

文章编号: 1008-1542(2012)04-0305-04

# 新型绿色阻垢剂 ESA/AA/AMPS 的合成及性能研究

冯素敏<sup>1</sup>, 师艳雪<sup>1,2</sup>, 秦宗仁<sup>2</sup>, 张改然<sup>2</sup>, 尹丽胖<sup>2</sup>

(1. 河北科技大学环境科学与工程学院, 河北石家庄 050018; 2. 河北蓝清水处理科技有限公司, 河北石家庄 050061)

**摘要:**以马来酸酐为原料, 双氧水为氧化剂, 钨酸钠为催化剂合成了中间体环氧琥珀酸(ESA), 再以环氧琥珀酸(ESA)、丙烯酸(AA)、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)为原料, 过硫酸铵为引发剂, 合成了新型绿色阻垢剂 ESA/AA/AMPS 三元共聚物。用静态阻垢法评价了该产品的综合阻垢性能和稳锌能力, 结果表明: ESA/AA/AMPS 三元共聚物阻碳酸钙垢的效果与聚环氧琥珀酸(PESA)基本相当, 而阻磷酸钙垢、硫酸钙垢及稳锌能力均明显优于 PESA。

**关键词:** ESA/AA/AMPS 三元共聚物; 阻垢剂; 合成; 阻垢性能; 稳锌能力

中图分类号: TQ085<sup>+</sup>4 文献标志码: A

## Synthesis and performance of a new type of green scale inhibitor ESA/AA/AMPS copolymer

FENG Su-min<sup>1</sup>, SHI Yan-xue<sup>1,2</sup>, QIN Zong-ren<sup>2</sup>, ZHANG Gai-ran<sup>2</sup>, YIN Li-pang<sup>2</sup>

(1. College of Environmental Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang Hebei 050018, China; 2. Hebei Lan-qing Water Treatment Technology Company Limited, Shijiazhuang Hebei 050061, China)

**Abstract:** With maleic anhydride as raw material, hydrogen peroxide as oxidant, and sodium tungstate as catalyst, the intermediate epoxy succinic acid(ESA) is synthesized. Then, with epoxy succinate (ESA), acrylic acid (AA) and 2-acrylamido-2-methyl propane sulfonic acid (AMPS) as raw materials, and ammonium persulfate as initiator, a new type of green scale inhibitor ESA/AA/AMPS copolymer is synthesized. The overall inhibiting performance and the capacity of stabilizing zinc are evaluated by the static scale method. The test results show that ESA/AA/AMPS copolymer's inhibiting ability for calcium carbonate scale is roughly equal to PESA, and its ability in resisting calcium phosphate scale, calcium sulfate scale and the capacity of stabilizing zinc are significantly better than PESA.

**Key words:** ESA/AA/AMPS copolymer; inhibitor; synthesis; inhibiting performance; property of stabilizing zinc

聚环氧琥珀酸(PESA)是国际上公认的一种无氮、无磷、生物降解性能良好的绿色阻垢剂, 它阻碳酸钙垢性能优良, 适用于高碱度、高硬度、高固水系<sup>[1]</sup>。但在阻磷酸钙垢、硫酸钙垢及稳锌方面效果较差, 因此, 通过引入—OH, —COOH, —SO<sub>3</sub>H 等特定官能基团来提高综合阻垢能力已引起了人们的高度关注<sup>[2-4]</sup>。本文以马来酸酐为原料、双氧水为氧化剂、钨酸钠为引发剂, 合成了环氧琥珀酸, 并将环氧琥珀酸、丙烯酸和 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸发生共聚反应制得了新型绿色阻垢剂 ESA/AA/AMPS 三元共聚物, 通过静态阻垢法考察了该三元共聚物的阻垢性能和稳锌能力。

收稿日期: 2012-02-20; 责任编辑: 王海云

基金项目: 河北省高校重点学科建设资助项目; 河北省科技支撑计划资助项目(12276708D)

