

聚醚型阻垢分散剂的合成及性能研究

材料学专业

研究生：孙绪兵

指导教师：梁兵 副教授

本文选用聚乙二醇单甲醚丙烯酸酯 (MPEGAA) 及丙烯酸 (AA) 为共聚单体, 采用水溶液共聚的方法制备出了具有长侧链醚基的共聚物阻垢分散剂 P (AA/MPEGAA)。研究了单体配比、引发剂用量、链转移剂用量、反应温度及反应时间对共聚物阻垢性能的影响; 考察了共聚物浓度、钙离子浓度、pH 值、阻垢温度、阻垢时间以及不同侧链聚合度对碳酸钙垢、磷酸钙垢及硫酸钙垢的作用; 考察了共聚物溶液分散氧化铁、缓蚀碳钢、影响体系浊度的能力; 比较了常用阻垢剂聚丙烯酸 (PAA)、聚丙烯酸/2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸 P(AA/AMPS) 与聚醚型阻垢分散剂的阻垢性能; 并采用红外光谱、热重、扫描电镜、X 衍射等对共聚物的结构、耐热性能, 以及钙垢的形貌和晶型等进行了表征。

研究表明, 聚合反应条件对共聚物阻垢剂 P (AA/MPEGAA) 阻垢性能的影响主要是通过调节聚合物分子量的大小来实现, 而且对阻碳酸钙垢率影响较大, 对阻磷酸钙垢率影响较小; 所合成的共聚物具有优异的阻磷酸钙垢、硫酸钙垢和较好的阻碳酸钙垢的性能; 聚合物的阻垢性能随着钙离子浓度的增加、阻垢温度的升高、pH 值的增大及阻垢时间的延长而存在着程度不同的下降趋势, 但仍能适用于较高浓缩倍数的循环水体系。

通过对 PAA、P(AA/AMPS) 和不同侧链聚合度的 P (AA/MPEGAA) 阻垢率的比较, 表明羧基是影响碳酸钙成垢的主要因素, 而分散作用机理则是阻磷酸钙垢和阻硫酸钙垢的主要机理。醚基的存在赋予阻垢分散剂在具有阻垢分散作用的同时具有絮凝功能, 能够将溶液中的钙垢等微小颗粒聚集在一起, 形成尺寸较大易于机械分离的聚集体, 从而降低体系的浊度。

扫描电镜照片进一步证实, 阻垢剂的加入改变了碳酸钙的结晶方式, 使垢

样的形貌发生了改变。添加 PAA 后尽管表面不再平整但仍能观察到比较规整的四面体晶体结构；而添加 P(AA/MPEGMA) 后晶体形状被彻底破坏，垢样成为疏松、多孔、絮状的无定形聚集体。X 衍射谱图也表明，添加 P(AA/MPEGMA) 后垢中方解石含量减少甚多，垢样变得疏松。

关键词：聚乙二醇单甲醚；阻垢分散剂；碳酸钙；硫酸钙；磷酸钙

Study on the synthesis and inhibiting properties of polyether scale inhibitor and dispersant

Major: Materials Science

Postgraduate candidate: Xubing Sun Supervisor: Prof. Bing Liang

The water-soluble copolymer P(AA/MPEGAA) of acrylic acid (AA) and methoxy polyethylene glycol acrylate (MPEGAA) containing ether groups in the side chains were synthesized by radical aqueous solution copolymerization. The effects of the reaction conditions such as ratio of monomer, dosage of initiator, dosage of chain transfer agent, reaction temperature and reaction time on the anti-scaling performance of the copolymer were studied. The effects of the copolymer concentration, calcium concentration, pH value, inhibiting temperature and inhibiting time on the anti-scaling rate of calcium carbonate, calcium phosphate and calcium sulphate were investigated. The performances of copolymer of dispersing ferric oxide, anti-corrosing and influencing the turbidity were studied too. The copolymer structure and heat resistance were respectively characterized by IR Spectrum and Tg. The crystal morphology of CaCO₃ phase was characterized by SEM and XRD.

The results show that the influence of reaction conditions on the performance of the copolymer mainly depends on the molecular weight of the copolymer which has more effect on inhibiting calcium carbonate than inhibiting calcium phosphate. The copolymer has excellent performances of inhibiting calcium phosphate, calcium sulphate and very good performance of inhibiting calcium carbonate. The anti-scaling performances of copolymer become bad a little with the calcium concentration increasing or inhibiting temperature rising or the pH value increasing or inhibiting time prolonging, but the copolymer can be still used in cooling water system of much high cycle of concentration.

The carboxyl group is the primary factor of inhibiting calcium carbonate scale, while mechanism of inhibiting calcium phosphate and calcium sulfate is dispersion by contrasting the inhibiting performance of PAA, P(AA/AMPS) with P(AA/MPEGAA). The copolymer can reduce the turbidity of the cycle system by congregating the small particles such as calcium scales which form biggish congeries and are easily mechanically separated because aether groups endow the copolymer with inhibiting, dispersing and flocculating fuctions.

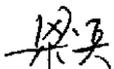
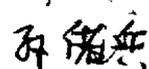
SEM micrographs further approve that the copolymer changes the crystal morphology of calcium carbonate. The morphology of calcium carbonate scale with the presence of the PAA is not in order any more, but can be still observed the shape of cubic structure. The crystal morphology of calcium carbonate scale with adding P(AA/MPEGAA) is completely destroyed, and XRD spectrums show the quantity of calcite reduces, so the scales become loose, spongy, floccular and amorphous.

Keywords: methoxy polyethylene glycol, inhibitor and dispersant, calcium carbonate, calcium phosphate, calcium sulphate

声 明

本人声明呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除了文中特别标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含获得四川大学或其他教育机构的学位或证明书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中做了明确的说明并表示感谢。

本学位论文成果是在四川大学读书期间在导师指导下取得的，论文成果归四川大学所有，特此声明。

指导教师： 
学 生： 

第一章 前言

1.1 研究背景

21 世纪困扰全球的三大环境问题是：全球变暖、淡水短缺及荒漠化和森林滥伐。淡水问题是被提到全球的第二大问题，可见其重要性，它不仅制约经济的发展，而且影响人类生存的质量。人均水资源占有量降低到一定程度就会成为经济发展的瓶颈，有人认为人均水资源占有量 1000m^3 为生存的起码条件，人均 2000m^3 为缺水的边缘；又有人认为，人均 1750m^3 是国际公认的紧张线，人均 1000m^3 为慢性缺水。21 世纪初人均水资源占有量低于 1000m^3 的国家有 30 多个，涉及 2.5 亿人口；预计 2050 年低于人均 1000m^3 的国家可能达到 48~60 个，涉及 20 亿人口以上。

人口的迅速增长造成对水资源的更大压力。全球人口在 20 世纪初仅为 10 亿，到 20 世纪末已增至 60 亿。我国为人口大国，这就要求我们更要节约水资源。我国的水资源虽为世界的第 6 位，但人均占有的水资源只约为世界平均值的四分之一，被列为贫水国家。1984 年在世界排名第 88 位，1996 年降为 109 位，1997 年又降为 121 位，2003 年联合国世界水资源发展报告对 180 个国家的排名，我国排名在 140 位之后。我国河川年径流量为 $27115 \times 10^8\text{m}^3/\text{a}$ ，以 1998 年底人口 10.882 亿计，人均年径流量为 2491m^3 ；以 1999 年人口 12.48 亿计，人均年径流量则降为 2173m^3 ；以 2005 年人口为 13 亿计，人均年径流量为 2086m^3 ；如果 2050 年人口稳定为 15 亿，则人均年径流量仅为 1808m^3 。

20 世纪末，我国水资源供需矛盾比较严重。在全国 640 个城市中，缺水城市达 300 多个，其中严重缺水的城市 114 个，日缺水 1600 万吨，每年因缺水造成的直接经济损失达 2000 亿元，全国每年因缺水少产粮食 700~800 亿公斤。进入 21 世纪，我国水资源供需矛盾将进一步加剧，据预测，2010 年，全国总供水量为 6200~6500 亿 m^3 ，相应的总需水量将达 7300 亿 m^3 ，供需缺口近 1000 亿 m^3 ，2030 年全国总需水量将达 10000 亿 m^3 ，全国将缺水 4000~4500 亿 m^3 ，到 2050 年全国将缺水 6000~7000 亿 m^3 。

我国政府对环境保护和资源环境问题越来越重视。胡锦涛主席于 2004 年 3 月 10 日在中央人口资源工作座谈会上作重要讲话：“可持续发展，就是

要促进人与自然的和谐，实现经济发展和人口、资源、环境相协调，坚持走生产发展、生活富裕、生态良好的文明发展道路，保证一代一代的永续发展。”并且提出，要积极建设节水型社会，要把节水作为一项长期坚持的战略方针，把节水工作贯穿于国民经济发展和群众生活的全过程。

在城市用水中，工业用水占 80%以上，而在工业用水中，冷却用水约占 70%~80%，因此节约冷却用水就成为节约城市用水的关键。人们发现，采用循环冷却并提高浓缩倍数是节约工业冷却水的有效方法。如：对于一个冷却水系统，如果从直流水改为循环水，并浓缩至 3 倍，那么其用水量将锐减至原来量的 1.95%，排污量将下降至原来的 0.65%，即对于一个需用冷却水量为 $10000\text{m}^3/\text{小时}$ 的系统，如果改为循环水，并浓缩至 3 倍，则每小时只需补充新鲜水约为 195m^3 ，排污 65m^3 左右^[1]。然而，采用循环水冷却方式后，随着循环水的不断浓缩，水中的难溶盐离子，如钙、镁、碳酸根和磷酸根会大大超过其饱和溶解度，易从水中沉淀析出形成水垢（又称为硬垢），粘附在热交换器的管壁表面上，严重降低传热效率。结垢问题广泛存在于化肥、石油化工、冶金、采油、炼油、轻工、大厦中央空调等各个领域。水垢的产生，会带来一系列的危害性，主要表现在以下几个方面：一、浪费燃料能源，水垢的导热性很差，导热系数仅为钢材的几十分之一~几百分之一，结垢后会使得受热面传热情况恶化，降低传热效率。据有关资料统计，当结垢厚度达到 8 毫米时，燃料能源浪费将达到 30~40%。例如，在中央空调的冷却水循环系统中，由于水垢的导热系数小于 0.8，而制造冷凝器和蒸发器的紫铜管的导热系数为 320，两者相差悬殊；二、破坏水循环，在系统管段直径较大的地方结垢后，会导致传热不良，降低设备效率，若在直径较小的管子内结垢，会使流通面积减少，增加水循环阻力，严重时，会使管子完全堵塞，造成爆管事故；三、缩短设备寿命，由于水垢覆盖在换热表面，阻止了设备的有效换热，使换热表面的金属长期处于高温热负荷状态，导致金属疲劳，加上垢下腐蚀导致的设备穿孔泄漏，使设备使用寿命大为缩短，造成巨大的经济损失。因此，阻止循环冷却水系统中水垢的产生，不仅能节约水资源，提高设备用能效率，减少各种损失，而且可通过相关技术的产业化，促进社会和经济的可持续发展^[2, 3]。

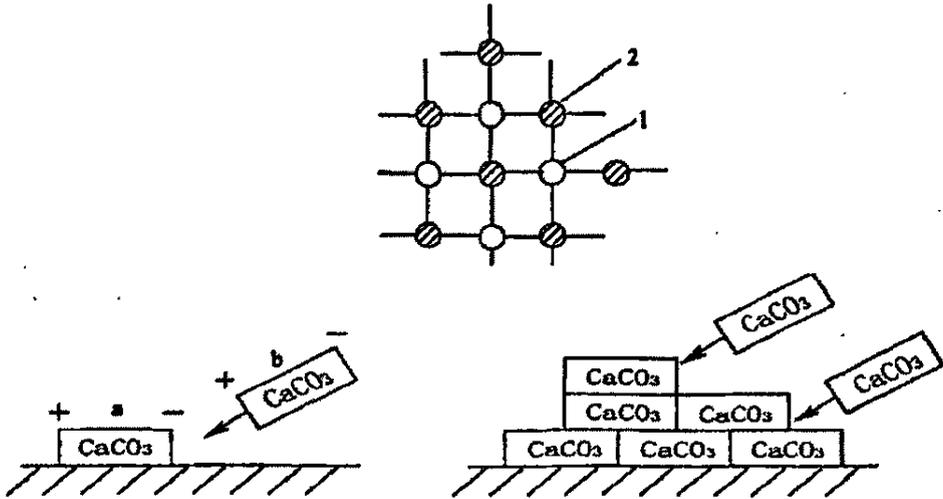
1.2 除垢方法

控制水垢的方法有物理方法和化学方法。国内使用的物理方法有磁化处理、静电处理、超声水处理技术、脉冲电场处理技术、电磁技术等。物理方法多使用在单台设备或小型循环水系统中，其技术尚待掌握，处理效果不如化学方法。对于大中型循环冷却水系统来说，采用化学方法处理较为成熟、经济和有效。大多数情况下，换热器表面上形成的水垢是以碳酸钙为主。这是因为硫酸钙的溶解度远远大于碳酸钙，比碳酸钙约大 90 倍，所以碳酸钙比硫酸钙更加容易析出，同时天然水中溶解的磷酸盐比较少，因此，除非向水中投加过量的磷酸盐，否则磷酸钙垢将较少出现，因此化学方法都是针对解决碳酸钙问题。化学方法包括 (1)：除去部分成垢离子，主要是通过离子交换法和石灰软化法来软化补充水中的成垢离子；(2)：加酸或通二氧化碳气，降低 pH 值，稳定碳酸氢盐；(3)：添加阻垢剂，破坏成垢盐类的结晶生长。国内外循环冷却水系统普遍采用添加阻垢分散剂来延缓或抑制无机垢的生成。

1.3 阻垢机理

水垢的形成就是微溶盐从溶液中结晶沉淀的过程。根据结晶动力学的观点，结晶过程首先是产生晶核，由晶核再生长成微晶粒，这种微小的晶粒在溶液中由于热运动不断的相互碰撞，和容器壁也不断的进行碰撞，碰撞的结果使小晶体不断变大，进而形成溶液中和传热表面上的水垢^[4]。Fig.1.1 为碳酸钙晶体的结晶生长过程示意图。

