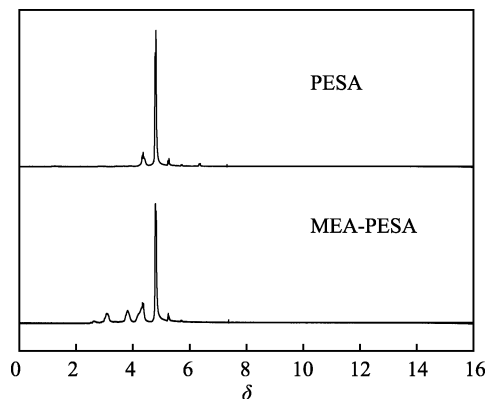


图 3 PESA 与 MEA-PESA 的 HNMR 图谱
Fig.3 HNMR spectrum of PESA and MEA-PESA

处为亚甲基 $\text{—CH}_2\text{—}$ 中的氢峰,化学位移 $\delta=5.26\sim 5.74$ 处 O—H 中的氢峰明显加强,因为 MEA-PESA 中含有乙醇胺中 $\text{—CH}_2\text{—OH}$ 羟基的影响,而且在 $\delta=7.39$ 左右也有酰胺基团中 —CONH— 的氢峰^[8,24-26]。因此,可以证明 PESA 与 SEA 发生了氨解反应。

2.3 PESA 和 MEA-PESA 用量对 CaCO_3 和 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 阻垢率的影响

PESA 和 MEA-PESA 用量对碳酸钙和磷酸钙阻垢率的影响如图 4 和图 5 所示。首先,由图 4 和图 5 可知:PESA 和 MEA-PESA 的阻垢率随着二者用量的增大而增大,而且 MEA-PESA 始终优于 PESA。对于阻碳酸钙,当阻垢率达到 90% 时,MEA-PESA 用量为 14 mg/L ,PESA 用量为 18 mg/L 。当二者的质量浓度均为 16 mg/L 时,PESA 的阻垢率为 82%,MEA-PESA 提高到了 95%,但当二者的质量浓度达到 20 mg/L 时,其阻垢率达高点,基本不再提高。对于磷酸钙,当投加量为 $5\sim 12$ mg/L 时,MEA-PESA 阻垢率从 23% 提高到 94%。本文中新制备的 MEA-PESA 表现出对 Ca^{2+} 较强的螯合作用,这种螯合作用能够破坏 CaCO_3 和 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 晶体的形成过程,而且 MEA-PESA 分子

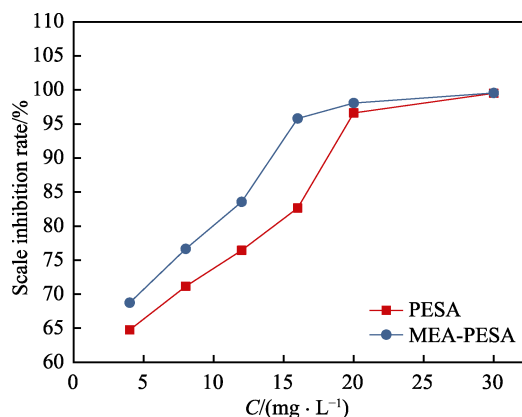


图 4 PESA 和 MEA-PESA 用量对碳酸钙阻垢率的影响
Fig.4 Effect of dosage of PESA and MEA-PESA on scale inhibition efficiency of calcium carbonate

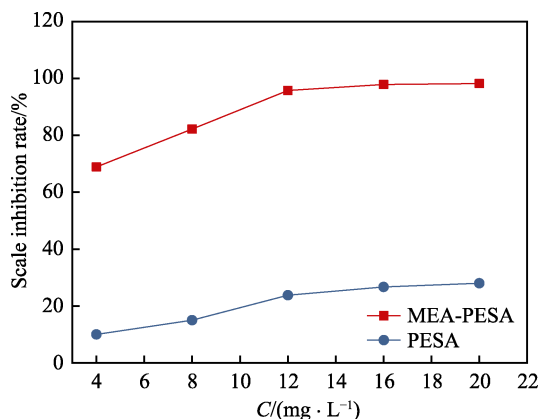


图 5 PESA 和 MEA-PESA 用量对磷酸钙阻垢率的影响
Fig.5 Effect of dosage of PESA and MEA-PESA on scale inhibition efficiency of calcium phosphate

