



山东省泰和水处理有限公司

http://www.thwater.com

您现在的位置是: 首页 >> 技术专栏 >> 技术文章

绿色水处理剂聚天冬氨酸缓蚀协同效应的研究

李辉 张冰如 李风亭 (同济大学环境科学与工程学院, 污染控制与资源化国家重点实验室, 上海 200092)

1 水处理缓蚀剂的发展与绿色化

供水系统的设备广泛地采用碳钢来制造, 一般工业水对碳钢具有强烈的腐蚀性。使用缓蚀剂是既经济又实用的防护措施 [1], 对节水、节能降耗、保证工业生产装置安全稳定运行、发挥了十分重要的作用, 冷却水用缓蚀剂发展经历了如下几个阶段: 铬酸盐系列、亚硝酸盐系列配方、(聚)磷酸盐配方, 以及钼酸盐、硅酸盐、钨酸盐、锌盐, 膦系全有机配方、膦羧(磺)酸全有机等系列配方。为了降低缓蚀剂在使用过程中对环境 and 人类造成的危害, 人们开始有意识地从源头控制磷污染物的产生, 从而推动了低磷、无磷配方的迅速发展, 低磷、无磷的绿色水处理剂已成为国内外水处理剂研制方面的热点课题[2-5]无磷、生物可降解绿色缓蚀阻垢剂聚天冬氨酸和聚环氧琥珀酸的开发, 表明绿色缓蚀阻垢剂已成为水处理药剂发展的方向。

同济大学的张冰如、李风亭自2001年以来, 利用上海市教委曙光计划开展了聚天冬氨酸合成与应用的研究, 取得了成果, 并于2004年获得了上海市科技进步二等奖。研究表明, 聚天冬氨酸对 $CaCO_3$ 、 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 、 $BaSO_4$ 、 $SrSO_4$ 垢有极其优良的阻垢性能, 是一种多功能的阻垢剂 [6], 并具有一定的缓蚀性能, 可与多种药剂复配组成绿色配方(无磷或低磷), 应用前景广阔。

2 实验方法

2.1 实验药剂

表 1 实验所用药剂

药剂编号	药剂名称	来源
PASP	聚天冬氨酸	美国进口淄博力邦
HEDP	羟基乙叉二膦酸	市售
$ZnSO_4$	硫酸锌	市售

2. 2 缓蚀性能测定

参照《中华人民共和国化工行业标准水处理剂缓蚀性能的测定—旋转挂片法》HG / T 2 1 5 9 - 9 1, 在动态腐蚀测试仪上进行缓蚀性能实验, 温度 4 5 °C, 转速 7 5 r / m i n, 碳钢试片: A 3 碳钢 5 0 m m × 2 5 m m × 2 m m。实验用水: 上海市自来水, 水质分析见表 2。

表 2 上海市自来水水质分析结果

项目	结果	项目	结果
pH	7.5	碱度 / (m g L ⁻¹)	80.39
浊度 / NTU	0.36	总 Fe / (m g L ⁻¹)	< 0.02
总硬度 / (m g L ⁻¹)	138	Cl ⁻ / (m g L ⁻¹)	79
硬度 / (m g L ⁻¹)	129	SO ₄ ²⁻ / (m g L ⁻¹)	54

注: 总硬, 硬度, 碱度均以 CaCO₃ 计

腐蚀速率按下式计算:

$$R = 87600 (W_0 - W_1) / SDT$$

式中: R 腐蚀速率 (mm/a);

W₀ 实验前试片质量 (g);

W₁ 实验后试片质量 (g);

S 试片表面积 (cm²);

D 试片密度 (g/cm³);

T 实验时间 (h)。

缓蚀率按下式计算:

$$\eta = (R_0 - R) / R_0 \times 100$$

式中: R₀ 未加缓蚀剂时的试片腐蚀率;