从碳酸钙结晶的过程来看，只有当 b 分子碳酸钙小晶粒以所带正电荷的钙离子部分向 a 分子碳酸钙小晶粒的带负电荷的碳酸根离子部分碰撞，才能彼此结合成较大的晶体，若连续的不断的按一定的方向碰撞，就形成了碳酸钙水垢。要防止水垢的产生可以通过添加药剂的方法来破坏或控制结晶过程中的某一过程，包括形成过饱和溶液和晶核的形成并生长成晶体。



1: Ca^{2+} ; 2: CO_3^{2-}

Fig.1.1 The sketch map of CaCO_3 crystallization

目前公认的阻垢机理包括以下几个方面^[5-8]:

- (1) 螯合增溶作用 阻垢剂溶解于水中后发生电离, 生成带负电性的离子, 它可与水中的成垢阳离子形成溶于水的络合物或螯合物, 从而使无机盐溶解度增加, 也降低了水中成垢阳离子的浓度, 使水中析出沉淀的可能性减小, 起到阻垢作用。Fig.1.2 为聚磷酸盐、聚羧酸、聚有机膦酸分别与钙离子形成的单环螯合物或双环螯合物, 它们之间存在定量关系。

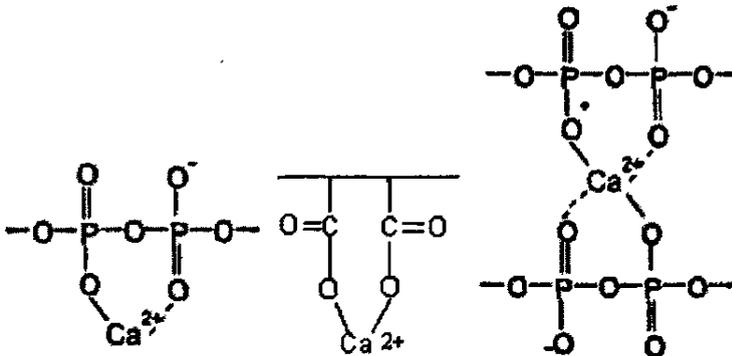


Fig.1.2 The chelates of Ca^{2+} with inhibitors

- (2) 晶格畸变作用 水垢的成长是按照严格的顺序,由带正电荷的离子与带负电荷的离子碰撞才能彼此结合,并按一定的方向成长。当在水中加入阻垢剂时,它们会吸附到成垢晶体的活性增长点上与成垢阳离子螯合,抑制晶格向一定的方向成长。Fig.1.3 为 CaCO_3 晶体歪曲生长示意图。晶格畸变被认为是阻垢机理的主要部分。

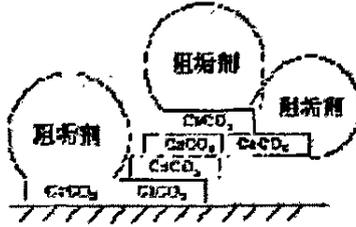
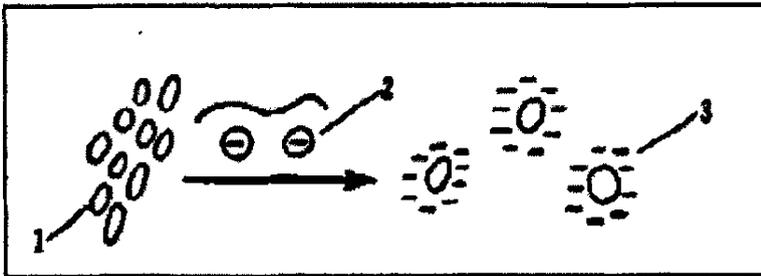


Fig. 1.3 The sketch map of CaCO_3 crystal distorted growth

- (3) 分散作用或静电斥力作用 阻垢剂溶解在水中电离为负离子,它可以通过物理吸附和化学吸附吸附在垢晶的晶核或微晶颗粒上,形成双电层,改变颗粒表面原来的电荷状态,由于静电斥力,颗粒相互排斥,避免了颗粒碰撞生长,使颗粒分散在水中。如 Fig.1.4 所示:



1: particles, 2: inhibitor, 3: dispersed particles

Fig. 1.4 The sketch map of dispersion

其他机理:

低剂量效应^[9]: 又称溶限效应,产生这一现象的原因在于阻垢剂电离的阴离子和成垢阳离子的螯合作用并非按化学计量比进行。当溶液中有大量的

水垢小晶体存在时,这些小晶体能通过物理或化学作用吸附一定量的阻垢剂,使界面能大大增加。按照吉布斯-汤姆逊理论,界面能越高,晶体的临界半径越大,从水中析出这些小晶体越困难。这样,在未添加阻垢剂时,就容易出现过饱和溶液而析出小晶体,而加入药剂后,界面能增加,使水中不析出这些微晶。因此,少量的阻垢剂就可将大量的成垢离子稳定在水中,而且随着阻垢剂用量的增加,表现出阻垢率随之增大;当浓度大于一定值时,这种阻垢作用的增加将不明显。

再生-自解脱膜假说:Herbert^[10]等认为聚丙烯酸类阻垢剂能在金属传热面上形成一种与无机晶体颗粒共同沉淀的膜,当这种膜增加到一定厚度时,会在传热面上破裂并脱离传热面。由于这种膜的不断形成和破裂,使垢层生长受到抑制。此假说在实质上反映了阻垢剂的“消垢”机制。关于这一假说,尚有异议。

双电层作用机理: Gill^[11]等提出了双电层作用机理,认为阻垢剂的作用是在生长晶核附近的扩散边界层内富集,形成双电层并阻碍成垢离子或分子簇在金属表面的聚结。他们还认为,阻垢剂与晶核(或垢质分子簇)之间的结合是不稳定的。

王京博士^[12]的研究认为,阻碳酸钙垢以阻垢为主,阻磷酸钙垢以分散作用为主。所谓分散作用是指阻垢剂分子吸附在垢粒的表面,改变垢粒表面的电性,使垢粒无法碰撞长大,因而稳定在水中。

1.4 阻垢分散剂国内外发展状况及分类

1.4.1 阻垢分散剂国外发展状况

循环冷却水处理剂在国外是 20 世纪 30 年代初开始发展的。

在 30 年代和 40 年代,主要采用聚磷酸盐和天然高分子如丹宁、木质素、磺化木质素、淀粉和羧甲基纤维素等天然有机物质作阻垢分散剂,控制水垢的生成,对抑制悬浮物和铁垢的沉积有较好的效果,能部分解决水垢沉积和锌盐稳定问题,但用量大,尤其是用于高浓缩倍数时,用量就更高,当温度和压力较大时易于分解,降低了其阻垢能力,且造成了水中的有机污染,限制了其应用。

20 世纪 60 年代后期至 70 年代中期,开始出现聚羧酸盐类阻垢分散剂,

显示出良好的阻垢效果。聚羧酸及其衍生物是近代冷却水处理中新开发的一类聚电解质，其阻垢机理是在水中起凝聚后的分散作用及晶格畸变作用。作为阻垢剂时，其性能与分子量的大小和官能团的性质有关，只有在一定的分子量范围内，其阻垢性能才能明显。聚丙烯酸和聚甲基丙烯酸是两类使用较多的聚羧酸类阻垢剂，广泛应用于循环冷却水处理系统中，显示出优越的阻垢性能。

20世纪70年代后期，羧酸类共聚物阻垢分散剂开始出现，使阻垢分散剂上了一个新的台阶。水解聚马来酸是新研究的一种聚二元羧酸类阻垢剂，由于其羧基数量较多，阻垢性能及耐温性能均优于聚丙烯酸类阻垢剂，能够在175℃的高温下保持良好的阻垢性能，具有广泛的应用范围。它不但能抑制碳酸钙及硫酸钙，对磷酸钙垢也有较好的阻垢性能；同时与锌盐有很好的协同作用，起到良好的缓蚀效果。磷酸及多元磷酸是70年代以来循环冷却水化学处理中广泛应用的重要的含磷有机缓蚀阻垢剂，具有良好的化学稳定性，有一定程度的抗氧化性能，具有不易水解，能耐较高温度等特点。

20世纪80年代，随着环境对排污的限制和循环水浓缩倍数的提高，各种高性能的共聚物阻垢分散剂不断出现，尤其是含磺酸、磷酸、羟基和醚基等官能团的共聚物，因其优良的性能引起普遍关注。

20世纪90年代至今，具有特种结构和性能及环境友好型阻垢分散剂开始出现。如PAPEMP是一种新型的阻垢分散剂，对钙的容忍度大幅度提高，适合超高硬度、高碱度水质处理，分子中含聚醚一类的阻垢分散剂，不但对磷酸钙有较好的分散效果，而且有良好的粘泥剥离作用，逐步显示出良好的应用前景；而聚天冬氨酸(PASP)和聚环氧琥珀酸(PESA)是随着绿色化学兴起而开发的一类新型的环境友好型阻垢分散剂，具有优异的阻垢分散性能和良好的可生物降解性、无毒、不破坏生态环境的阻垢剂，是公认的绿色阻垢剂和水处理剂的更新换代产品^[13]。

1.4.2 阻垢分散剂国内发展状况

我国水处理化学品的发展是随着现代水处理技术由国外的引进而发展起来的，开发时间比发达国家晚30到40年，但发展较快，现已经形成自主研制、开发及产业化的体系。发展历程可分为两个阶段：1974年到1989年为第

一阶段,既引进吸收和国产化阶段,目标是建立我国水处理化学品研究及制造体系;1990年到2000年为第二阶段,是创新研发及产业化阶段,目标是建立起我国具有自主知识产权的水处理技术体系。70年代以来,水溶性聚合物由羧酸均聚物演变成二元共聚物,其性能主要是对碳酸钙的抑制作用,80年代后又进一步发展为三元共聚物,提高了对磷酸钙垢的抑制能力,进入90年代,带强极性基团的多元共聚物及含磷聚合物的研制成功对锌、铁离子的稳定作用及热稳定性能又有了明显提高。我国水溶性聚合物方面取得了巨大的成功,产品品种和性能基本上达到了国外发达国家90年代的水平,经过近半个世纪的发展,我国阻垢分散剂的开发与研究也经历了无机盐、聚合电解质、天然高分子、有机磷酸、羧酸类共聚物等阶段,已逐步由单一化技术向多元化复合型技术发展^[14]。

1.4.3 聚合物阻垢分散剂的分类

阻垢分散剂的发展经历了从无机到有机,从天然到合成,从高磷、低磷到无磷的发展历程。对于聚合物阻垢剂来说,一般可以分为天然聚合物、羧酸类、磺酸类、含磷、含醚基、膦磺酸类共聚物以及环境友好型阻垢剂。

1.4.3.1 天然聚合物阻垢分散剂

天然聚合物阻垢分散剂主要有淀粉、丹宁、木质素、腐植酸钠、壳聚糖以及纤维素等。淀粉和纤维素是多聚糖类高分子化合物,由于分子中含有大量的羟基,易与水中的钙、镁等离子发生作用,从而抑制钙、镁等化合物晶体的生长;淀粉和纤维素的羧甲基化产物——羧甲基淀粉和羧甲基纤维素也可作为阻垢分散剂;丹宁是聚合度不同的、含有许多酚羟基的物质,分子结构中含有大量的羟基和部分水解产生的羧基,能够与多种金属离子螯合形成溶解度较大的螯合物,阻止结垢物析出为沉淀物,还可在金属表面形成单宁酸铁保护膜,并具有一定的杀菌作用;木质素是一种芳香型化合物,分子中含有苯甲醇羟基、酚羟基、羰基等,还可以发生烷基化、羟甲基化、酯化、酰化等反应,这些基团中氧原子上的未共用电子对能与金属离子形成配位键从而抑制结垢;腐植酸钠是一种结构复杂的高分子羧酸盐混合物,可抑制碳酸钙晶体的生成;壳聚糖能吸附在碳酸钙晶核的活性点上,引起晶体畸变使碳酸钙微晶不能正常生长。天然聚合物不稳定、投入量大,并且阻垢和分散

效果不及合成聚合物阻垢剂，现在已很少使用。但是天然聚合物来源广、价廉、可生物降解，可以通过改性来制备经济、环保、高效的聚合物阻垢剂。如壳聚糖与丙烯酸的共聚物，其阻垢性能优于壳聚糖；对木质素、单宁改性可得到同时具有阻垢、缓蚀、絮凝、杀菌作用的多功能水处理剂。目前国内常见的天然高分子阻垢分散剂主要是改性的木质素和壳聚糖两大类^[15, 16]。

1.4.3.2 羧酸类聚合物阻垢分散剂

羧酸类聚合物阻垢剂是一类以丙烯酸（AA）、马来酸或马来酸酐（MA）为主要单体，在适当引发剂作用下，与其他一种或几种单体共聚而成的水溶性聚合物阻垢分散剂。此类阻垢分散剂中的羧基官能团对钙离子、镁离子、铁离子、钡离子等具有较强的螯合能力，不仅具有分散、凝聚作用，还能在无机垢结晶过程中干扰晶格的正常排列而起到阻垢作用。此类聚合物主要有聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸及其钠盐、水解聚马来酸、马来酸-丙烯酸共聚物、丙烯酸-丙烯酸酯共聚物、丙烯酸-丙烯酰胺共聚物等。

聚丙烯酸和聚马来酸国外早在 20 世纪 70 年代初就投入实际应用的高分子阻垢产品。丙烯酸/丙烯酸羟烷酯共聚物^[17]是美国 Betz 公司和日本栗田工业株式会社开发，在油田用水中做阻垢剂，在冷却水、锅炉水等单独使用或其他药剂复配使用，对抑制磷酸钙，铁氧化物沉积十分有效，并能分散粘泥及油垢。美国 Nalco 公司的 N-7319 是由丙烯酸与丙烯酸酯共聚而成，可用于油田注水，锅炉水等水系统，能抑制与含钙接触的金属表面上钙垢形成与沉积，尤其在 pH 大于 10 和较高温度的含钙水中，也能有效抑制钙沉积；其后又研制了丙烯酸/丙烯酰胺共聚物，不仅能抑制磷酸钙垢而且能抑制碳酸钙垢，分散氧化铁泥土、淤泥等物质，甚至在铁离子存在时候，也能高效的抑制磷酸钙。美国 B F Goodrich 公司^[18]化学部于 19 世纪 80 年代发明了由丙烯酸和取代丙烯酰胺而成的非交联无规共聚物作为阻垢剂，该共聚物可以抑制多种垢物沉积，包括磷酸钙、碳酸钙、氢氧化镁、硅酸钙、磷酸锌等，并能抑制其混合物结垢，对铁也有良好的分散作用。