中比 PESA 分子中多了一—CONH—和一—OH,这两种基团中的氮、氧原子都带有孤对电子,这有利于 MEA-PESA 分子被吸附在 CaCO_3 和 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 晶体的表面。因此,MEA-PESA 在较低的用量时就表现出更好的阻垢效果^[22,27-28]。

2.4 PESA 和 MEA-PESA 用量对缓蚀性能的影响

按照失重法进行静态缓蚀实验,添加不同浓度的缓蚀剂,缓蚀率的变化如图 6 所示。PESA 和 MEA-PESA 的缓蚀率均随二者用量的增加,先增大后减小,在 50 mg/L 时提高缓蚀率较高,在 150 mg/L 时,改性后产品的缓蚀率最高,可达 73%,比 PESA 提高 12% 左右。因此,MEA-PESA 更有利于缓蚀,说明 MEA-PESA 含有一—CONH—和一—OH,缓蚀能力比 PESA 强。

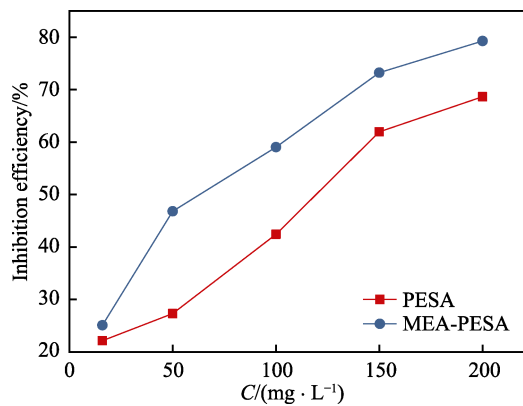


图 6 PESA 和 MEA-PESA 用量对缓蚀性能的影响
Fig.6 Effect of dosage of PESA and MEA-PESA on inhibition efficiency

图 7 为加入不同 MEA-PESA 用量和不同腐蚀时间的极化曲线。表 1、表 2 分别为图 7 中不同 MEA-PESA 用量和不同腐蚀时间的极化曲线拟合数据。从图 7a 和表 1 添加不同浓度的 MEA-PESA,浸泡 30 min 的极化曲线图可以看出,不同浓度极化曲线的腐蚀电位和腐蚀电流不同,浓度越大,腐蚀电位越大,腐蚀电流越小,但浓度小于一定值时,会加速腐蚀,曲线中 30 mg/L 就是这种情况,也符合文献中的危险性缓蚀剂^[29]。通常认为:当 $-85\text{ mV} < \Delta E_{\text{corro}} < 85\text{ mV}$ 时,属于混合型缓蚀剂;当 $\Delta E_{\text{corr}} > 85\text{ mV}$ 时,属于阳极型缓蚀剂^[30-31]。从图 7、表 1 可以得知,MEA-PESA 是一种以阻止阳极氧化反应为主的混合型缓蚀剂。从图 7 b 和表 2 中在加入 MEA-PESA 为 100 mg/L 时浸泡不同时间可以看出:随着时间的增长,腐蚀电位减小,腐蚀电流增大,但到一定腐蚀时间(72 h),腐蚀电位增大,腐蚀电流减小,可能是由于药剂分子在时间较短的情况下,在碳钢试片表面形成的吸附膜和氧化膜还不够致密,这样可能引起局部的腐蚀加速,但随着浸泡时间的延长,药剂分子在碳钢试片表面形成的复合膜变得致密,因此腐蚀被抑制。两个图也可以看

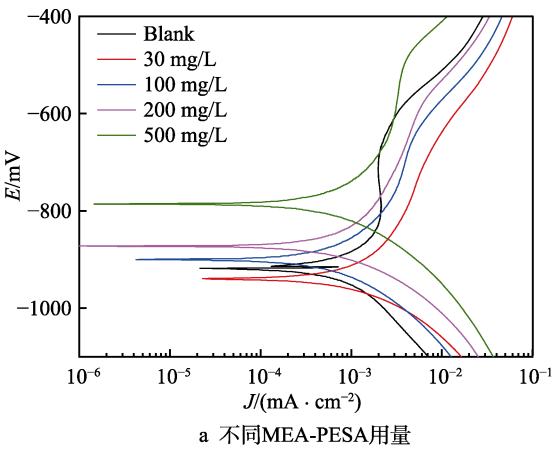
出,阳极曲线的斜率变化较大,而阴极曲线的斜率变化较小,进一步证明 MEA-PESA 是一种以阻止阳极氧化反应为主的混合型缓蚀剂^[32-34]。

表 1 不同 MEA-PESA 浓度的极化参数
Tab.1 Polarization parameters of different MEA-PESA concentrations