作者简介: 冯素敏(1962-), 女, 河北晋州人, 副教授, 主要从事水处理理论与技术方面的研究。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料与仪器

1)原料:马来酸酐(MA)、氢氧化钠(质量分数为50%)、双氧水(质量分数为30%)、钨酸钠(分析纯)、丙烯酸(AA,工业级)、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS,工业级)。

2)仪器:合成装置、电热恒温水浴锅、电子天平、酸度计、烘箱及常规玻璃仪器。

### 1.2 产品合成

#### 1.2.1 环氧琥珀酸(ESA)的合成

1)反应方程式 环氧琥珀酸(ESA)的合成反应方程式见图1。

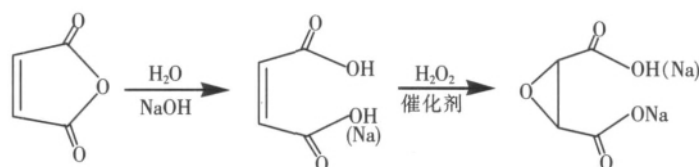


图1 环氧琥珀酸合成反应方程式

Fig.1 Synthetic reaction equation of ESA

2)合成步骤 在合成装置中首先加入一定剂量的马来酸酐和水,溶解后在不断搅拌状态下,缓慢滴加NaOH水溶液,滴加时间为30~50 min。待温度升到50~60℃时,加入适量钨酸钠催化剂,并开始滴加双氧水,滴加时间为20~40 min。在碱性条件下,一定时间内控制反应温度不变。反应结束后,采用重结晶法将合成产物提纯备用<sup>[5]</sup>。

#### 1.2.2 ESA/AA/AMPS的合成

1)反应方程式 ESA/AA/AMPS的合成反应方程式见图2。

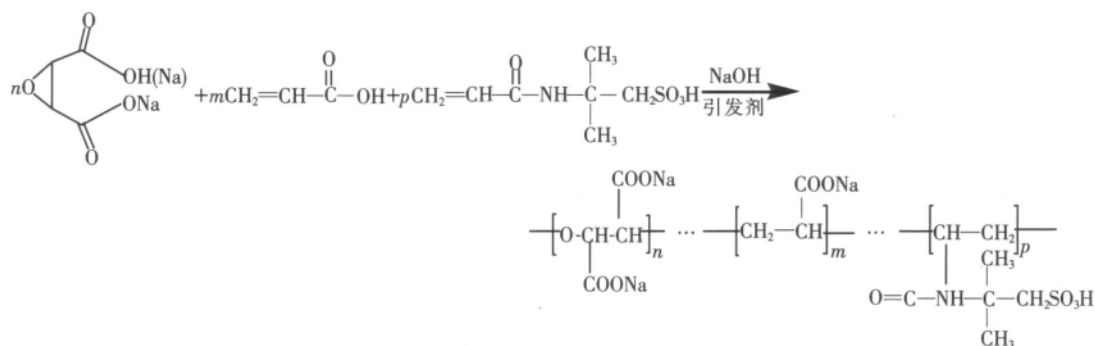


图2 ESA/AA/AMPS的合成反应方程式

Fig.2 Synthetic reaction equation of ESA/AA/AMPS

2)合成步骤 在合成装置中首先加入固体环氧琥珀酸,用水溶解,待温度升至80~90℃时,同时滴加一定配比的AA与AMPS混合液和催化剂溶液,滴加完毕后,升温至90~100℃,恒温反应一定时间后即得合成产物。

### 1.3 产物红外光谱图测定

用丙酮和乙醇分别洗涤ESA及ESA/AA/AMPS三元共聚物,均有白色沉淀析出,于红外灯下进行干燥,然后均分别与少量溴化钾混合并研磨,用TENSOR-27型傅里叶变换红外光谱仪进行测试。