20 世纪 80 年代中期，国内丙烯酸/丙烯酸甲酯共聚物开发成功，奠定了我国水溶性聚合物水处理剂的基础^[19]。聚丙烯酰胺是一类较早用于循环冷却水领域的阻垢剂，将丙烯酸与丙烯酰胺单体共聚合成丙烯酸/丙烯酰胺共聚

物,阻碳酸钙和磷酸钙垢效果好。由丙烯酸与取代丙烯酰胺(如叔丁基丙烯酰胺)共聚而成的阻垢剂可有效的将铁稳定在水中,且能在溶解氧存在下发挥阻垢作用。丙烯酸/丙烯酰胺/甲基丙烯酸酯三元共聚物具有阻垢、耐温、耐酸、耐碱等多种功效。马来酸酐类聚合物阻垢分散剂是以马来酸或水解马来酸酐为主要单体的一类聚合物阻垢分散剂,其结构中羧基数目较聚丙烯酸类阻垢剂多,因此具有良好的热稳定性和阻碳酸钙和磷酸钙垢性能,在海水淡化的闪蒸装置中和低压锅炉上得到广泛应用。郭德济等^[20]合成了马来酸酐/丙烯酰胺二元共聚物,该聚合物阻垢剂用量少,对碳酸钙、磷酸钙有较好的效果。郑邦乾等^[21]较早以甲苯为溶剂,合成了马来酸酐/醋酸乙烯酯、马来酸酐/醋酸乙烯酯/丙烯酸甲酯、马来酸/醋酸乙烯酯/苯乙烯三种共聚物,它们具有较好的阻碳酸钙和硫酸钙能力,其中马来酸酐/醋酸乙烯酯/丙烯酸甲酯阻垢效果最突出。李效红等^[22]等分别以马来酸、丙烯酰胺、丙烯酸甲酯为单体,合成的水溶性聚合物聚马来酸/丙烯酰胺/丙烯酸甲酯是一种高效多功能阻垢剂,研究了引发剂种类、单体滴加方式、单体聚合浓度、聚合温度和时间对该聚合物阻垢分散性能的影响,结果表明该共聚物阻垢剂对碳酸钙、磷酸钙、硫酸钙垢阻垢率高,同时稳定锌和分散氧化铁也有一定的功效。马来酸酐、丙烯酸为主体的二、三元或多元共聚物因其阻垢效果好、耐温、价格便宜而备受关注。魏锡文等^[23]合成的马来酸/丙烯酸/丙烯酰胺三元共聚物成本低,对碳酸钙、硫酸钙有较好的抑制效果,对水质适用范围宽。黄伯芬等^[24]用含有羟基、酯基的单体与丙烯酸、丙烯酸酯、马来酸酐共聚,合成了一种四元水溶性共聚物 ZG-93,综合性能好,使用范围宽,能有效防止碳酸钙、硫酸钙、磷酸钙垢的沉积,尤其对磷酸钙垢具有优异的效果,对铁离子也有较好的分散效果。刘丽慧等^[25]以马来酸酐、丙烯酸和丙烯酸羟丙酯为原料,叔丁基过氧化物为引发剂,异丙醇为相对分子量调节剂合成了马来酸酐/丙烯酸/丙烯酸羟丙酯三元共聚物,研究了聚合条件对共聚物阻硫酸钡垢的影响,确定了合适的聚合工艺条件。

1.4.3.3 膦基聚羧酸类聚合物阻垢分散剂

膦基聚羧酸类水溶性聚合物是一种性能优异的水处理剂,可广泛用于钢铁、冶金、石油化工等行业的工业循环冷却水以及锅炉、油田注水等领域,

是由无机单体次磷酸或盐（在聚合时也起引发剂的作用）与一种或两种以上有机单体（如丙烯酸、马来酸、含磺酸基单体）共聚而成，其特点是将羧基与磷酰基结合在同一个分子上^[26]。与其他共聚物阻垢剂相比，其特点主要是价格低，效果好，集阻垢、缓蚀于一身。按磷酰基所处的位置可将含磷聚合物分为二类：一类是磷酸亚基聚羧酸、磷酰基聚羧酸或聚磷酰基羧酸（PCA）化合物，其特点是磷酰基处于聚合物中间，这类聚合物主要对抑制碳酸钙垢有效，复配后对抑制碳酸钙、硫酸钙、磷酸钙等垢以及分散黏泥和氧化铁有协同效果，另一类则是被称之为磷酰基羧酸聚合物（POCA），其特点是磷酰基在聚合物的一端，在冷却水中它既能阻垢又能缓蚀，有很高的钙容忍度，抗氯离子侵蚀性好。磷基聚羧酸共聚物结构比较复杂，Nalco 公司认为，在马来酸/次磷酸的聚合物中，可能存在下列 7 中化合物：磷酸亚基二丁二酸单钠盐、磷酸亚基丁二酸单钠盐、正磷酸钠、亚磷酸钠、次磷酸钠、磷酸亚基丁二酸齐聚物，而真正起作用的是磷酸亚基丁二酸齐聚物，而这类齐聚物至少还有以下三种结构：磷酸基处于链中间，磷酸基处于侧链，磷酸基处于末端。磷基聚合物分子中，羧基（-COOH）与磷酸基[=PO(OH)]结合在同一个分子上，并以 C-P 键方式连接，使化合物的稳定性明显提高，对成垢离子的螯合能力也有所增强。磷基羧酸聚合物在抑制碳酸钙、硫酸钙、磷酸钙、稳定锌离子和分散氧化铁方面优于有机磷酸、羧酸聚合物阻垢剂，又具有良好的缓蚀性能，含磷量低，一般小于 3%，与其他聚合物复配后具有优良的阻垢缓蚀性能。近年来，以含磷酰基的不饱和烯烃和不饱和羧酸如丙烯酸、马来酸等为单体，以水为溶剂，过硫酸盐为引发剂，开发出一系列性能良好的含磷聚合物。

磷基聚羧酸聚合物国外于 70 年代后期开始开发，Giba-Geigy 公司于 70 年代就开发了磷基聚丙烯酸，发现其有较好的阻垢能力；Nalco 公司 70 年代末开始研究磷基聚马来酸，并成功用于油田水处理。到 80 年代后期，日本花王株式会社对磷基马来酸的阻垢性能进行了较详细的研究，申请了磷基聚马来酸的专利；美国 Calgon 公司和日本伯东化学株式会社发现磷基聚丙烯酸与有机磷酸盐和磷羧酸复配后有明显的缓蚀增效作用，同时还发表了磷基聚丙烯酸与羟基乙叉二膦酸（HEDP）、锌盐以及多种水溶性聚合物组成的各种配方的缓蚀与阻垢效果；90 年代初，Mogul 公司又发现磷基聚丙烯酸对碳酸钙、

羟基磷灰石，特别是对硅酸镁垢有一定的溶解能力，使研究再次活跃^[27]。1991年世界最大的水处理公司 Nalco 公司也申请了含磷丁二酸齐聚物的专利。此外，还有如 Albright&Wilson 公司的亚乙烯-1-1-二磷酸-丙烯酸共聚物^[28]，Betz 公司合成的含磷酰基、羧酸基、磺酸基的烯丙胺聚合物及含氧衍生物^[29]。Betz 实验室 L.W.Becker 等^[30, 31]人用不饱和有机磷酸单体 IPPA 分别与丙烯酸羟丙酯 (HPA)、丙烯酰胺 (AM)、甲基丙烯酸羟乙酯 (HEMA)、丙烯酸甲酯 (MAE)、和丙烯酸 (AA) 反应，通过改变单体组成形式及物质的量比，合成了 11 种目的化合物，评定了它们抑制磷酸钙的能力；此后又通过水溶液聚合和溶剂聚合法制备出异丙烯磷酸均聚物 (PIPPA)，并测定了其阻垢性能和对碳钢的缓蚀性能，结果表明 PIPPA 对碳钢具有良好的缓蚀性能，钢片通过预膜处理后，缓蚀效果更佳。

国内对磷基聚羧酸聚合物的开发开始于 90 年代初。王丽蓉等^[32]在 90 年代研制的磷基聚丙烯酸结构新颖，已申请专利，并建有 1000t/a 规模的工业化装置。何焕杰等^[33]针对中原油田污水回注系统所用阻垢剂含量高、阻垢率低以及与其他药剂如杀菌剂、缓蚀剂配伍性差等问题，以丙烯酸、马来酸与次磷酸盐共聚，制备磷基丙烯酸/马来酸共聚物阻垢剂 ZPS-01，用作油田污水阻垢剂，配伍性好，远优于有机磷酸。同济大学微量元素研究所^[34]从 1994 年开始相继研制出含马来酸基、磷酸亚基、氧乙烯基等的 TJ 型磷基聚羧酸水处理剂，并已在多家单位应用，结果表明，这种水处理剂具有优异的缓蚀阻垢性能和较低磷污染。任桂兰等^[35]以马来酸酐、丙烯酸和次磷酸二氢钠为原料，过氧化氢为引发剂，水为溶剂，合成了新型的环境友好的绿色阻垢产品马来酸酐/丙烯酸/氮川三甲叉磷酸共聚物 (PMAN)，该反应一步完成，无需氮气保护，反应过程中无有害物质排放，生产过程及产品使用过程都完全符合环保要求，合成的阻垢剂不仅有优异的阻垢、缓蚀性能，而且还有耐高温，分散性能好，分子结构稳定，含磷量低对环境无污染，与其他药剂配伍性好等优点，非常适合在高硬度、高碱度、高 pH 值水质条件下使用。崔小明^[36]以异丙烯磷酸、丙烯酸和丙烯酸羟丙酯为单体，水为溶剂，过硫酸铵为引发剂，合成了异丙烯磷酸/丙烯酸/丙烯酸羟丙酯三元共聚物，不仅有优良的阻垢分散性能，而且对碳钢也有很好的缓蚀作用，还能与锌盐、有机磷酸盐复配，显示出较强的协同增效作用，合成方法简单，原料易得，成本低，对环境无污

染, 易实现工业化。范振中等^[37]以马来酸酐、丙烯酸羟丙酯和次磷酸钠为原料合成了一种膦基羧酸盐共聚物阻垢剂 ZG, 并对其性能进行了研究, 实验发现, 阻垢剂 ZG 对碱性污水有良好的阻垢性能。

1.4.3.4 磺酸基聚合物阻垢分散剂

磺酸基聚合物是有效的水处理剂, 其突出优点是阻垢不受水中是否存在金属离子的影响, 特别是对磷酸钙和铁垢有良好的抑制作用, 且能有效的分散粘泥, 稳定金属离子和有机膦酸, 药力持久, 不易凝胶, 是综合性能优越的一类聚合物阻垢剂。

美国的 Betz Laboratories Inc, Calgon Corporation, Halco Chemical Co., Chemed Corporation 等几大水处理公司先后开发了一系列含有磺酸盐的共聚物。Betz^[38]公司采用磺化苯乙烯与马来酸酐共聚合得到的磺化苯乙烯/马来酸酐共聚物用于阻垢剂, 在共聚物中单体摩尔比为 3: 1, 所得共聚物的 $M_w=4000$, 研究表明, 此种共聚物对碳酸钙、硫酸钙、磷酸钙、硫酸镁和氧化铁等多种垢具有良好的抑制效果。其他磺酸盐共聚物^[39-42]如: 丙烯酸/乙烯磺酸, 丙烯酸/烯丙基磺酸, 马来酸/苯乙烯磺酸, 丙烯酸/苯乙烯磺酸, 丙烯酸/乙烯磺酸/乙烯乙酸, 丙烯酸/AMPS, 丙烯酸/丙烯酰胺/AMPS, 丙烯酸/AMPS/乙醇醇, 丙烯酸/AMPS/AMPP, 丙烯酸/AMPS/苯乙烯磺酸, 丙烯酸/HAPSE/马来酸(酐), 丙烯酸/HAPSE, 丙烯酸/烯丙氧基苯磺酸, 丙烯酸/甲基、乙基丙烯酸磺酸; 丙烯酸/MBSN/丙烯酸羟丙酯, 丙烯酸/环戊二烯磺酸/双键组分等共聚物, 其中: AMPS 为 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸, AMPP 为 2-丙烯酰胺-2-甲基磷酸, HAPS 为 2-羟基-3-烯丙氧基-1-丙基磺酸, MBSN 为异戊二烯磺酸盐等等。

我国磺酸盐类单体研究开发迟缓, 20 世纪 80 年代末 90 年代初我国科研人员着手 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸 (AMPS) 的开发, 从而为开发磺酸盐基团的水溶性聚合物阻垢分散剂创造了条件。近年来不断开发出了一系列的含磺酸盐基团的阻垢分散剂, 除磺酸盐单体外, 还常用易聚合的丙烯酸、马来酸酐等含有双键的化合物为单体。丙烯酸和 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸共聚物^[43]是我国 20 世纪 90 年代初首次研制成功并已商品化的一个磺酸类共聚物, 它阻磷酸钙垢性能好, 在稳定锌和分散氧化铁方面性能优越。于跃芹等^[44]以苯乙