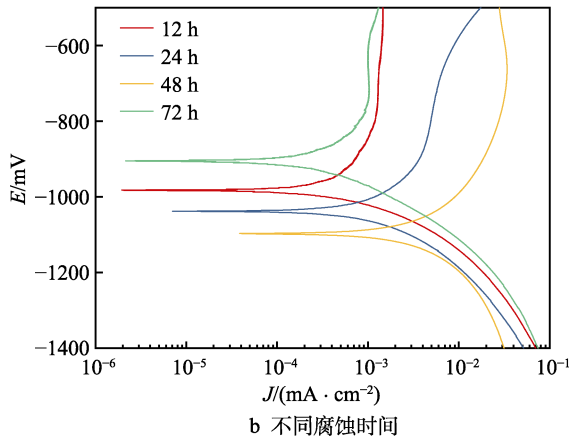
Corrosion inhibitors/ (mg · L ⁻¹)	E/V	ΔE/V	J _{corr} / (mA · cm ⁻²)	η/%
Blank	-0.9184		0.022 53	
30	-0.9412	-0.0228	0.030 90	-37.15
100	-0.9010	0.0174	0.005 030	34.48
200	-0.8719	0.0465	0.002 910	87.08
500	-0.7852	0.1332	0.001 507	93.3

表 2 不同缓蚀时间的极化参数
Tab.2 Polarization parameters of different corrosion inhibition time

Immersion time/h	E/V	J _{corr} /(mA · cm ⁻²)
12	-0.9826	0.002 042
24	-1.0370	0.006 976
48	-1.097	0.003 965
72	-0.9082	0.002 094



a 不同MEA-PESA用量



b 不同腐蚀时间

图 7 加入不同用量 MEA-PESA 和不同腐蚀时间的极化曲线
Fig.7 Polarization curves ofMEA-PESA with different dosage and corrosion inhibition time: (a) different MEA-PESA dosage; (b) different corrosion inhibition time

2.5 FTIR 和 SEM 表征 MEA-PESA 的阻垢缓蚀机理

图 8 分别为加入 MEA-PESA 前后的 CaCO_3 和 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 垢的红外谱图。碳酸钙有三种晶型, 方解石最稳定, 文石次之, 球霏石最不稳定, 它们的红外吸收峰分别在 712、700、745 cm^{-1} 处。图 8a 中曲线 1 是空白试样谱图, 有文石和方解石的峰, 方解石的峰尤为突出; 曲线 2 为加阻垢剂的试样谱图, 方解石的峰变小, 球霏石的峰突出, 文石的峰几乎没有, 说明改性后的阻垢剂使碳酸钙从稳定的方解石向不稳定的球霏石转变^[24]。磷酸钙的主要晶型为磷酸氢钙 (DCPD)、磷酸八钙 (OCP) 和羟基磷酸钙 (HAP),

其中最稳定的晶型结构为 HAP。由图 8b 可知, 在不加入 MEA-PESA 的磷酸钙的 FTIR 光谱曲线 1 中, 1037.35、567.72 cm^{-1} 为 HAP 的特征峰, 在加入 MEA-PESA 的磷酸钙的 FTIR 光谱曲线 2 中变为 1064.95、574.56 cm^{-1} 的 DCPD; 曲线 1 中 1400.82、3114.22 cm^{-1} 为 HPA 的特征峰在曲线 2 中变弱, 而曲线 1 中 1627.91、3407.66 cm^{-1} 的 DCPD 在曲线 2 中变强^[35]。这说明 MEA-PESA 使磷酸钙从稳定的羟基磷酸钙变为不稳定的磷酸氢钙。

图 9 为有、无添加阻垢剂碳酸钙垢的不同放大倍数的 SEM 图。图 9a、c、e 分别为碳酸钙空白试样放大 500 倍、1000 倍、2000 倍和 5000 倍的 SEM