### 1.4 阻垢性能测试

1)阻碳酸钙垢实验:参考标准GB/T 16632—2008《水处理剂阻垢性能的测定 碳酸钙沉积法》<sup>[6]</sup>和文献<sup>[7]</sup>。实验条件:Ca<sup>2+</sup>的质量浓度为300 mg/L(以Ca<sup>2+</sup>计,以下表示方法相同),HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>的质量浓度为900 mg/L,在80℃水浴中恒温10 h,用EDTA络合滴定法测定Ca<sup>2+</sup>含量,同时做空白实验。

2)阻磷酸钙垢实验:参照文献<sup>[7]</sup>。实验条件:Ca<sup>2+</sup>的质量浓度为150 mg/L,PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>的质量浓度为5 mg/L

L, pH 值为 9, 在 80 °C 水浴中恒温 10 h, 同时做空白实验。

3) 阻硫酸钙垢实验条件: 参照文献[7]和文献[8]配置  $\text{Ca}^{2+}$  的质量浓度为 2 000 mg/L,  $\text{SO}_4^{2-}$  的质量浓度为 4 800 mg/L。80 °C 水浴中恒温 10 h, 调 pH 值为 7.2, 同时做空白实验。

4) 稳锌能力评定实验: 参照文献[9]。实验条件为  $\text{Zn}^{2+}$  的质量浓度为 5 mg/L,  $\text{HCO}_3^-$  的质量浓度为 375 mg/L,  $\text{Ca}^{2+}$  的质量浓度为 150 mg/L, 在 80 °C 水浴中恒温 10 h, 同时做空白实验。

## 2 结果与讨论

### 2.1 产物红外光谱图

ESA 的红外光谱图如图 3 所示, 其中波数为 1 164.06, 1 563.79, 3 467.53  $\text{cm}^{-1}$  特征吸收峰分别归属于 C—O—C(闭环)、—COO—和 —COOH 官能团。由此可推出, 所得产物为环氧琥珀酸(ESA)。

ESA/AA/AMPS 三元共聚物的红外光谱图如图 4 所示, 环氧键的消失说明环氧键断裂, 发生开环反应。3 420.21, 1 568.54, 1 406.70  $\text{cm}^{-1}$  分别对应 N—H, C=O, C—N, 这说明酰胺基存在, 在 1 193.79  $\text{cm}^{-1}$  处是磺酸基的吸收峰; 1 313.27  $\text{cm}^{-1}$  则对应羧酸官能团。由此可知, 此合成产物为 ESA/AA/AMPS 三元共聚物。