烯磺酸钠 (SSA) 和衣康酸 (IA) 为单体, 采用水溶液自由基聚合反应, 制得苯乙烯磺酸钠/衣康酸共聚物, 并对其碳酸钙垢的阻垢性能和对钛酸钡分散体系中钛酸钡颗粒的稳定分散性能进行了研究, 结果表明, 该聚合物对碳酸钙垢具有极好的阻垢性能, 而且对钛酸钡颗粒具有很好的分散效果。叶文玉等^[45]以苯乙烯和马来酸酐为原料, 在吡啶中以三氧化硫为磺化剂进行磺化, 制得磺化苯乙烯/顺丁烯二酸酐共聚物, 用碳酸氢钠中和后得到水溶性含磺酸基的阻垢分散剂。林保平等^[46]以水为溶剂, 过硫酸盐为引发剂, 通氮气保护, 以丙烯酸、2-丙烯酰氧基乙磺酸钠为单体合成了 2-丙烯酰氧基乙磺酸钠/丙烯酸共聚物。熊蓉春等^[47]以水为溶剂, 过氧化物为引发剂, 烯丙基磺酸钠、丙烯酸、马来酸酐为单体, 合成了烯丙基磺酸钠/丙烯酸/马来酸酐共聚物, 其阻垢性能同水解聚马来酸酐相当, 具有生产成本低, 污染小的特点。喻献国等^[48]以马来酸酐、烯丙基磺酸钠、丙烯酰胺为原料, 水为溶剂, 过硫酸盐为引发剂合成了马来酸酐/烯丙基磺酸钠丙烯酰胺 (MA/SAS/AM) 三元共聚物, 研究了聚合物的阻垢、分散及缓蚀性能, 测定了阻垢剂浓度、溶液 pH 值、钙离子浓度及介质温度对阻垢效果的影响, 结果表明, MA/SAS/AM 共聚物对磷酸钙具有优异的阻垢性能, 对锌盐具有良好的稳定作用, 对碳酸钙阻垢效果差。

1.4.3.5 膦磺酸基聚合物阻垢剂

好的水处理剂应具有强酸和弱酸两种官能团, 其中强酸官能团保持着轻微的离子特性, 有助于溶解, 而弱酸基团则对活性部位有更强的约束能力来抑制结晶生长。含膦磺酸基共聚物就是按照这种思想设计的一种新型多功能水处理剂, 其结构中含有羧酸基团、膦酸基团和磺酸基团, 其中羧酸基团对多价阳离子亲和力强, 易吸附粒子, 磺酸基团增强聚合物的水溶性, 使分子链在水中充分伸展, 通过它可提高共聚物的渗透力或静电斥力, 从而大大改善共聚物的亲水性, 提高其抗阳离子沉淀及分散粘泥, 腐蚀产物等能力, 同时兼有有机膦酸和聚羧酸的优点, 低磷含量、高分散阻垢能力及一定的缓蚀性能的优点, 特别适合于高 pH 值、高硬度、高碱度及高浓缩倍数循环水的处理。所以此类含膦磺酸基多功能水处理剂成为目前国内研究开发的重要产品之一 [49, 50]。

胡建华, 杨武利等^[51]利用氧化还原引发体系合成了含磷的 AA/HPA、含磷的 AA/AMPS 二元共聚物和含磷的 AA/HPA/AMPS 三元共聚物, 特点是同一个分子将羧基、酯基、磷酸基、胺基和磺酸基多种官能团。张建强, 严莲荷等^[52]选择次亚磷酸钠、丙烯酸和 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸等为原料, 合成了带磺酸基的膦酰基羧酸共聚物, 既能有效的抑制碳酸盐、磷酸盐、硅酸盐结垢, 又能稳定锌盐、分散氧化铁和各种悬浮固体, 并具有一定的缓蚀性能, 与其他药剂具有良好的协同作用。杨文忠等^[53]以异丙烯膦酸、丙烯酸和 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸为原料, 制得 AA/TPPA/AMPS 聚合物阻垢剂, 对碳酸钙和磷酸钙具有较好的阻垢作用, 对碳钢具有较好的缓蚀性能。崔小明等^[54]以丙烯酸、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸和次磷酸钠为单体, 水为溶剂, 过硫酸铵为引发剂, 合成了 YSS-94, 此聚合物合成工艺简单, 阻垢性能好, 且具有稳定锌性能, 对氧化铁有一定的分散作用。武丽丽等^[55]以水为溶剂, 过氧化物为引发剂, 丙烯磺酸钠、异丙烯膦酸、丙烯酸为单体, 合成了丙烯磺酸钠/异丙烯膦酸/丙烯酸三元共聚物, 确定了最佳工艺条件, 结果表明此聚合物具有很好的阻垢性能和分散氧化铁性能优良, 并具有一定的缓蚀性。

1.4.3.6 醚基共聚物阻垢分散剂

含醚基聚合物国外报道较多, 国内报道甚少。1989 年日本栗田工业株式会社介绍了缩水甘油醚做原油阻垢剂, 投加 70ug/g, 阻垢率可达到 61%。日本触媒化学工业株式会社研制了(甲基)丙烯酸类单体/丙烯醚类共聚物阻垢剂, 兼具缓蚀作用, 不受水中溶解盐的影响, 可用于高浓缩倍数, 高 pH 运转的磷系和锌系冷却水处理作为高效的阻垢剂^[56]。Betz 实验室开发出一种丙烯酸/乙烯/乙醇/烯醛醚的新型共聚物 PEGAE, 应用于锅炉水处理, 克服了丙烯酸类产品可形成丙烯酸钙垢的缺点, 对铝、镁、钙均有较好的抗沉积作用, 同时还具有除垢功能, 是一种新型高效锅炉水处理剂, 适用于任何压力锅炉。美国 Betz 公司开发了丙烯酸/羟丙基磺酸烯丙基醚(AHPSE)共聚物阻垢剂, 适用于高 pH 值冷却水系统, 并能抑制氢氧化锌和有机磷酸钙垢, 且兼具阻垢缓蚀功能^[57, 58]。美国 Goodrich 公司开发的丙烯酸/丙烯酰胺/烷氧基聚乙二醇丙烯酸酯共聚物^[59]可用做工业冷却水阻垢分散剂, 能在冷却水或水汽循环中抑制磷酸钙、碳酸钙、硫酸钙垢, 对硫酸钙垢具有优异的抑制作用。Calgon 公司开发

了多氨基多醚亚甲基磷酸(PAPEMP)(相对平均分子量 600 左右),在分子中引入醚键,亲水性更优越,能够同时阻止碳酸钙垢、磷酸钙垢,具有很高的钙容忍度,阻垢能力优于有机磷酸和高聚物,对硅垢也十分有效,且能很好地稳定铁、锌、锰的氧化物,缓蚀性能良好,特别适用于高浓缩倍数运行。美国专利报道用链端含有磺酸基、磷酸基或羧酸基的聚氧乙烯醚不饱和单体与其他不饱和有机单体聚合而成的共聚物,不但具有极强的粘泥剥离性能,对磷酸钙、氧化铁和氧化锌等具有良好的分散效果,而且对硅垢也有非常好的抑制能力。此外还有片山公司的聚烷撑二醇丙烯醚/不饱和羧酸共聚物, Bets 公司的丙烯酸/羟丙磺酸烯丙基醚共聚物等^[60]。中国专利报道^[61],由不饱和羧酸、不饱和羧酸酯、不饱和磺酸盐和不饱和醚类(烯丙基甘油醚或烯丁基甘油醚)4种单体共聚而得的分子内含醚基共聚物水溶液,对水中的钙离子有很好的钙容忍度,在高硬、高碱、高温、高 pH 值与含油条件下,对水中的氧化铁,碳酸钙,磷酸钙与磷酸锌等难溶盐具有良好的阻垢分散能力,可用于循环冷却水处理,油田水处理与锅炉水处理等工业水处理的阻垢分散剂。

1.4.3.7 环境友好型阻垢分散剂

环境友好型阻垢分散剂又称绿色阻垢分散剂,是随着绿色化学兴起而开发出的一类新型水处理药剂。目前国内外研究最多的产品主要有聚天冬氨酸(PASP)和聚环氧琥珀酸(PESA)。

聚天冬氨酸(PASP)是近年受海洋动物代谢启发而研制成功的一种生物高分子,其分子链包含两种结构 α 、 β 型,它在工业领域中具有广泛用途,它具有优异的阻垢分散性能和良好的可生物降解性、无毒、不破坏生态环境性质,是公认的绿色阻垢剂和水处理剂的更新换代产品。从20世纪90年代开始,世界上许多化学公司,尤其在美国、德国和日本每年都有大量有关PASP合成及应用方面的专利报道。关于合成了聚天冬氨酸及其钠盐和酯的方法,大致可分为两种:一种是NCA(N-carboxyanhydride)法,此法先将天冬氨酸与苯甲醇反应形成苄酯,保护一个羧基,再与光气反应制得N羧酸酐NCA,引发NCA自聚、去保护就得到PASP;另一种是由天冬氨酸、马来酸氨盐热缩聚或由马来酸酐与氨在一定条件下反应,形成中间体聚丁二酰亚胺(PSI),在碱性条件下水解中间体生成PASP,该法获得的聚合物相对分子质量较低

[62-65]。国内对 PASP 的合成、结构和性能等方面也做了一定的研究工作,并且进入工业化试生产阶段。如徐耀军^[66]等以 L-天冬氨酸为原料,采用固相热缩聚制得了聚天冬氨酸,并对其阻垢分散性能和缓蚀性能进行了研究。结果表明,聚天冬氨酸具有良好的阻垢分散性能,同时在较高硬度或碱度的水质中仍有较好的阻垢效果;另外,碳钢在含聚天冬氨酸的模拟冷却水中的极化曲线结果表明,加入聚天冬氨酸后,碳钢的自腐蚀电位正移,阳极极化曲线的斜率明显增大,表明它是一种阳极型缓蚀剂。王吉龙等^[67]以三氯化磷、甲醛、聚琥珀酰亚胺为原料合成了一种含磷酰基的聚天冬氨酸,并研究了其阻垢性能。试验结果表明,含磷酰基聚天冬氨酸的阻碳酸钙垢性能与 2-磷酸丁烷-1,2,4-三羧酸、羟基磷酰基乙酸的性能相比相似,但阻磷酸钙以及稳定锌盐的性能更为优越。与 2-磷酸丁烷-1,2,4-三羧酸、羟基磷酰基乙酸等药剂复配得到的低磷药剂性能达到常用有机磷药剂的水平。张冰如等^[68]以 L-天冬氨酸为原料,合成了聚天冬氨酸(PASP),并通过碳酸钙、硫酸钙、硫酸钡、硫酸锶的静态阻垢实验,对 PASP 的阻垢性能进行了评价,结果表明,合成的 PASP 是一种对碳酸钙、硫酸钙、硫酸钡、硫酸锶垢有极其优良阻垢性能,是一种多功能的阻垢剂。安钢等^[69]通过对聚天冬氨酸的阻垢机理研究表明,由于聚天冬氨酸的分子结构中同时具有酰胺键和羧基键,所以集中性型和阴离子型阻垢剂于一身,可通过凝聚分散、品格畸变、及络合增溶等三种方式发挥阻垢作用。

聚环氧琥珀酸(PESA)是上世纪 80 年代末和 90 年代初,美国 Prector & Gamble Company 公司和 Betz 公司着手开发^[70-72]的无磷无氮的绿色缓蚀阻垢剂,其后日本及其他国家也相继对 PESA 及其衍生物进行了研究。其分子中含有羧基和醚基两种官能团,比羟基亚乙基二磷酸、水解聚马来酸酐具有更好的阻垢性能,可以与无机磷酸盐、有机磷酸盐、聚丙烯酸类、聚马来酸类等多种阻垢剂复配使用均具有较好的协同效应,形成低磷或无磷的性能优异的阻垢剂,兼有缓蚀和阻垢双重功能,具有生物降解性好,且 PESA 与氯的相容性好,阻垢性能不受氯浓度的影响,应用范围广。PESA 作为阻垢分散剂适用于高碱度、高硬度、高温条件下的冷却水处理。文献报道的聚环氧琥珀酸的合成方法主要有以下两种:一步合成法^[73]和多步合成法^[74]。Betz 实验室的 Brown J W 等^[75-77]进行了 PESA 的静态阻碳酸钙、磷酸钙、硫酸钡、硫酸钙实验,研究了铁离子对 PESA 阻垢效果影响和膦羧酸和 PESA 的协同效应,

结果表明 PESA 具有优异的阻碳酸钙、硫酸钡、硫酸钙垢性能, 较差的阻磷酸钙性能, 铁离子对 PESA 阻垢性能影响较小, 膦羧酸和 PESA 具有良好协同效应。国内南京理工大学的吕志芳等^[78]采用鼓泡法评价了 PESA 对碳酸钙性能和缓蚀性能, 结果表明 PESA 具有优异的阻碳酸钙垢性能和一定的缓蚀性能, 且缓蚀性能随药剂的用量增加而增强。张冰如等^[79]考察了 PESA 的静态阻硫酸钙、氟化钙、硫酸锶性能, 结果表明 PESA 对硫酸锶有明显的阻垢效果, 对氟化钙有较好的阻垢效果, 对硫酸钙具有优异的阻垢效果。魏刚等^[80]还进行了 PESA 可生物降解性的研究, 从结构式看, PESA 分子中无磷无氮, 不会引起水体的富营养化, 这对环境保护是有利的。实验表明: PESA 的可生物降解性非常好, 降解前 PESA 需要短期的驯化时间, 随后生物降解过程进行得很迅速, 并且 CO_2 产生量与时间基本上呈直线性变化, 具有良好的生物降解性, 这可能是归功于向聚羧酸分子主链中插入氧的降解作用。

1.5 本论文构思及研究内容

1.5.1 论文构思

随着水资源的日益紧张, 工业节水问题已提升到一个新的高度, 冷却水系统中的水垢的形成主要是由于碳酸钙、硫酸钙、磷酸钙等难溶盐的沉积所引起, 添加阻垢剂的方法已经被实践证明是一种高效的阻垢方法。由现状可以看出, 尽管人们已经对结垢及阻垢的问题进行了大量的研究, 并取得了一定的研究成果, 但是因为结垢及阻垢是一个复杂的过程, 在许多方面仍存在着分歧, 还需要进一步的研究。在聚醚型共聚物的研究方面, 基本上未见文献报道, 其有限的信息多来自专利以及综述性文章, 而且所采用的醚基单体大多为分子量较低的烯丙基醚类, 其着眼点在于利用醚基提高阻垢分散剂的亲水性、离子化合物的稳定性、缓蚀、抗沉积等比较实用的性能, 对醚基本身在阻垢分散方面的作用及作用原理却很少涉及; 在制备方面, 大多数研究者使用了毒性较大有机溶剂, 后处理工序较为烦琐。在参考和调研了大量文献的基础上, 本文拟采用分子量较高的具有较高聚合活性的聚乙二醇单甲醚丙烯酸酯 (MPEGAA) 为共聚单体之一, 着重利用醚基单体的长链侧基所具有的强烈的分散和絮凝作用, 研究其聚合条件, 研究其在阻垢过程中所起到的特殊作用, 研究其阻垢性能和阻垢机理, 并以期用于较高浓缩倍数、