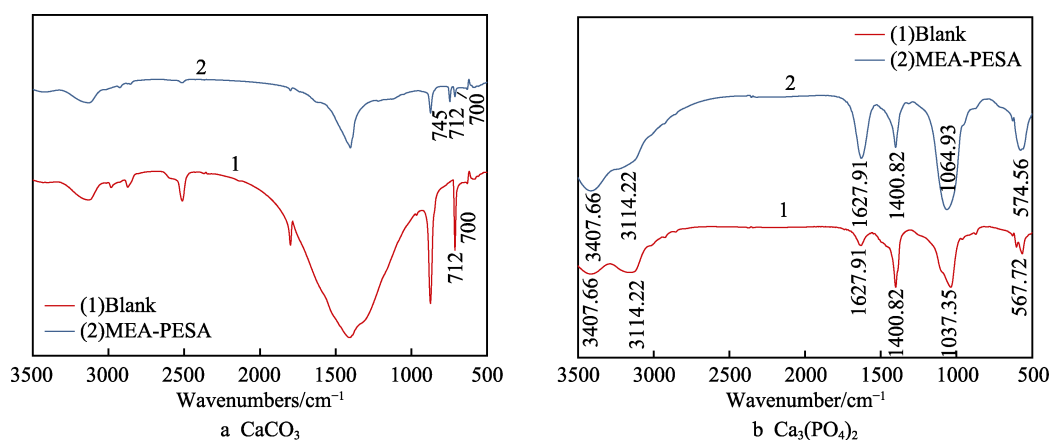


图 8 加入 MEA-PESA 前后的 CaCO_3 和 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 垢的红外谱图
Fig.8 Infrared spectra of CaCO_3 and $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ scale before and after MEA-PESA is added

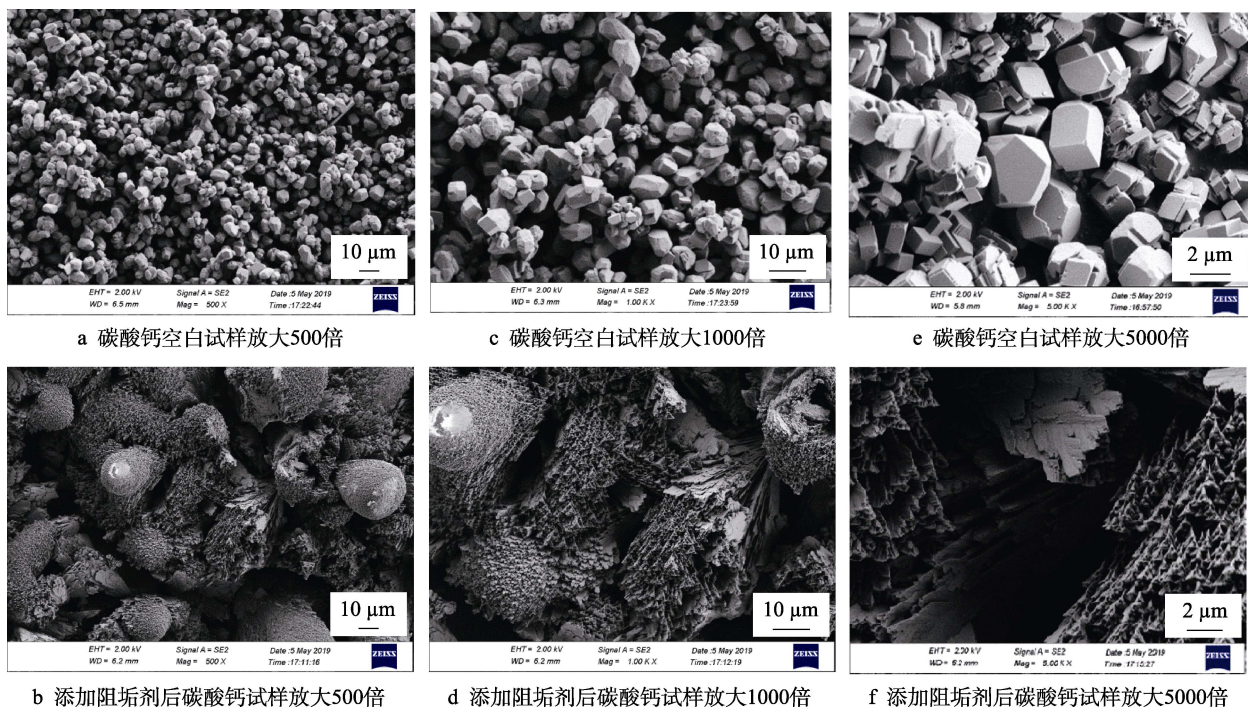


图 9 有无添加阻垢剂碳酸钙垢的扫描电镜形貌

Fig.9 SEM images of calcium carbonate scale with or without scale inhibitor: a, c and e are SEM images magnified 500 times, 1000 times and 5000 times of calcium carbonate blank sample respectively; b, d and f are SEM images of calcium carbonate samples magnified 500 times, 1000 times and 5000 times after adding scale inhibitor