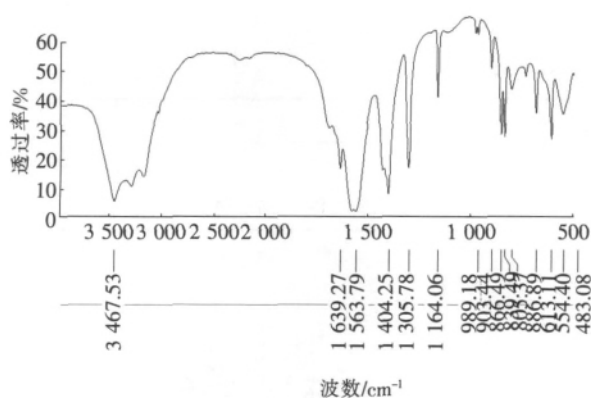


图 3 ESA 的红外光谱图  
Fig. 3 IR spectrum of the ESA

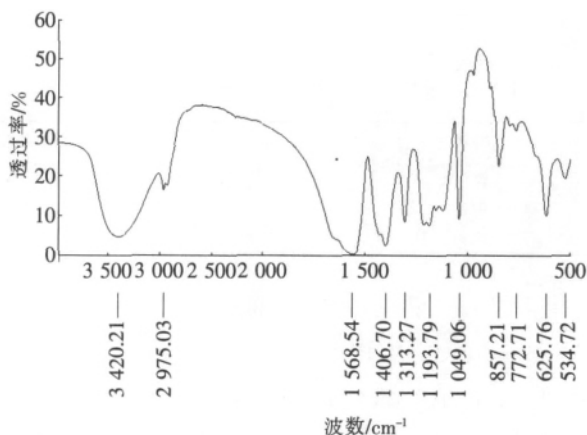


图 4 ESA/AA/AMPS 的红外光谱图  
Fig. 4 IR spectrum of the ESA/AA/AMPS

### 2.2 阻垢性能实验

将合成产物 ESA/AA/AMPS 三元共聚物与聚环氧琥珀酸(PESA), 在不同投加质量浓度时分别对阻碳酸钙垢、磷酸钙垢、硫酸钙垢的性能及稳锌能力进行了评定。

#### 2.2.1 阻碳酸钙垢的性能

采用静态阻垢法, 实验用水:  $\rho$  ( $\text{Ca}^{2+}$ ) 为 300 mg/L,  $\rho$  ( $\text{HCO}_3^-$ ) 为 900 mg/L, 80 °C 水浴中恒温 10 h。实验结果见表 1, 曲线图见图 5。

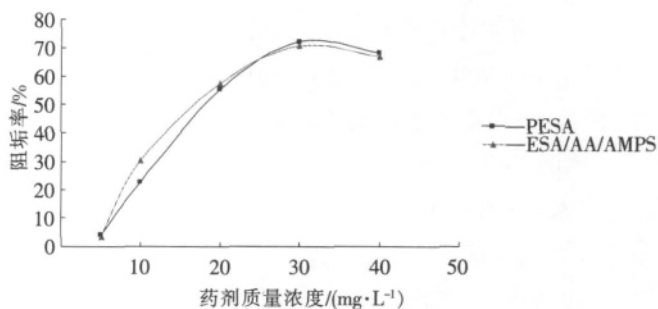


图 5 阻碳酸钙垢性能实验

Fig. 5 Inhibition performance against calcium carbonate

表 1 ESA/AA/AMPS 与 PESA 阻碳酸钙垢性能对比实验

Tab. 1 Comparison of inhibition performance of ESA/AA/AMPS and PESA against calcium carbonate

药剂投加质量浓度/( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	5	10	20	30	40	
阻垢率/%	PESA	4.03	22.55	55.40	71.97	68.07
	ESA/AA/AMPS	3.22	40.27	56.56	67.80	65.73

由图5可知,随着药剂质量浓度的增加,阻垢率逐渐提高,ESA/AA/AMPS三元共聚物与PESA阻碳酸钙垢效果基本相当。

### 2.2.2 阻磷酸钙垢的性能

实验用水: $\rho(\text{PO}_4^{3-})$ 为5 mg/L, $\rho(\text{Ca}^{2+})$ 为150 mg/L。80℃水浴中恒温10 h。曲线图见图6。

由图6可知,投加不同质量浓度的药剂时,ESA/AA/AMPS三元共聚物对磷酸钙的阻垢效果明显优于PESA。当药剂投加质量浓度大于20 mg/L时,三元共聚物ESA/AA/AMPS对磷酸钙的阻垢率均大于86%,且阻垢性能趋于稳定。

### 2.2.3 阻硫酸钙垢的性能

实验用水: $\rho(\text{Ca}^{2+})$ 为2 000 mg/L, $\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 为4 800 mg/L。80℃水浴中恒温10 h,调pH值为7.2。同时做空白实验。结果见表2及图7。