R 加有缓蚀剂时的试片腐蚀率。

2. 3 极化曲线测试

采用恒电位法测定极化曲线。实验仪器主要有 P S - 1 6 8 C 型电化学测量系统、盐桥、碳钢工作电极、饱和甘汞电极和铂电极。

3 结果与讨论

3. 1 聚天冬氨酸 P A S P 对碳钢的缓蚀作用

图 1 是单独用 P A S P 时对碳钢的缓蚀作用。结果表明, P A S P 在较低用量时对碳钢即具有一定的缓蚀作用, 但缓蚀率较低。随着 P A S P 浓度的增加缓蚀作用增强, 碳钢的腐蚀速率逐渐降低, 缓蚀率增大, 但要达到较好的缓蚀效果, 所需的 P A S P 的质量浓

度较高。从图中可看出 PASP 的用量在 150mg/L 时，缓蚀效率可达到 81.36% 以上，腐蚀速率 $< 0.25\text{mm/a}$ 。PASP 的用量在 250mg/L 时，缓蚀效率可达到 86.51% 以上，腐蚀速率 $< 0.20\text{mm/a}$ 。

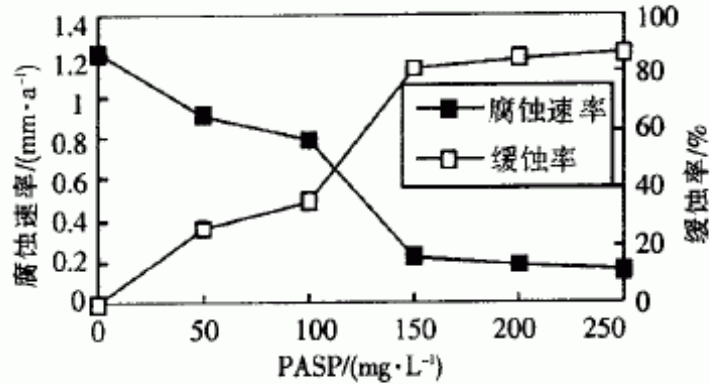


图 1 PASP 对碳钢的缓蚀作用

这些实验数据说明 P A S P 具有明显的缓蚀作用。

3. 2 P A S P 与 H E D P、Z n 2 + 组成的二元体系对碳钢的缓蚀协同作用

为了研究 P A S P、H E D P、Z n 2 + 两两相互间的缓蚀协同效应，测试了不同用量的 P A S P 与 H E D P、P A S P 与 Z n 2 +、H E D P 与 Z n 2 + 分别组成的二元体系对碳钢的缓蚀性能，如图 2、3、4 所示。此二元体系中药剂的总浓度为 2 4 m g / L，从图中可以看出：

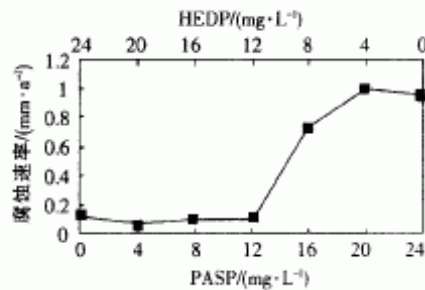


图 2 PASP、HEDP 二元体系的组成与腐蚀率的曲线

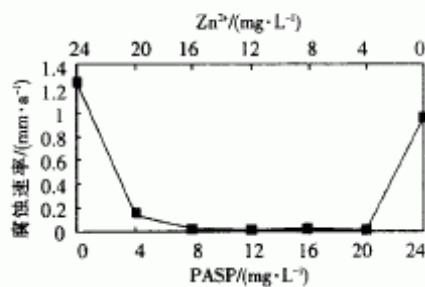
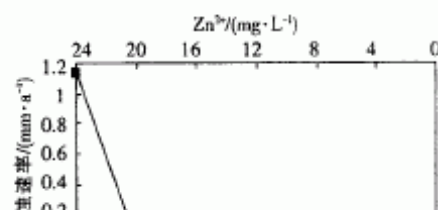