图, 图中没有具体的形状, 但结合非常紧密, 就像泥沙混合后粘在一起, 质地坚硬; 图 10b、d、f、h 分别为添加阻垢剂后放大 500 倍、1000 倍、2000 倍和 5000 倍的 SEM 图, 磷酸钙结构不再紧密, 表面出现孔隙, 间距增大, 片状结构也出现了裂纹, 质地松软。这是因为 MEA-PESA 含有羧基、羟基等官能团, 羧基电离出带负电的离子, 并和 Ca^{2+} 发生螯合反应, 起

到增溶作用; 羧基和羟基吸附在钙离子的活性生长点上, 改变钙垢晶型, 使之不容易沉积; MEA-PESA 进入晶格中, 晶格发生错位, 产生缝隙; 阻垢剂吸附在小颗粒上, 改变其电荷, 负电互相排斥, 导致不能成为大的颗粒, 最后无法沉积^[36-37]。

图 11a、b 分别为空白水溶液与添加 150 mg/L MEA-PESA 静态失重法测试后的腐蚀试片的 SEM 照

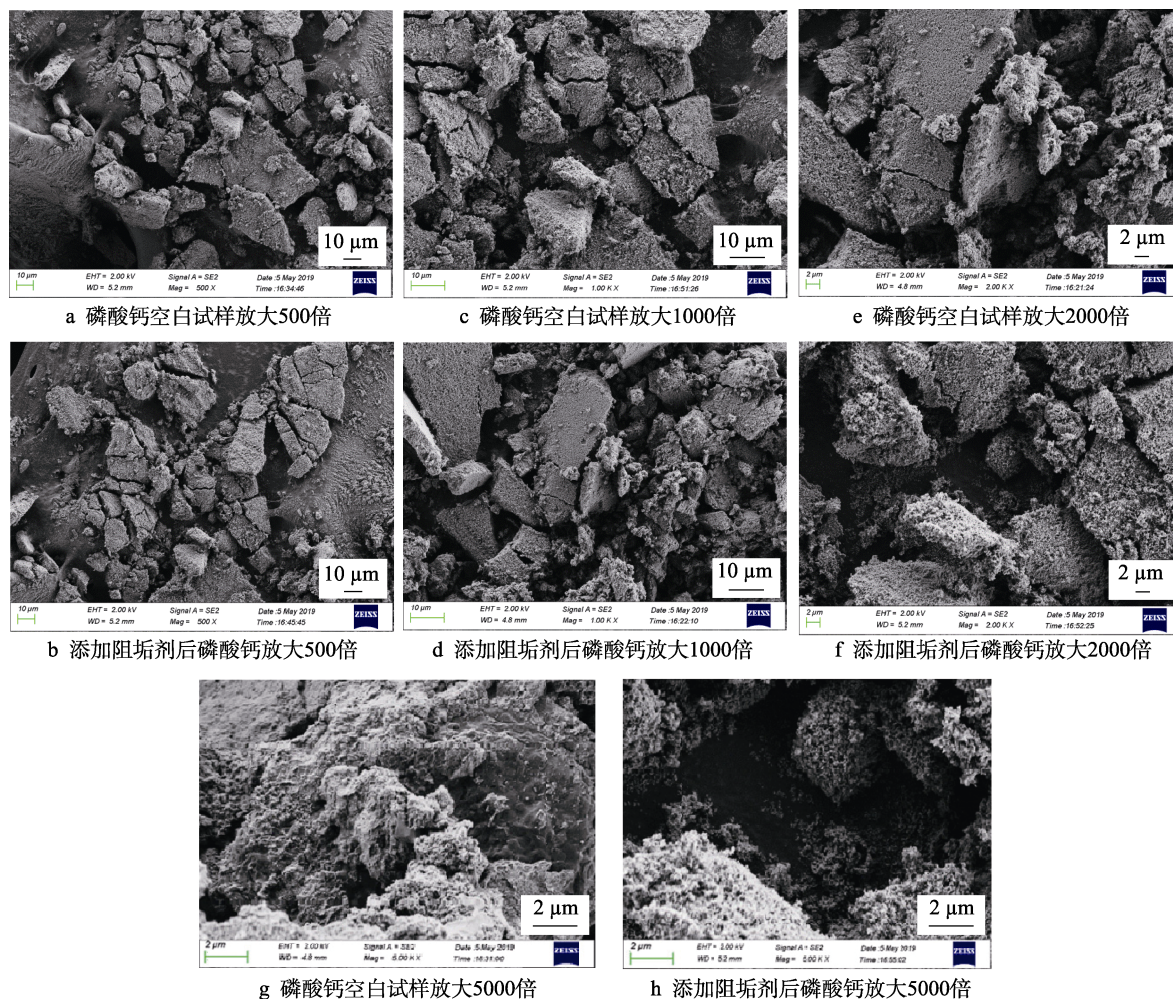


图 10 有无添加阻垢剂磷酸钙垢的扫描电镜形貌

Fig.10 SEM images of calcium phosphate scale with or without scale inhibitor: (a, c, e and g are SEM images of blank calcium phosphate samples magnified 500, 1000, 2000 and 5000 times respectively; b, d, f and h are SEM images of calcium phosphate magnified 500, 1000, 2000 and 5000 times after adding scale inhibitor respectively)

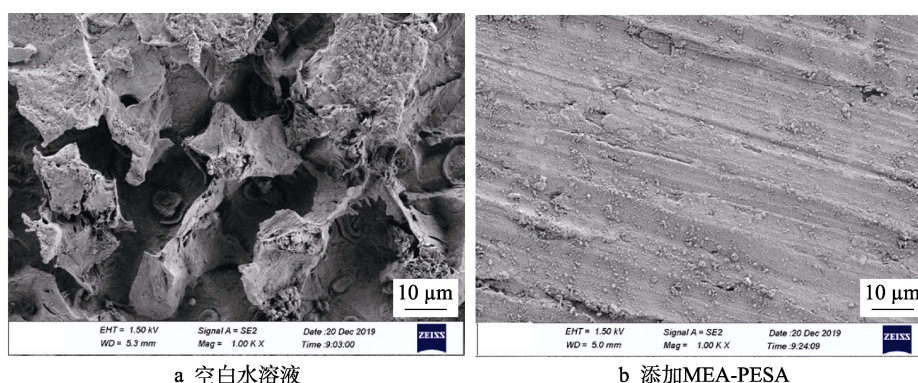


图 11 有无添加 MEA-PESA Q235 试片的扫描电镜形貌

Fig.11 SEM images of Q235 corrosive test sample with or without MEA-PESA: (a) blank aqueous solution; (b) adding

MEA-PESA

片。由图 11 可知,与加入药剂腐蚀试片相比,空白溶液中的腐蚀试片表面有明显凹凸不平的坑洞,表面相当粗糙,呈现出立体状形态,可证明有严重的腐蚀;而加入 MEA-PESA 的试片表面则光滑平整,没有严重的腐蚀产物,证实了 MEA-PESA 有较好地抑制腐蚀介质对 Q235 碳钢侵蚀的作用。

3 结论

1) 以马来酸酐为单体,经过环化、聚合过程得到聚环氧琥珀酸(PESA),再用乙醇胺(MEA)对其改性,合成了 MEA-PESA。利用红外光谱和核磁氢谱验证了 MEA-PESA 与 PESA 的结构,说明改性成功。