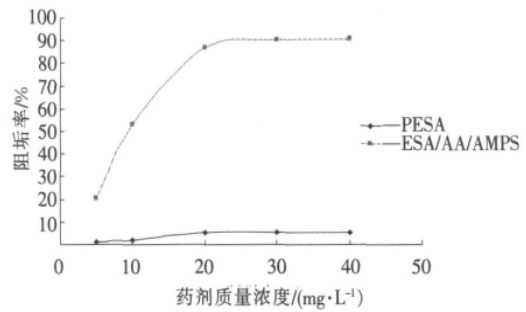


图6 阻磷酸钙垢性能实验

Fig. 6 Result of inhibition performance test against calcium phosphate

表2 阻硫酸钙垢性能实验结果

Tab. 2 Result of inhibition performance test against calcium sulfate

药剂投加质量浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )	5	10	20	30	40	
阻垢率/%	PESA	0.73	5.11	7.30	22.63	72.26
	ESA/AA/AMPS	0.73	16.06	47.45	78.83	97.81

由图7可以看出,随着药剂质量浓度的增加,ESA/AA/APMS及PESA阻硫酸钙垢的效果逐渐增强,且ESA/AA/APMS对硫酸钙的阻垢率明显高于PESA。当药剂ESA/AA/APMS质量浓度为40 mg/L时,阻垢率达到97.81%。

### 2.2.4 稳锌能力

锌是工业循环冷却水中常用的缓蚀剂,但当水体的pH值较高时,Zn<sup>2+</sup>便会以Zn(OH)<sub>2</sub>的形式沉积下来,从而使冷却水中Zn<sup>2+</sup>的有效浓度降低。这就要求阻垢剂具有稳定Zn<sup>2+</sup>的能力,尽量使Zn<sup>2+</sup>仅略沉积在金属表面附近的高pH值阴极区内<sup>[9]</sup>。

实验用水: $\rho(\text{Zn}^{2+})$ 为5 mg/L, $\rho(\text{HCO}_3^-)$ 为375 mg/L, $\rho(\text{Ca}^{2+})$ 为150 mg/L。80℃水浴中恒温10 h。同时做空白实验。结果见表3及图8。

由图8可以看出,在不同药剂的质量浓度条件下,ESA/AA/AMPS三元共聚物分散锌盐的能力均明显优于PESA,且随着药剂的质量浓度的增加,分散锌盐的能力逐渐增强。当药剂投加的质量浓度大于20 mg/L时,三元共聚物分散锌盐的能力趋于稳定。

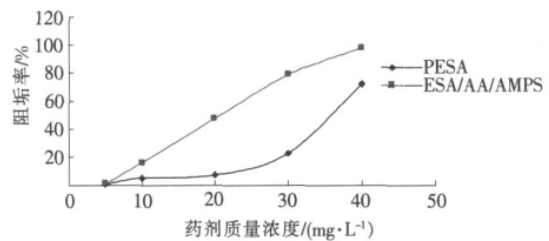


图7 阻硫酸钙垢性能实验

Fig. 7 Result of inhibition performance test against calcium sulfate

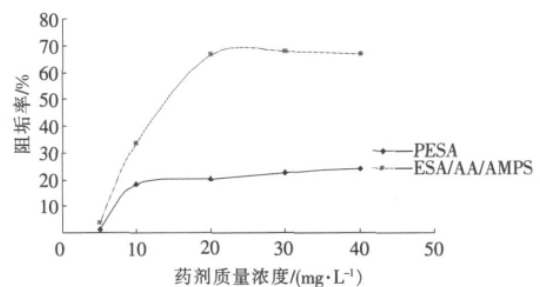


图8 稳锌能力实验

Fig. 8 Test of zinc stabilization

现象。按照系统科学的观点<sup>[3]</sup>：涨落对于系统结构的演化起着重要作用；外部的作用和涨落的放大是促使系统演化的重要原因。

## 5 结 语

电网连锁过载是在大停电事故中削弱电网结构的常见形式，在深入研究电网连锁过载现象对于电网的安全是比较重要的。本文利用涨落指标，从统计意义上研究了潮流水平对于电网结构的涨落变化的影响，取得一定的规律性认识，可为进一步研究提供一定的借鉴。