图 3 PASP、Zn²⁺ 二元体系的组成与腐蚀率的曲线



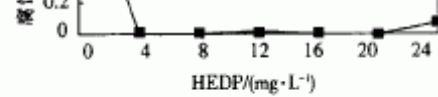


图 4 HEDP、Zn²⁺二元体系的组成与腐蚀率的曲线

(1) 在 P A S P、H E D P、Z n 2 + 之间任意两种组分组成的二元体系中，其二元体系的组成与腐蚀率的关系曲线都呈凹形，说明 P A S P 与 H E D P、P A S P 与 Z n 2 +、H E D P 与 Z n 2 + 对碳钢的缓蚀都或多或少地存在着协同效应。

(2) P A S P 在单独使用时，其浓度为 2 4 m g / L 的缓蚀率几乎为零，而与 H E D P 或 Z n 2 + 联合使用后，缓蚀率有不同程度的增加。从图 2 中看出 P A S P 与 H E D P 的二元体系中，当 P A S P 与 H E D P 的配比为 1 : 5 (4 m g / L 的 P A S P 和 2 0 m g / L 的 H E D P) 时，缓蚀效果最好，对碳钢的腐蚀速率为 0 . 0 6 7 0 m m / a ，缓蚀率为 9 4 . 6 0 % ，说明 P A S P 与 H E D P 有一定的缓蚀协同效应。而 P A S P 与 Z n 2 + 组成的二元体系中，当 2 0 m g / L 的 P A S P 和 4 m g / L 的 Z n 2 + 配合时，其缓蚀效果最好，对碳钢的腐蚀速率为 0 . 0 1 0 5 m m / a ，缓蚀率为 9 9 . 1 5 % ，说明 P A S P 与 Z n 2 + 有很好的缓蚀协同效应。

(3) 单独的 H E D P 对碳钢的缓蚀性能很好，但由于含磷，应尽量减少其用量。单独的 Z n 2 + 缓蚀效果较差，如 2 4 m g / L 的 Z n 2 + 对碳钢的腐蚀速率为 1 . 1 4 2 5 m m / a ，缓蚀率仅为 5 . 9 3 % 。与 P A S P 配合使用后，其缓蚀效果有明显提高，显示出缓蚀协同效应。

3. 3 P A S P、H E D P、Z n 2 + 组成的三元体系对碳钢的缓蚀协同作用

从 3. 2 中我们知道 P A S P、H E D P、Z n 2 + 这三种成分中两者之间均存在协同效应，因此当它们构成三元体系时，理论上应该有更好的缓蚀协同效应。由于锌对水生生物有毒性，排放标准为小于 5 m g / L ，所以在循环冷却水中投加过多将会受到排放标准的限制，必须采用低锌配方。因此在 P A S P、E D P、Z n 2 + 组成的三元体系中，我们把锌的浓度控制在 2 m g / L ，组成的三元体系对碳钢的缓蚀协同效应的实验，结果如表 3 所示，药剂的总浓度仍为 2 4 m g / L 。

表 3 P A S P、H E D P、Z n 2 + 组成的三元体系对碳钢的缓蚀作用

PASP/(mg L ⁻¹)	HEDP/(mg L ⁻¹)	Zn ²⁺ /(mg L ⁻¹)	R/(mm a ⁻¹)	η(%)
24	0	0	0.9399	22.61
0	24	0	0.0742	93.89
0	0	24	1.1425	5.93
20	2	2	0.2602	78.58
18	4	2	0.0249	97.95
16	6	2	0.0318	97.38
14	8	2	0.0476	96.08
12	10	2	0.0371	96.95
10	12	2	0.0542	95.54
8	14	2	0.0709	94.16
6	16	2	0.0310	97.45
4	18	2	0.0371	96.95
2	20	2	0.0432	96.44

从表 3 可以看出：

(1) 在总药剂浓度不变、Z n 2 + 的浓度在 2 m g / L 的情况下，P A S P、H E D P、Z n

2+组成的三元体系，具有更好的缓蚀协同效应。

(2) 在PASP、HEDP、Zn²⁺组成的三元体系中，PASP与HEDP的配比在相当宽的范围内，其腐蚀率 $< 0.05 \text{ mm/a}$ ，达到比较好的缓蚀水平。说明该PASP、HEDP、Zn²⁺三元体系具有更显著的缓蚀协同效应。