高 pH 值、高温的循环水体系，这对丰富和发展阻垢剂及阻垢理论具有十分重要的意义。

1.5.2 主要研究内容

本文采用在水介质中氧化还原引发的自由基水溶液共聚合方法，选用丙烯酸 (AA) 和聚乙二醇单甲醚丙烯酸酯 (MPEGAA) 为共聚单体，制备侧链含有醚基的 P (AA/MPEGAA)，并对所制备的共聚物性能及性能影响因素作出系统的研究，为研制新型的高效的环保的阻垢分散剂奠定基础。

(1) 共聚物的合成及共聚物结构表征：以丙烯酸 (AA) 和聚乙二醇单甲醚丙烯酸酯 (MPEGAA) 为原料，采用在水介质中氧化还原引发的自由基水溶液共聚方法合成共聚物 P (AA/MPEGAA)。考察单体原料配比、氧化剂用量、链转移剂用量、反应温度及反应时间对共聚物的性能的影响，确定最佳合成工艺。采用红外光谱对共聚物特征基团进行表征。

(2) 共聚物性能研究：研究共聚物浓度、钙离子浓度、阻垢温度、pH 值及阻垢时间对阻碳酸钙、磷酸钙、硫酸钙垢率的影响；考察共聚物耐温性、分散氧化铁、缓蚀性能及对体系浊度的影响。

(3) 阻垢性能的比较研究：研究 PAA、P(AA/AMPS) 和不同侧链聚合度的 P (AA/MPEGAA) 阻垢率的异同，并对碳酸钙垢、磷酸钙垢和硫酸钙垢的阻垢机理作出定性判断。

(4) 碳酸钙垢行貌的研究：制备不加和添加共聚物阻垢剂的碳酸钙垢，以扫描电镜观察三种碳酸钙垢的形貌；X 衍射研究两种碳酸钙垢晶型的变化。

第二章 实验部分

2.1 主要原料

实验所用主要原料见 Table 2.1。

Table 2.1 Main materials

原料名称	纯度	厂家
丙烯酸	分析纯	成都市科龙化工试剂厂
聚乙二醇单甲醚酯		Sartomer Company
过硫酸铵	分析纯	成都市科龙化工试剂厂
次亚磷酸钠	分析纯	天津市无达净化材料精细化工厂
氯化钙	分析纯	成都市科龙化工试剂厂
碳酸氢钠	化学纯	重庆北碚化学试剂厂
乙二胺四乙酸二钠	分析纯	中国化学试剂一厂
钙—羧酸指示剂		成都市科龙化工试剂厂
氢氧化钾	分析纯	成都市科龙化工试剂厂
磷酸二氢钾	分析纯	成都市科龙化工试剂厂
四硼酸钠	分析纯	成都市科龙化工试剂厂
硫酸钠	分析纯	成都市科龙化工试剂厂
硫酸亚铁	分析纯	重庆北碚化学试剂厂
硫酸肼	分析纯	成都市科龙化工试剂厂
六次甲基四胺	分析纯	成都市科龙化工试剂厂
钼酸铵	分析纯	成都市科龙化工试剂厂
甲酸	分析纯	成都市科龙化工试剂厂
2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸		日本株式会社

2.2 共聚物的合成

采用自由基水溶液聚合方法制备共聚物阻垢分散剂，步骤如下：在装有机械搅拌，恒压漏斗的三口瓶中，按一定配比加入链转移剂和蒸馏水，在一

定温度和搅拌条件下,分别同时滴加引发剂水溶液和单体溶液进行共聚反应,控制单体和引发剂的滴加时间在一个小时内完成。保温一段时间,冷却出料,即得产物。

2.3 分析测试

2.3.1 红外光谱分析

将精制的共聚物用溴化钾压片制样,用美国 NICOLET—560 型傅立叶变换红外光谱仪分析共聚物的结构。

2.3.2 热重法 (Tg) 测试

采用日本精工 EXSTAR6000 考察了共聚物的耐温性能。

2.3.3 共聚物阻垢性能测定

2.3.3.1 共聚物阻碳酸钙垢性能测定

碳酸钙静态阻垢实验条件^[81]: $\text{Ca}^{2+}=625\text{mg/L}$, $\text{HCO}_3^- = 600\text{mg/L}$ (均以碳酸钙计), 80°C 下恒温 10h, 冷却过滤, 移取 25.00mL 滤液置于 250mL 锥形瓶中, 加水至约 80mL, 加 5mL 氢氧化钾溶液和约 0.1g 钙-羧酸指示剂, 用乙二胺四乙酸标准溶液滴定, 溶液由紫色变为亮蓝色即为滴定终点。

阻垢率按照下式计算:

$$\eta = \frac{V_2 - V_1}{V_0 - V_1} \times 100\%$$

式中 η : 阻垢率, %;

V_0 : 不加阻垢剂、不加热滴定总钙消耗 EDTA 标准溶液的体积, mL;

V_1 : 不加阻垢剂但恒温 10h 后滴定溶液中钙消耗 EDTA 的体积, mL;

V_2 : 加阻垢剂并恒温 10h 后滴定溶液中钙消耗 EDTA 的体积, mL。

2.3.3.2 共聚物阻磷酸钙垢性能测定

按中华人民共和国行业标准 (ZB547-553) 测定磷酸钙的静态阻垢率^[82, 83]。磷酸钙静态阻垢实验条件为: $\text{Ca}^{2+}=250\text{mg/L}$ (以碳酸钙计), $\text{PO}_4^{3-}=5\text{mg/L}$, 80°C 下恒温 10h, 冷却过滤, 取 20mL 试样于 50mL 容量瓶中, 加入 2.0mL 钼酸铵溶液, 3.0mL 抗坏血酸溶液, 稀释至刻度, 摇匀, 室温下放置 10min, 用

分光光度计在 710nm 处测吸光度。

阻垢率按照下式计算：
$$\delta = \frac{T_2 - T_1}{T_0 - T_1} \times 100\%$$

式中 δ : 阻垢率, %:

T_0 : 不加阻垢剂、不加热溶液上层清液吸光度;

T_1 : 不加阻垢剂但恒温 10h 后溶液上层清液吸光度;

T_2 : 加阻垢剂并恒温 10h 后溶液上层清液吸光度。

2.3.3.3 共聚物阻硫酸钙垢性能测定

硫酸钙静态阻垢实验条件^[84]: $Ca^{2+}=6800\text{mg/L}$ (以硫酸钙计), $SO_4^{2-}=7100\text{mg/L}$ (以硫酸钠计), pH7, 70℃下恒温 6h, 阻垢率的测定同碳酸钙阻垢率测定。

2.3.4 共聚物分散性能测定

分散氧化铁性能实验条件^[85]: 配制 $Ca^{2+}=150\text{mg/L}$ (以碳酸钙计), 一定量阻垢分散剂及 10mg/L (用 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 配制) Fe^{2+} 的水溶液, 用四硼酸钠调节 pH 值为 9.0, 然后放在 50℃ 的水浴锅中 5h, 取上层清液, 用分光光度计于 420nm 处测定透光率。

2.3.5 共聚物缓蚀性能测定

缓蚀性能实验的测定条件^[86]: 碳钢材质经过打磨、除油等表面处理后, 挂于 $Ca^{2+}=40\text{mg/L}$, pH7, 40℃ 的恒温水中 48h, 取出试片, 小心冲洗、干燥、称重, 计算腐蚀失重和缓蚀效率。

计算材料的平均腐蚀速度: $V=(M_0-M_1)/(S \times t)$

式中: V 为金属腐蚀速度, $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$;

M_0, M_1 为试片腐蚀前后的质量, g ;

S 为试样的表面积, m^2 ;

t 为腐蚀实验操作时间, h 。

缓蚀率的计算按下式: $\delta=(V_0-V_1)/V_0 \times 100\%$

其中: V_0 为未加缓蚀剂的材质平均腐蚀速度;

V_1 为加入缓蚀剂后材质平均腐蚀速度。

2.3.6 浊度测定

按生活饮用水标准检验方法吸取 5.0ml 硫酸肼溶液 (1g/mL) 与 5.0mL 六次甲基四胺溶液 (10g/mL) 于 100mL 容量瓶中, 混匀。25±3℃下静置反应 24h。冷却后用水稀释至刻标线, 混匀, 得到浊度为 400 度的标准溶液。吸取次标准溶液 0, 0.50, 1.25, 2.50, 5.00, 10.00 及 12.50mL, 放置于 50mL 的容量瓶中, 加水至标线, 摇匀后, 得到浊度为 0.4, 10, 20, 40, 80 及 100 度的标准系列。于 680nm 波长, 3cm 比色皿测定吸光度, 绘制标准曲线见 Fig.2.1。吸取一定量的摇匀水样, 按绘制标准曲线的步骤测定吸光度, 由标准曲线上查得水样浊度^[87]。

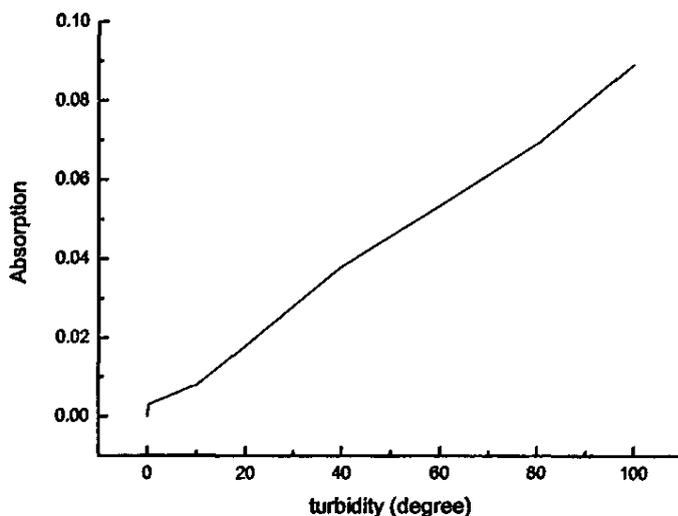


Fig.2.1 The standard curve of turbidity and absorption

2.3.7 扫描电镜分析 (SEM)

将制备的添加阻垢剂和不添加阻垢剂的碳酸钙垢样用日本 JSM-5900 型扫描电子显微镜观察碳酸钙垢的形貌。

2.3.8 X 衍射分析

将制备的添加阻垢剂和不添加阻垢剂的碳酸钙垢样用荷兰飞利浦公司 XpertMPD 型 X 射线衍射仪观察碳酸钙垢的晶型的变化。

第三章 共聚物的制备及结构表征

通过自由基水溶液聚合法,采用氧化还原引发体系过硫酸铵-次亚磷酸钠为引发剂,将聚乙二醇单甲醚丙烯酸酯(MPEGAA)与丙烯酸(AA)共聚,制备出了具有阻垢分散功能的二元水溶性共聚物P(AA/MPEGAA),为了方便比较同时合成了丙烯酸与2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS)的二元共聚物P(AA/AMPS)。T-400代表P(AA/MPEGAA(400))。

3.1 聚合工艺对共聚物性能的影响

3.1.1 P(AA/AMPS)与T-400的合成

3.1.1.1 单体配比影响

在引发剂和链转移剂用量、聚合温度、反应时间及总浓度不变的情况下,分别改变AA/AMPS、AA/MPEG(400)AA的相对含量,合成系列共聚物并考察了共聚物阻碳酸钙垢、阻磷酸钙垢性能,得到不同单体配比与阻碳酸钙、阻磷酸钙垢率关系图见Fig.3.1(a)、Fig.3.1(b)。

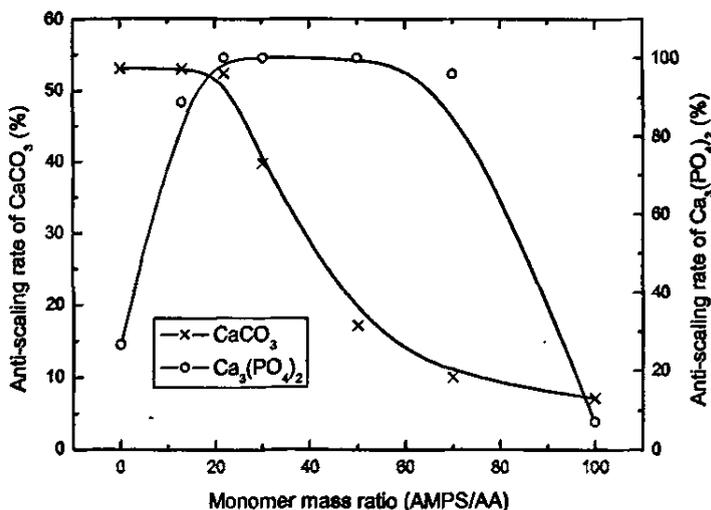


Fig. 3.1(a) Effect of P(AA/AMPS) monomer mass ratio on the scale inhibition rate

由 Fig.3.1(a)可知, AMPS 单体含量在 25%之前, 阻碳酸钙垢率几乎保持不变, 当其含量超过 25%时, 阻碳酸钙垢率呈直线下降的趋势, AMPS 含量超过 70%后, 该共聚物基本上已经失去阻碳酸钙垢的能力。由此可见, AMPS 单体含量愈高, 其阻碳酸钙垢的能力愈差。对阻磷酸钙垢, AMPS 的含量到达 20%之前, 阻磷酸钙阻垢率急剧上升至 100%, 并在较宽的 AMPS 含量范围内 (20%~70%) 保持 100%的阻垢率, 但当 AMPS 含量超过 75%后, 阻磷酸钙垢率又陡然下降。综合考虑阻碳酸钙垢和阻磷酸钙垢的性能后, 确定单体的配比为 AA/AMPS 等于 4/1。由 Fig 3.1(b)可知, 阻碳酸钙垢率随着 MPEG(400)AA 含量的增加开始增加而后又降低。MPEG(400)AA 含量为 10% 时, 阻碳酸钙垢率达到最大。而阻磷酸钙垢率随着 MPEG(400)AA 含量的增加几乎保持不变。由此确定 AA/MPEG(400)AA 配比为 9/1。