2) MEA-PESA 合成的最佳条件:聚环氧琥珀酸与乙醇胺的质量比为 10:7,改性温度为 80℃,改性时间为 2 h。当阻垢剂质量浓度为 16 mg/L 时,阻碳酸钙可达 95%,阻磷酸钙可达 97%。

3) 利用扫描电镜和红外光谱对钙垢的晶型和腐蚀试片的表面进行了考察,谱图峰值发生移动,出现不稳定结构的峰,稳定结构的峰减小,电镜图片中的晶型结构由紧密变成了疏松,腐蚀试片的表面变得平整,证明 MEA-PESA 有较好的抑制腐蚀的性能。

4) 利用电化学极化曲线研究了 MEA-PESA 的缓蚀机理。MEA-PESA 为抑制阳极反应为主的混合型缓蚀剂,可使试片腐蚀电流减小,腐蚀电位增大。

参考文献:

- [1] HUANG H H, YAO Q, JIA O Q, et al. Polyepoxysuccinic acid with hyper-branched structure as an environmentally friendly scale inhibitor and its scale inhibition mechanism [J]. Journal of Saudi Chemical Society, 2019, 23(1): 61-74.
- [2] JI Y, CHEN Y, LE J X. Highly effective scale inhibition performance of amino trimethylenephosphonic acid on CaCO_3 [J]. Desalination, 2017, 422: 165-173.
- [3] SHANMUKHA P G, SUBRAMANIAN V K, PALANISAMY K. Synergistic effect of EDTA and HEDP on the crystal growth, polymorphism, and morphology of CaCO_3 [J]. Ind eng chemres, 2015, 54: 3618-3625.
- [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] 李俊莉, 张颖, 刘彦锋, 等. 靖安油田注水管线结垢原因分析及新型高效阻垢剂的研制 [J]. 表面技术, 2016, 45(8): 22-27.
- LI Jun-li, ZHANG Ying, LIU Yan-feng, et al. Scaling analysis of waterflooding pipeline in Jing'an oilfield and study of a novel high-efficiency scale inhibitor [J]. Surface technology, 2016, 45(8): 22-27.