3.3 极化曲线分析

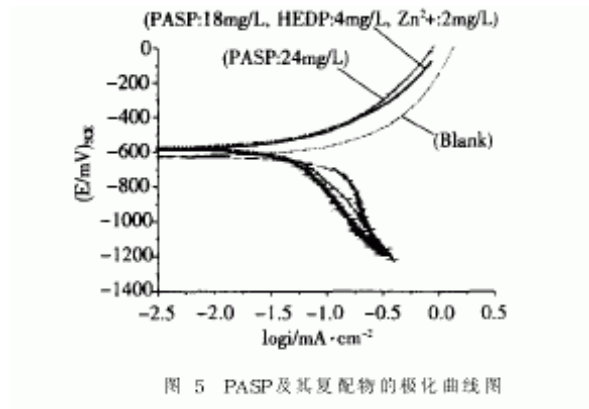


图 5 PASP及其复配物的极化曲线图

图 5 是 24 mg/L 聚天冬氨酸及其复配物在自来水中的极化曲线图，可看出，加入聚天冬氨酸后自腐蚀电位向正移，且阳极极化曲线的斜率增大，故属于阳极型缓蚀剂；与 HEDP 和锌离子复配后，自腐蚀电位基本与单独使用 PASP 的电位重合，且较空白试样正移，因此该复合缓蚀剂属阳极型缓蚀剂，该极化曲线的阴极极化有所加强，因此缓蚀率增大。

4 结论

(1) PASP、分别与 HEDP 和 Zn²⁺ 组成的二元体系，对碳钢具有缓蚀协同效应。

(2) PASP、HEDP、Zn²⁺ 两两之间，对碳钢均有缓蚀协同效应，它们组成的三元体系在更宽的范围内，具有更显著的缓蚀协同效应，在本实验条件下其腐蚀率 $< 0.05 \text{ mm/a}$ ，达到比较好的缓蚀水平。

(3) PASP、HEDP、Zn²⁺ 的三元体系具有明显的缓蚀协同效应，如果能加强这种缓蚀协同效应，就可使由 PASP、HEDP、Zn²⁺ 为组成的复合药剂的缓蚀效应更好，且使用量减少。

(4) PASP 与 HEDP 复配可组成低磷配方，例如本实验条件下当药剂组成为 PASP (18 mg/L)、HEDP (4 mg/L)、(Zn²⁺ 2 mg/L) 时，磷含量 $< 1.2 \text{ mg/L}$ ，腐蚀率 $< 0.05 \text{ mm/a}$ ，缓蚀性能优良，属于低磷水处理配方。

(5) PASP 具有一定的缓蚀效果，与其它药剂复配组成绿色配方（无磷或低磷）具有较好的协同效应，缓蚀性能优良，将有广泛的应用前景。

参考文献

1 朱相荣, 王相润等. 金属材料的海洋腐蚀与防护 [M]. 北京: 国防

工业出版社, 1999

2 Ross R J. Low K C. Shannon J E. Polyaspartate scale inhibitors biodegradable alternatives to polyacrylates [J]. Materials Performance, 1997, 2: 53~57

3 陆柱, 蔡兰坤等. 水处理药剂 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002

4 芮玉兰, 梁英华. 循环冷却水缓蚀剂研究的进展 [J]. 化学工程师. 2000, 3: 36~38

5 唐俊, 徐章法, 徐伯兴, 瞿建国. 循环冷却水系统缓蚀剂的现状及绿色化进展 [J]. 工业水处理, 2004, 24(6): 1~5

6 张冰如, 李凤亭. 生物可降解聚天冬氨酸阻垢性能的研究 [J]. 工业水处理, 2004, 24(2): 46~48

【关闭窗口】

Copyright (c) 2004 中国水处理化学品网 All rights reserved. E-mail: fsp214@126.com

联系电话: 0371-63920667 传真: 0371-63942657(8001)设计及技术支持: 简双工作室

版权说明: 本站部分文章来自互联网, 如有侵权, 请与信息处联系



豫ICP备05007743号