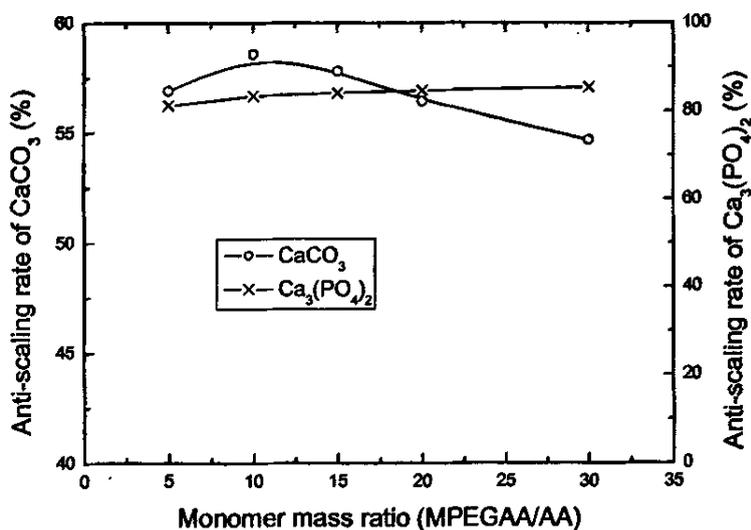


Fig 3.1(b) Effect of T-400 monomer mass ratio on the scale inhibition rate

3.1.1.2 引发剂用量的影响

在单体配比、反应温度、链转移剂用量、反应时间及总浓度不变的情况下, 改变引发剂用量, 合成一系列聚合物, 测得不同引发剂用量与阻碳酸钙、磷酸钙垢率的关系图见 Fig3.2(a)、Fig3.2(b)。

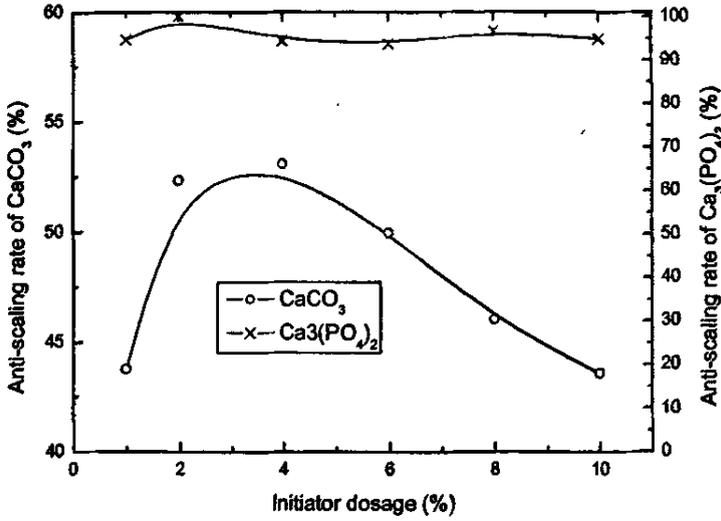


Fig. 3.2(a) Effect of P(AA/AMPS) initiator dosage on the scale inhibition rate

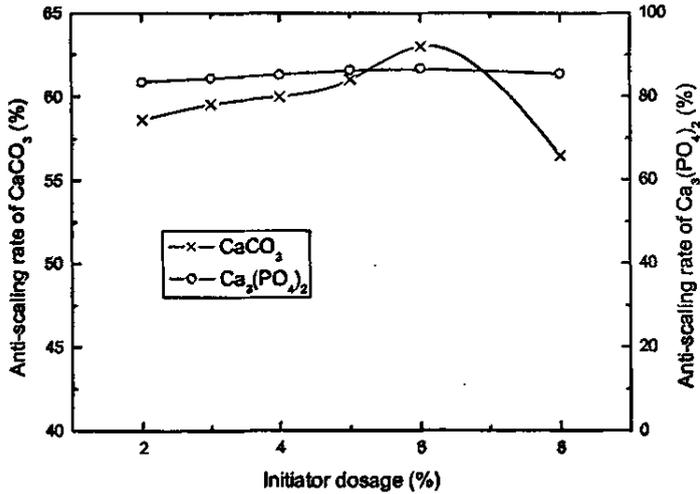


Fig. 3.2(b) Effect of T-400 initiator dosage on the scale inhibition rate

由 Fig.3.2(a)可知, 随着引发剂用量的增加, 碳酸钙阻垢率先增加然后降低, 引发剂用量为单体总质量的 3%时, 具有最大阻碳酸钙垢率, 而引发剂用量对磷酸钙阻垢率影响不大, 确定引发剂最佳用量为单体总质量的 3%。由 Fig.3.2(b)可知, 随着引发剂用量的增加, 阻碳酸钙垢率开始缓慢增加, 引发

剂用量为单体总量的 6% 时, 阻垢率达到最大, 继续增加引发剂用量, 阻垢率反而降低。阻磷酸钙垢率随着引发剂用量增加而变化不大, 因此确定引发剂用量为单体总量的 6%。从由自由基链式加成聚合反应机理可知, 聚合物平均分子量反比于引发剂浓度的平方根, 由于反应体系的总容量恒定, 作为氧化—还原体系引发剂中的氧化剂过硫酸铵的用量增加, 其浓度必然增大, 则共聚物平均分子量减小。由此看出聚合物分子量对碳酸钙阻垢率有影响, 而对磷酸钙垢影响不大。

3.1.1.3 链转移剂用量的影响

在单体配比、反应温度、引发剂用量、反应时间及总浓度不变的情况下, 改变链转移剂用量, 合成一系列聚合物, 测得不同转移剂用量与阻碳酸钙、磷酸钙垢率的关系图见 Fig.3.3(a)、Fig.3.3(b)。

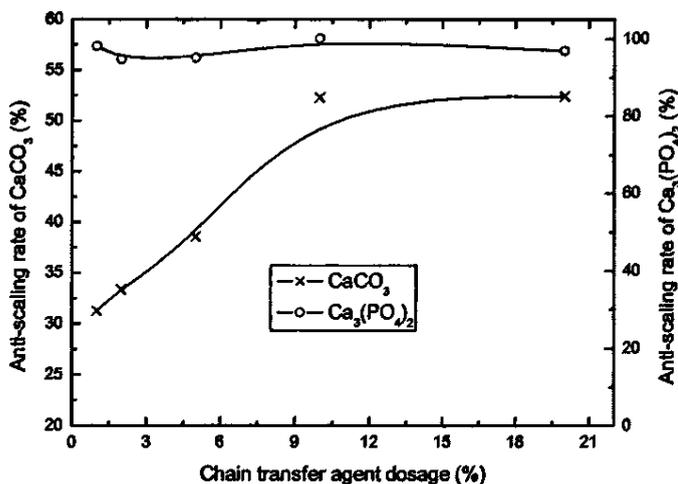


Fig. 3.3(a) Effect of P(AA/AMPS) chain transfer agent dosage on the scale inhibition rate

从 Fig.3.3(a)可以看出随着链转移剂用量的增加, 碳酸钙阻垢率呈上升趋势, 当其量超过单体总质量的 15% 时, 阻垢率增加趋势变平缓。而磷酸钙阻垢率随着链转移剂用量增加变化不大, 由此确定链转移剂的用量为单体总质量的 15%。从 Fig.3.3(b)可知, 碳酸钙垢率随着链转移剂用量增加开始增长较

快, 当其用量超过 5% 后, 阻垢率增加趋势变的缓慢, 用量在 5% 到 10% 之间阻垢率变化不大, 在 10% 达到最大值, 而用量超过 10% 后, 阻垢率又开始降低, 而磷酸钙阻垢率随着链转移剂用量的增加变化不大, 因此确定链转移剂用量为单体总量的 10%。链转移剂用量对阻垢率的影响也是通过影响聚合物的分子量大小来实现的, 用量多, 分子量小; 用量少, 分子量大, 因此要得到阻垢率高的共聚物, 链转移剂加量也要合适。

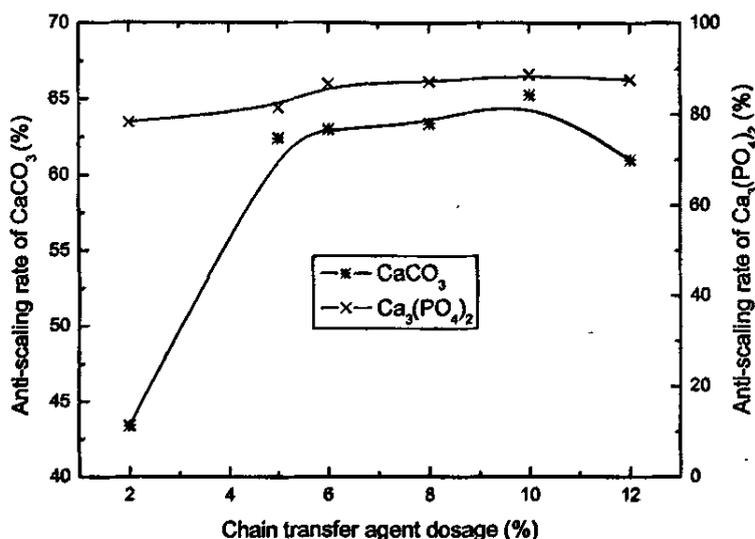


Fig. 3.3 (b) Effect of T-400 chain transfer agent dosage on the scale inhibition rate

3.1.1.4 反应温度的影响

在单体配比、引发剂用量、链转移剂用量、反应时间及总浓度不变的情况下, 改变反应温度, 合成一系列聚合物, 测得不同反应温度与阻碳酸钙、磷酸钙垢率的关系图见 Fig.3.4(a)、Fig.3.4(b)。

由 Fig.3.4(a)可知, 碳酸钙阻垢率随着反应温度的增加, 先增加后降低, 而 Fig.3.4(b)可知, 随着温度的增加, 阻垢率也先增大, 超过 80℃ 后阻垢率增加趋势变缓慢。因为提高反应温度一方面会使引发剂分解速度加快, 生成的初级自由基数目增加, 使反应速度增快, 另一方面温度的升高还会促使链转移反应速率也加快, 使平均分子量下降, 从而使碳酸钙阻垢率先增加后降低。

但二者的阻磷酸钙垢率随着温度的增加变化不大。因此，确定最佳温度为 80℃。

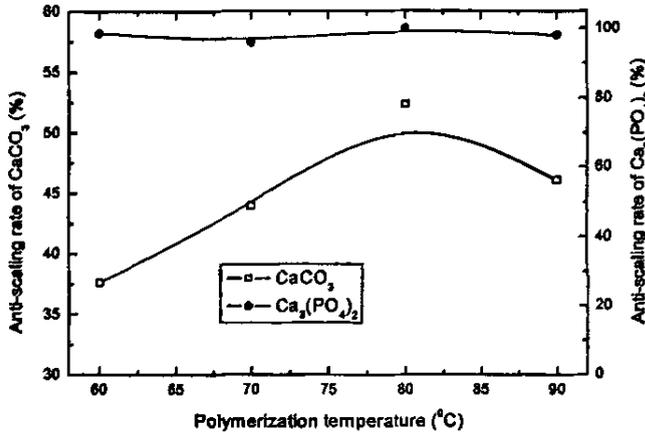


Fig. 3.4(a) Effect of P(AA/AMPS) polymerization temperature on the scale inhibition rate

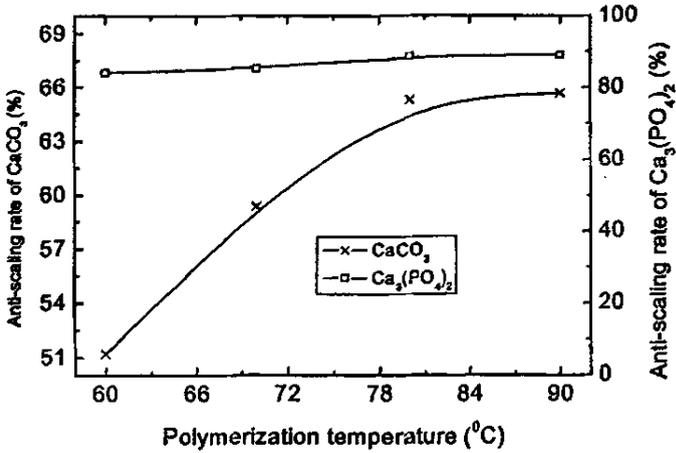


Fig. 3.4(b) Effect of T-400 polymerization temperature on the scale inhibition rate

3.1.1.5 反应时间的影响

在单体配比、反应温度、引发剂用量、转移剂用量及总浓度不变的情况

下，改变反应时间，合成一系列聚合物，测得不同反应时间与阻碳酸钙、磷酸钙垢率的关系图见 Fig.3.5(a)、Fig.3.5(b)。

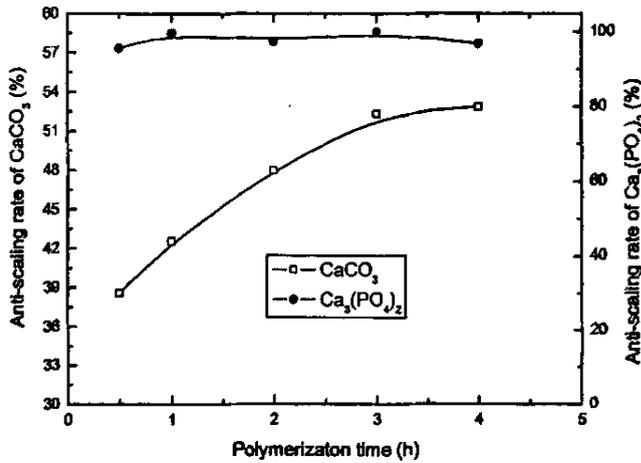


Fig. 3.5 (a) Effect of P(AA/AMPS) polymerization time on the scale inhibition rate