- [6] 杜清珍, 谢刚, 姜伟祺, 等. 采油用高温缓蚀阻垢剂的研究及应用 [J]. 表面技术, 2015, 44(12): 56-61.
- DU Qing-zhen, XIE Gang, JIANG Wei-qi, et al. Research and application of high-temperature corrosion and scale inhibitors for oil recovery [J]. Surface technology, 2015, 44(12): 56-61.
- [7] YANG L, YANG W, XU B, et al. Synthesis and scale inhibition performance of a novel environmental friendly and hydrophilic terpolymer inhibitor [J]. Desalination, 2017, 416: 166-174.
- [8] VALIAKHMETOVA A, SORBIE K S, BOAK L S. Solubility and inhibition efficiency of phosphonate scale inhibitor-calcium-magnesium complexes for application in a precipitation-squeeze treatment [J]. SPE prod oper, 2017, 32(3): 343-350.
- [9] 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.
- [10] WANG C H, SHEN T T, LI S H, et al. Investigation of influence of low phosphorous-co-polymer antiscalant on calcium sulfate dihydrate crystal morphologies [J]. Desalination, 2014, 348: 89-93.
- [11] SENTHILMURUGAN B, GHOSH B, KUNDU S S, et al. Maleic acid based scale inhibitors for calcium sulfate scale inhibition in high temperature application [J]. J pet sci eng, 2010, 75: 185-195.
- [12] ZAHID A, PETROS G K. Evaluation of maleic acid based polymers as scale inhibitors and dispersants for industrial water applications [J]. Desalination, 2014, 335: 55-63.
- [13] WANG H, ZHOU M, YAO Q, et al. Synthesis of fluorescent-tagged scale inhibitor and evaluation of its calcium carbonate precipitation performance [J]. Desalination, 2014, 340: 1-10.
- [14] GAO Y H, FAN L H, 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.
- [15] AI-ROOMI Y M, KANEEZ F H. Application and evaluation of novel acrylic based CaSO_4 inhibitors [J]. Desalination, 2015, 355: 33-44.
- [16] TANG Y M, YANG W Z, YIN X S. Investigation of CaCO_3 scale inhibition by PAA, ATMP and PAPEMP [J]. Desalination, 2008, 228: 55-60.
- [17] 李建波, 曾波, 叶正荣, 等. 改性聚环氧琥珀酸钠的合成及其性能评价 [J]. 精细石油化工, 2017, 34(6): 29-33.
- LI Jian-bo, ZENG Bo, YE Zheng-rong, et al. Synthesis and performance of modified polyepoxysuccinic acid [J]. Speciality petrochemicals, 2017, 34(6): 29-33.
- [18] LIU Xin-hua, WANG Wen-jing, TONG Xin-jia, et al. Study of corrosion and scale inhibition of polyepoxysuccinic acid derivative [J]. Asian journal of chemistry, 2014, 26(22): 7716-7720.