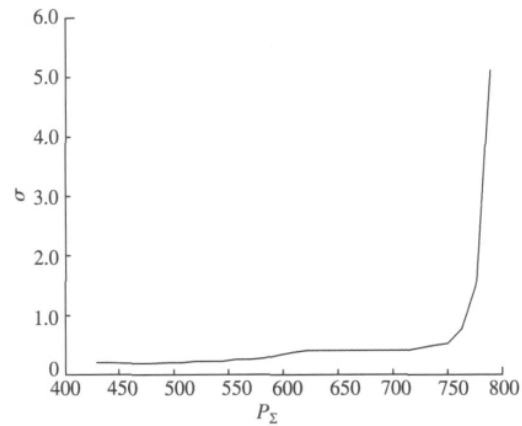


图8 IEEE 57 系统的第 2 部分分析结果

Fig. 8 Analysis results of an example in IEEE57 system

## 参考文献：

- [1] 韩学军,石磊,朱岩,等.考虑多重故障的连锁过载分析[J].电网技术(Power System Technology),2008,32(16):86-89.
- [2] 邓慧琼,李争,孙丽华,等.电网连锁故障的激发因素研究[J].河北科技大学学报(Journal of Hebei University of Science and Technology),2010,31(3):222-226.
- [3] 许国志.系统科学[M].上海:上海教育出版社,2000.

(上接第 308 页)

表 3 稳锌能力实验结果

Tab. 3 Test of zinc stabilization

药剂投加质量浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )	5	10	20	30	40
PESA	1.2	18.2	20.14	22.58	24.27
ESA/AA/AMPS	3.64	34.57	66.53	67.75	67.75

## 3 结 论

通过产品结构表征与分析,合成产物 ESA/AA/AMPS 三元共聚物由于结构中引入了一COOH 和一SO<sub>3</sub>H,大大改善了其综合阻垢性能。实验结果表明:ESA/AA/AMPS 对碳酸钙的阻垢效果与 PESA 基本相当,而阻磷酸钙垢、硫酸钙垢和稳锌能力均明显优于 PESA。由此说明 ESA/AA/AMPS 三元共聚物是一种综合阻垢性能优良、无磷的新型绿色水处理药剂,适用于高碱度、高硬度、高浓缩倍率循环冷却水系,其应用前景十分广阔。

## 参考文献：

- [1] 柳鑫华,孔毅超,王庆辉.“绿色阻垢剂”研究进展与发展方向[J].清洗世界(Cleaning World),2009,25(8):18-23.
- [2] 闫岩.含磺酸盐共聚物作为阻垢分散剂的技术现状[J].工业水处理(Industrial Water Treatment),1993,13(4):7-11.
- [3] 衣龙欣.含磺酸盐共聚物的全有机缓蚀阻垢剂的研制及应用[J].工业水处理(Industrial Water Treatment),1996,16(2):14-15.
- [4] 冯素敏,师艳雪,秦宗仁,等.绿色阻垢剂环氧琥珀酸聚合物的研究进展[J].河北工业科技(Hebei Journal of Industrial Science and Technology),2011,28(4):332-334.
- [5] 吕志芳,董伟,夏明珠,等.环氧琥珀酸的合成工艺条件探讨[J].精细石油化工进展(Advances in Fine Petrochemicals),2000,12(1):4-6.
- [6] GB/T 16632—2008.水处理剂阻垢性能的测定:碳酸钙沉积法[S].
- [7] 中国石油化工总公司生产部,中国石油化工总公司发展部.冷却水分析和试验方法[M].北京:中国石油化工总公司,1993.
- [8] 秦文华.环氧琥珀酸-对苯乙烯磺酸钠共聚物的合成及阻垢性能评定[D].呼和浩特:内蒙古大学,2009.
- [9] 李彬,冯素敏,秦宗仁,等.新型亚甲基膦酸水处理剂的合成及阻垢性能研究[J].工业水处理(Industrial Water Treatment),2011,30(10):39-41.