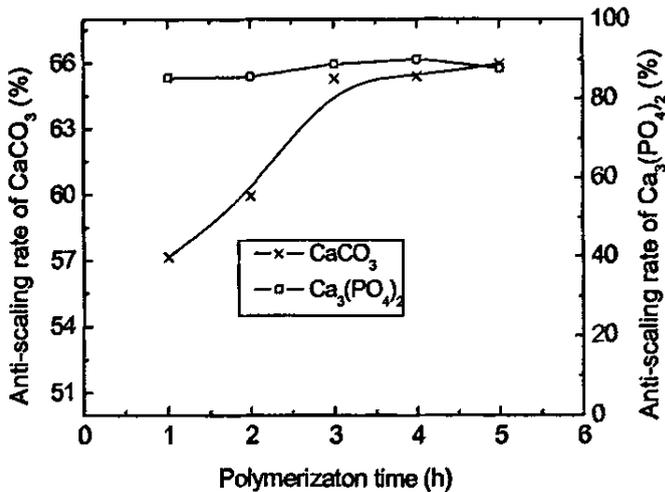


Fig. 3.5 (b) Effect of T-400 polymerization time on the scale inhibition rate

由 Fig.3.5(a)、Fig.3.5(b)看出，碳酸钙阻垢率随反应时间延长而增加，大约在 3 小时后，碳酸钙阻垢率增加趋势变得平缓；而反应时间对磷酸钙阻垢率影响甚小。因此确定最佳反应时间为 3 小时。

由此可见，合成共聚物 P(AA/AMPS)的最佳工艺条件为：单体配比 AA/AMPS 等于 4/1，引发剂用量占单体质量 3%，链转移剂用量占单体质量 15%，聚合温度为 80℃，反应时间为 3 小时；共聚物 T-400 合成的最佳工艺条件为：单体配比 AA/MPEG (400) AA 为 9/1，引发剂用量占单体质量 6%，链转移剂用量占单体质量 10%，聚合温度为 80℃，反应时间为 3 小时。

3.1.2 P (AA/MPEG (1000) AA) 的合成

以 T-1000 代表 P (AA/MPEG (1000) AA)。根据同样的研究方法，确定合成 T-1000 的最佳工艺条件为：单体质量配比 AA/MPEG (1000) AA 为 4/1，引发剂用量占单体质量 6%，链转移剂用量占单体质量 10%，聚合温度为 80℃，反应时间为 3 小时。

3.2 共聚物的特征基团表征

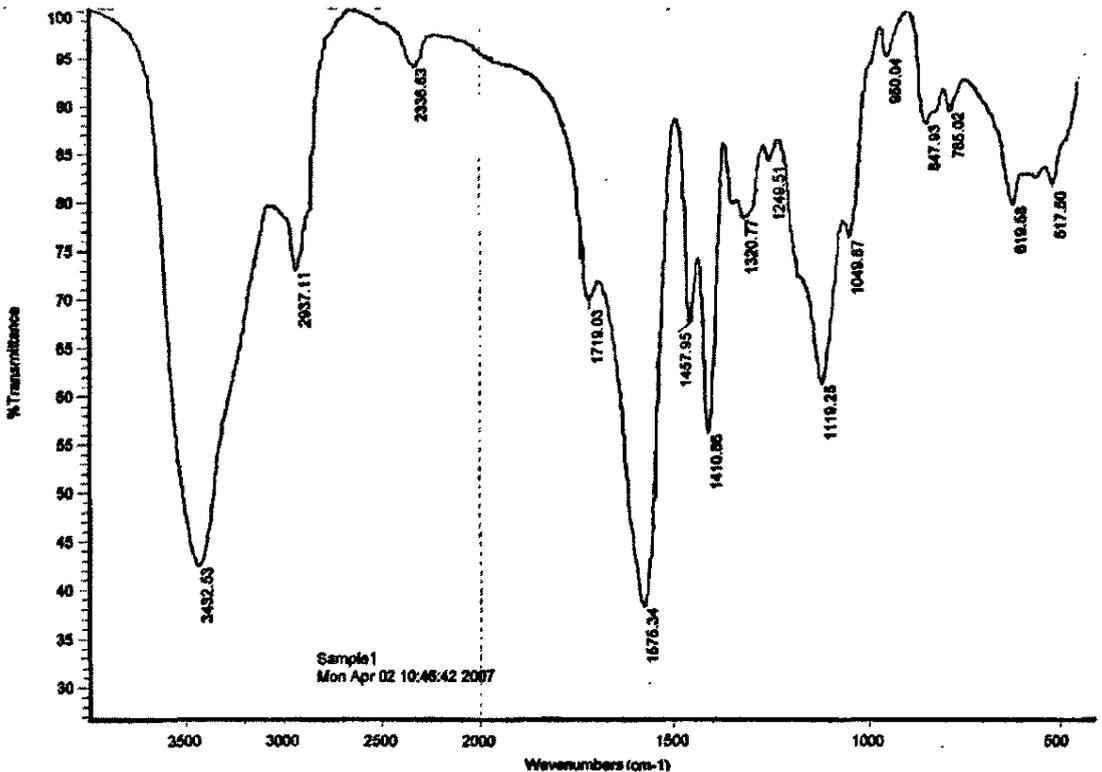


Fig. 3.6 IR Spectrum of P(AA/MPEGAA) Copolymer

从 Fig.3.6 分析可知, 2937.11cm^{-1} (C—H)键伸缩振动, 1457.95cm^{-1} (C—H)键弯曲振动, 2336.63cm^{-1} (P—H) 键振动, 1719.03cm^{-1} 酯基中 (C=O) 键振动, 1575.34cm^{-1} 羧酸根 (C=O) 键振动, 1249.51cm^{-1} 酯基中 (P=O) 键振动, 1119.25cm^{-1} (C—O) 键振动, 1049.87cm^{-1} (P—O) 键振动, 1410.86cm^{-1} (P—C) 键振动。这些特征吸收峰说明该聚合物中含有磷酰基、羧基、醚基特征基团。

3.3 共聚物 Tg 分析

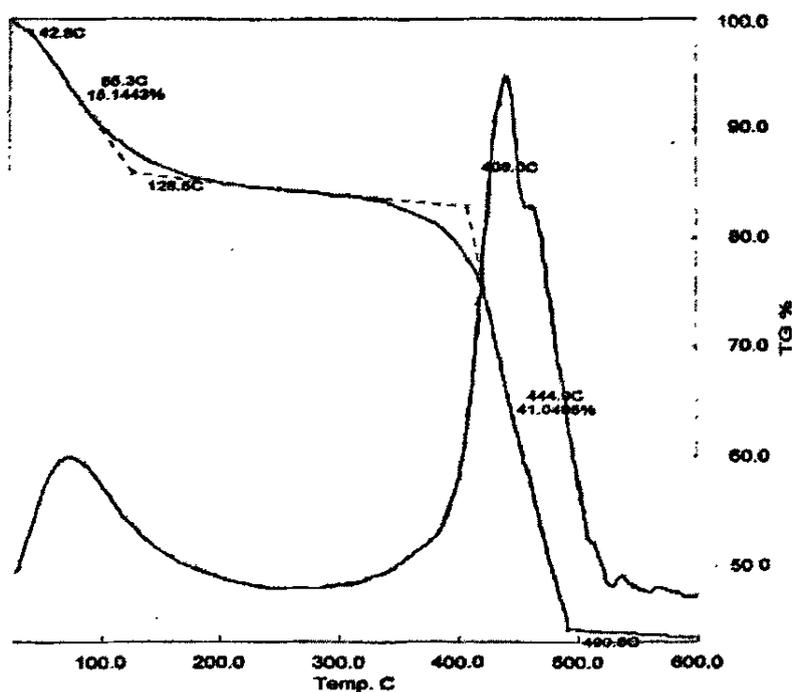


Fig. 3.7 TG thermograph of P(AA/MPEGAA) copolymer

从 Fig.3.7 可知, 共聚物在 128.5C 之前失重为小分子挥发过程, $128.5\text{C} \sim 408\text{C}$ 的过程中质量基本保持不变, 超过 408C 重新失重, 此时为共聚物开始分解过程, 说明聚合物具有较高的耐温性能。

本章小结

- 合成共聚物 P(AA/AMPS)的最佳工艺条件为：单体配比 AA/AMPS 等于 4/1，引发剂用量占单体质量 3%，链转移剂用量占单体质量 15%，聚合温度为 80℃，反应时间为 3 小时。
- 合成共聚物 P(AA/MPEG (400) AA) (T-400) 的最佳工艺条件为：单体配比 AA/MPEG (400) AA 为 9/1，引发剂用量占单体质量 6%，链转移剂用量占单体质量 10%，聚合温度为 80℃，反应时间为 3 小时。
- 合成共聚物 P (AA/MPEG (1000) AA) (T-1000) 的最佳工艺条件为：单体质量配比 AA/MPEG (1000) AA 为 4/1，引发剂用量占单体质量 6%，链转移剂用量占单体质量 10%，聚合温度为 80℃，反应时间为 3 小时。
- 上述方案所合成的聚合物可以获得良好的阻碳酸钙垢和优异的阻磷酸钙垢的性能。聚合物的分子量对阻碳酸钙垢的性能影响较大，对阻磷酸钙垢的性能影响较小，这可能与两种钙垢所对应的不同的阻垢机理有关。
- P(AA/MPEGAA)的红外光谱图证实该共聚物含有目标基团羧基、醚基和磷酸基，Tg 图谱证实共聚物具有较高的耐温性能。

第四章 共聚物阻垢、分散、缓蚀性能的研究

采用静态阻垢法研究了共聚物在不同浓度、钙离子浓度(碳酸氢根浓度)、温度、恒温时间和不同 pH 值下对碳酸钙垢、硫酸钙垢、磷酸钙垢的阻垢性能,比较了两种不同聚合度的聚乙二醇(分子量为 400 和 1000)单甲醚丙烯酸酯共聚物阻垢剂(T-400 和 T-1000)在相同的条件下阻垢性能的差异,测定了添加了 P(AA/MPEGAA)后体系的分散和缓蚀性能及对溶液浊度的影响。

4.1 共聚物阻碳酸钙垢性能的研究

4.1.1 共聚物阻垢剂浓度的影响

$\text{Ca}^{2+}=625\text{mg/L}$, $\text{HCO}_3^-=600\text{mg/L}$ (均以碳酸钙计),阻垢剂浓度与阻碳酸钙垢率之间的关系见 Fig.4.1。

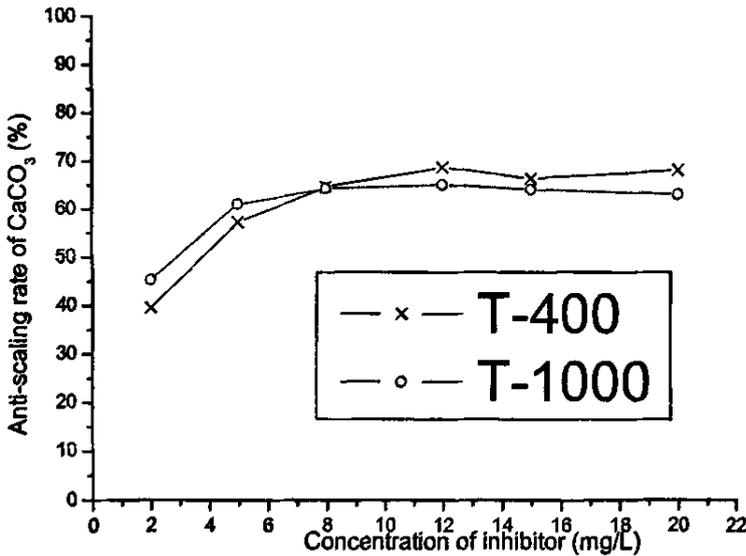


Fig. 4.1 Relationship between concentration of inhibitor and anti-scaling rate of CaCO_3

从 Fig.4.1 可以看出,阻碳酸钙垢率随着阻垢剂的浓度的增加而增大,但增长趋势缓慢。这是因为碳酸钙晶体的活性生长点部位吸附了阻垢剂后,碳

酸钙小晶体就难以继续生长，导致积垢几率降低；随着药剂浓度的增多，阻垢剂的晶格歪曲和分散作用得以加强，阻垢率也随之增大。阻垢剂浓度少于 8mg/L 时，T-1000 的阻垢效果略高于 T-400，超过 8mg/L 时 T-1000 的阻垢效果略低于 T-400。同时 T-1000 与 T-400 都存在溶限效应，当阻垢剂浓度超过 12mg/L 后，阻垢率变化不大。

4.1.2 钙离子浓度的影响

保持 $\text{HCO}_3^- = 600\text{mg/L}$ (以碳酸钙计)，共聚物浓度为 12mg/L，pH=7，80℃ 恒温 10 小时，测定共聚物阻垢剂在钙离子浓度分别 312.5、500、625、750、937.5mg/L (以碳酸钙计) 时水样中阻垢率的变化，结果如 Fig.4.2。

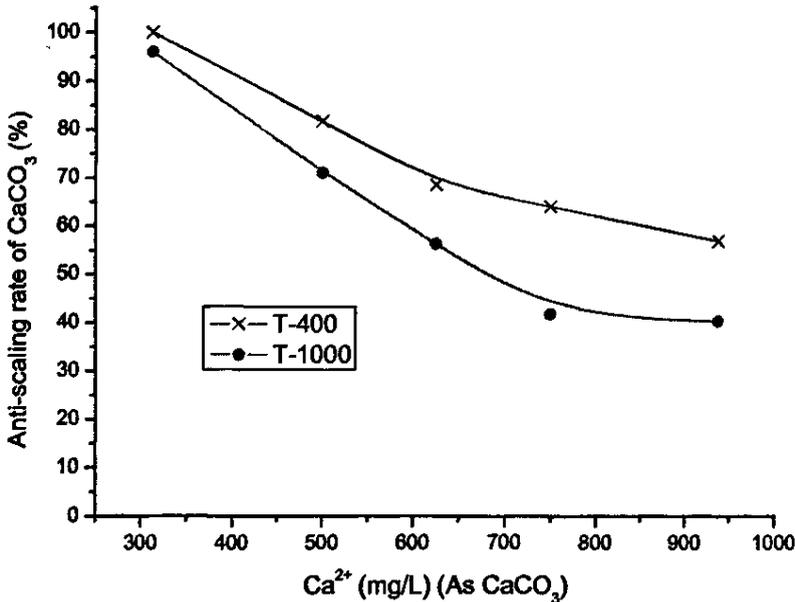


Fig. 4.2 Relationship between concentration of Ca^{2+} and anti-scaling rate of CaCO_3