- [19] 曹楚南. 腐蚀电化学原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 195-214.
CAO Chu-nan. Corrosive electrochemistry principle[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 195-214.
- [20] 和欢芹, 侯永江, 何丽, 等. 改性聚天冬氨酸的缓蚀性能及机理研究[J]. 工业水处理, 2012, 32(5): 69-72.
HE Huan-qin, HOU Yong-jiang, HE Li, et al. Research on the corrosion inhibition capacity and mechanism of alcoholamine modified polyaspartic acid[J]. Industrial water treatment, 2012, 32(5): 69-72.
- [21] GLAYDSON L F, STEFANE N, VALDER N, et al. Understanding the corrosion inhibition of carbon steel and copper in sulphuric acid medium by amino acids using electrochemical techniques allied to molecular modelling methods[J]. Corrosion science, 2017, 115(1): 41-55.
- [22] XU Y, ZHAO L L, WANG L N, et al. Synthesis of polyaspartic acid melamine grafted copolymer and evaluation of its scale inhibition performance and dispersion capacity for ferric oxide[J]. Desalination, 2012, 286: 285-289.
- [23] 赵彦生, 李一清, 彭璐. 改性聚天冬氨酸共聚物的合成及其阻硫酸钙垢性能的研究[J]. 化学与生物工程, 2011, 28(3): 81-83.
ZHAO Yan-sheng, LI Yi-qing, PENG Lu. Synthesis of modified polyaspartic acid copolymer and its scale inhibiting performance to calcium sulfate[J]. Chemistry & bioengineering, 2011, 28(3): 81-83.
- [24] PRETSCH E, BÜHLMANN P, AFFOLTER C. 波谱数据表—有机化合物的结构解析[M]. 荣国斌, 译. 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]. RONG Guo-bin, translated. Shanghai: East China University of Science and Technology Press, 2002: 128-308.
- [25] 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.
- [26] 姜媛. 含羟基聚天冬氨酸衍生物合成方法及阻垢性能研究[D]. 哈尔滨: 黑龙江大学, 2013.
JIANG Yuan. Study on synthesis and scale inhibition of polyaspartic acid derivatives of containing hydroxyl[D]. Harbin: Heilongjiang University, 2013.
- [27] NASERIFAR S, ZYBIN S, YE C C, et al. Prediction of structures and properties of 2,4,6-triamino-1,3,5-triazine-1,3,5-trioxide (MTO) and 2,4,6-trinitro-1,3,5-triazine-1,3,5-trioxide (MTO-3 N) green energetic materials from DFT and reaxff molecular modeling[J]. J mater chem A, 2016, 4: 1264-1276.
- [28] ZHANG Ben, LI Juan, LYU Xiao-gai, et al. Synthesis of polyaspartic acid/2-amino-2-methyl-1, 3-propanediol graft copolymer and evaluation of its scale inhibition and corrosion inhibition performance[J]. Desalination and water treatment, 2015, 54: 1998-2004.
- [29] 李宇春, 龚润洁, 彭珂如. 钼酸盐缓蚀剂在自来水中的电化学行为[J]. 材料保护, 2001, 34(7): 10-11.
LI Yu-chun, GONG Xun-jie, PENG Ke-ru. Electrochemical study of molybdate inhibitor in tap water[J]. Materials protection, 2001, 34(7): 10-11.
- [30] 曹楚南. 腐蚀电化学原理[M]. 第3版. 北京: 化学工业出版社, 2008.
CAO Chu-nan. Principle of corrosion electrochemistry[M]. 3rd edition. Beijing: Chemical Industry Press, 2008.
- [31] 张哲, 倪福松, 阮乐, 等. 谷氨酸及其衍生物在 304 不锈钢表面的自组装膜[J]. 腐蚀与防护, 2014, 35(12): 1202-1207.
ZHANG Zhe, NI Fu-song, RUAN Le, et al. Self-assembled films glutamic acid and its derivatives on 304 stainless steel[J]. Corrosion & protection, 2014, 35(12): 1202-1207.
- [32] MORETTI G, QUARTARONEM G, TASSAN A, et al. 5-Amino- and 5-chloroindole as mild steel corrosion inhibitors in 1 N sulphuric acid[J]. Electrochimica acta, 1996, 41(13): 1971-1980.
- [33] FAROOQI I H, QURAIISHI M A, SAINI P A. Corrosion prevention of mild steel in 3% NaCl water by some naturally occurring substances[J]. Corrosion prevention and control, 1999, 41(13): 93-96.
- [34] NURDAN E Y, ALPER F, ÜMIT E, et al. A combined electrochemical and theoretical study into the effect of 2-((thiazole-2-ylimino)methyl)phenol as a corrosion inhibitor for mild steel in a highly acidic environment[J]. Corrosion science, 2016, 111: 110-120.
- [35] 杨南如. 无机非金属材料图谱手册[M]. 武汉: 武汉理工大学出版社, 2000: 277-313.
YANG Nan-ru. The handbook of inorganic materials atlas [M]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology University Press, 2000: 277-313.
- [36] 安良海. 聚环氧琥珀酸的改性及其阻垢机理的研究[D]. 呼和浩特: 内蒙古工业大学, 2014.
AN Liang-hai. Modification and study of inhibition mechanism of PESA[D]. Hohhot: Inner Mongolia University of Technology, 2014.
- [37] HAN Yong, ZHANG Chuan-xin, ZHU Lin, et al. Effect of alternating electromagnetic field and ultrasonic on CaCO₃ scale inhibitive performance of EDTMPS[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2019, 99: 104-112.