从 Fig.4.2 可以看出，阻碳酸钙垢率随着钙离子浓度的增加而降低，且降低趋势明显。因为水中钙离子浓度的改变，打破了水溶液中存在的静态平衡，硬度的增大，使过饱和度提高，碳酸钙总量增大，超过了该共聚物抑制成垢的能力，从而降低了共聚物对碳酸钙垢的畸变作用和分散作用使阻垢率下降。但总的来说，该阻垢剂的适应能力还是很强，钙离子浓度为 300mg/L 时，阻

垢率在 95%以上, 500mg/L 时, 阻垢率都超过 70%, 因此可以用于较高浓缩倍数的冷却循环水体系。在相同钙离子浓度下, T-400 的阻垢能力强于 T-1000, 且随着钙离子浓度的变大, 二者之间的阻垢率差也变大。

4.1.3 碳酸氢根浓度的影响

保持 $\text{Ca}^{2+}=625\text{mg/L}$ (以碳酸钙计), 共聚物浓度为 12mg/L , $\text{pH}=7$, 80°C 恒温 10 小时, 测定共聚物阻垢剂在碳酸氢根离子浓度分别 300、480、600、720、900mg/L (以碳酸钙计) 时水样中阻垢率的变化, 结果如 Fig.4.3。

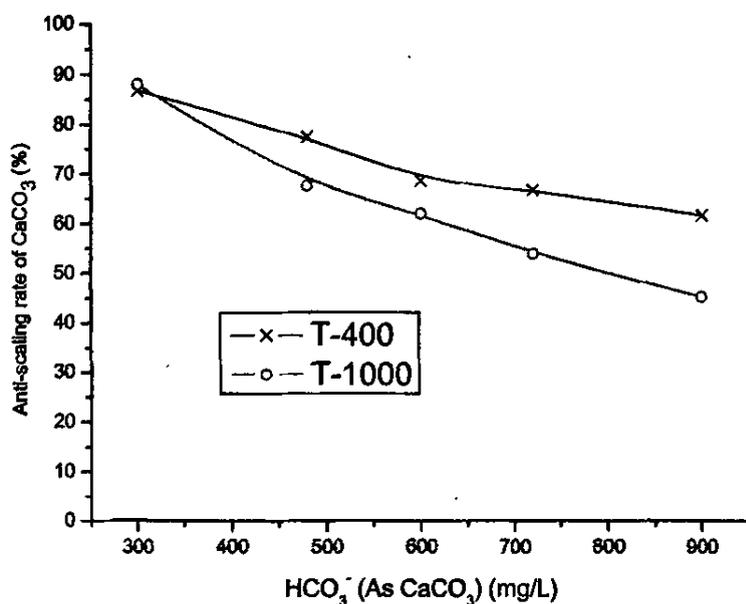


Fig. 4.3 Relationship between concentration of HCO_3^- and anti-scaling rate of CaCO_3

从 Fig.4.3 可以看出, 阻碳酸钙垢率随着碳酸氢根离子浓度的增加而降低, 因为水中碳酸氢根离子浓度的增加, 碱度的增大, 使过饱和度提高, 超过了该共聚物抑制成垢的能力, 从而使阻垢率下降。在相同碳酸氢根离子浓度下, T-400 的阻垢能力强于 T-1000, 且随着碳酸氢根离子浓度的变大, 二者之间的阻垢率差也变大。

4.1.4 pH 的影响

保持 $\text{Ca}^{2+}=625\text{mg/L}$, $\text{HCO}_3^-=600\text{mg/L}$ (均以碳酸钙计), 共聚物浓度为 12mg/L , 80°C 恒温 10 小时, 测定共聚物阻垢剂在不同 pH 值下水样中阻垢率的变化, 结果如 Fig.4.4.

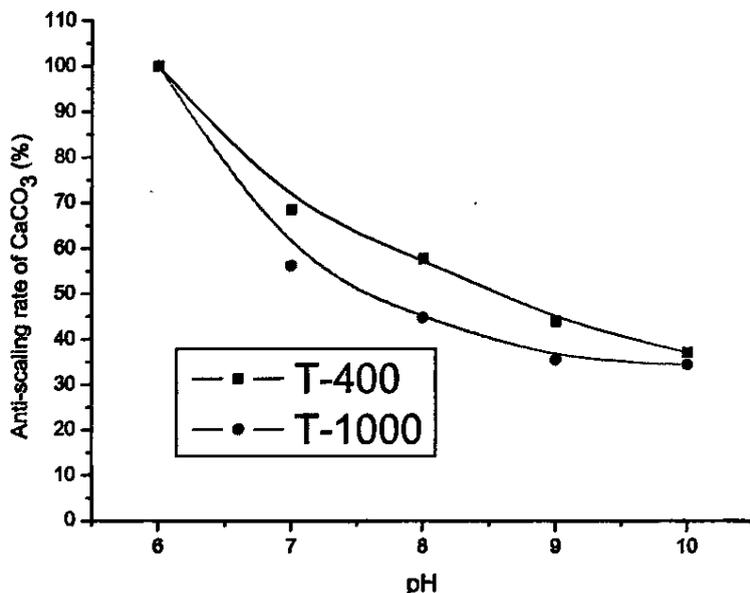


Fig. 4.4 Relationship between pH and anti-scaling rate of CaCO_3

从 Fig.4.4 可以看出, 阻碳酸钙垢率随着溶液的 pH 的增大而降低, 降低幅度明显。在 pH6 时, 阻垢率基本上达到 100%, 而当 pH10 时, 阻垢率降低到 40% 左右。酸性条件下, 水中氢离子的含量较高, 碳酸氢根离子的电离向左移动, 溶液碱度下降, 从而使钙离子能稳定地存在于水中, 因此阻垢率较高; 而在碱性条件下, 水中的氢氧根离子含量较高, 使碳酸氢根的电离右移, 水中碳酸根离子浓度增大, 转化为碳酸钙的比率增大, 提高了成垢量, 从而抑制了共聚物对碳酸钙的阻垢能力, 使阻垢率下降。相同的 pH 值下, T-400 的阻垢率高于 T-1000, pH8 之前, 二者之间阻垢率差随 pH 值的增加而增大, pH 超过 8, 二者之间阻垢率差又随之变小, 到 pH10 时, 阻垢率趋于一致。

4.1.5 温度的影响

保持 $\text{Ca}^{2+}=625\text{mg/L}$, $\text{HCO}_3^-=600\text{mg/L}$ (均以碳酸钙计), 共聚物浓度为 12mg/L , $\text{pH}=7$, 恒温 10 小时, 测定共聚物阻垢剂在不同温度下水样中阻垢率的变化, 结果如 Fig.4.5。

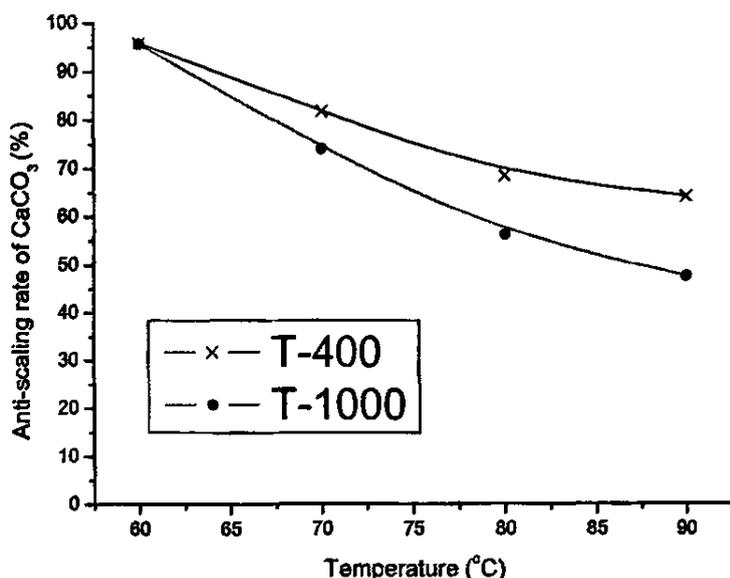


Fig. 4.5 Relationship between temperature and anti-scaling rate of CaCO_3

从 Fig.4.5 可以看出阻碳酸钙垢率随着温度的升高而降低, 下降趋势明显。温度的升高不仅使碳酸钙的溶解度降低, 而且使碳酸根离子和钙离子碰撞成垢的几率增大, 共聚物吸附于碳酸钙晶核表面的能力却下降, 致使碳酸钙生成速度增加。相同温度下, T-1000 的阻垢率低于 T-400, 且随着温度的增加, 二者之间阻垢率之差也变大。

4.1.6 恒温时间的影响

在循环冷却水系统中, 随着运行时间的延长, 水的不断浓缩, 水中成垢离子浓度变的越来越大, 当其含量大于溶解度, 便以垢的形式析出, 导致成垢几率升高。保持 $\text{Ca}^{2+}=625\text{mg/L}$, $\text{HCO}_3^-=600\text{mg/L}$ (均以碳酸钙计), 共聚物浓度为 12mg/L , $\text{pH}7$, 温度为 80°C , 测定共聚物阻垢剂在不同恒温时间下水

样中阻垢率的变化, 结果如 Fig.4.6。

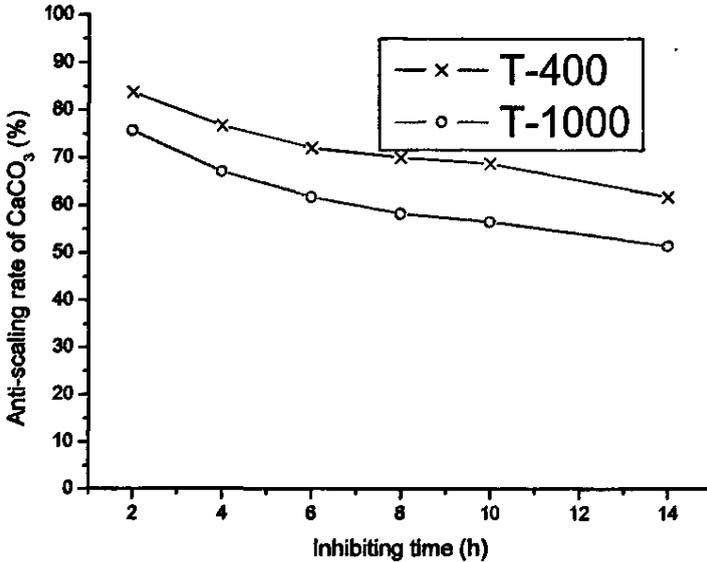


Fig. 4.6 Relationship between inhibiting time and anti-scaling rate of CaCO₃

从 Fig.4.6 可以看出阻垢率随着阻垢时间的延长而降低, 下降趋势较为平缓。阻垢剂分子主要吸附在微晶体的活性表面阻止和延缓晶体的生长, 随着时间的延长阻垢剂因不断被吸附而持续消耗, 导致阻垢率随之下降。相同的阻垢时间, T-400 的阻垢效果超过 T-1000, 二者之间的阻垢率差随阻垢时间的延长而略有变大。

4.1.7 对比实验

Ca²⁺=625mg/L, HCO₃⁻=600mg/L(均以 CaCO₃ 计), 阻垢剂浓度为 12mg/L, 80°C 水浴温度放置 10h, 测定了 T-1000、T-400、聚丙烯酸(PAA)、聚丙烯酸/2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸共聚物 (P(AA/AMPS)) 4 种阻垢剂对碳酸钙垢的阻垢率, 如 Fig.4.7 所示。

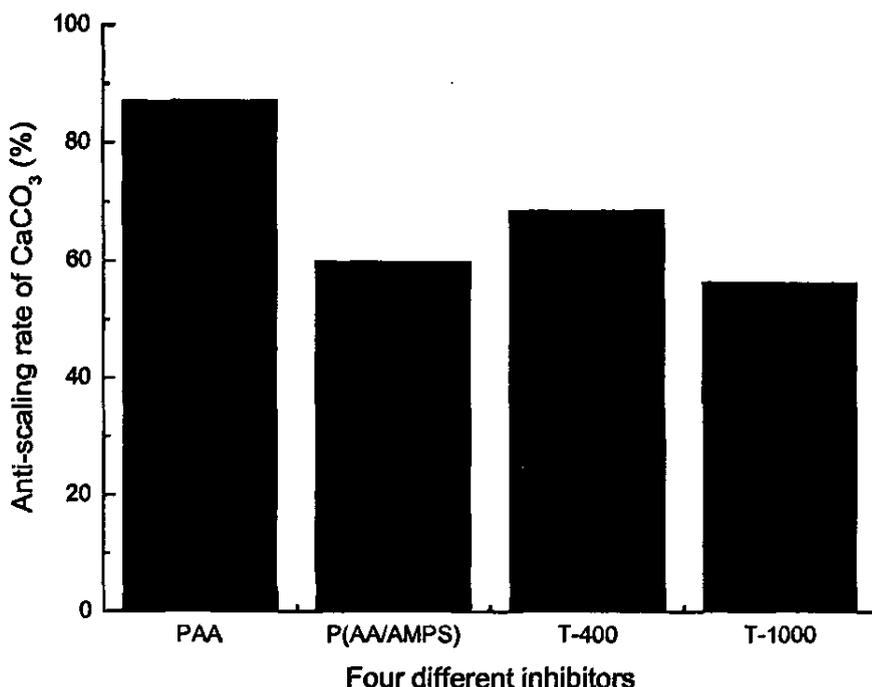


Fig.4.7 Anti-scaling rate of CaCO₃ of four different inhibitors

由 Fig.4.7 可以看出，四种阻垢剂的碳酸钙垢阻垢率的顺序为：PAA > T-400 > P(AA/AMPS) ≥ T-1000，PAA 的阻垢效果最好，T-400 次之。P(AA/AMPS)、T-400、T-1000 三者间的阻垢率相差不大。

从上述各种影响碳酸钙垢变化的因素可以发现，除个别情况外，T-400 阻碳酸钙垢的性能均好于 T-1000，四种阻垢剂的比较也以 PAA 为最佳，这表明在阻碳酸钙垢方面，聚合物中羧基的含量起到了非常关键的作用，也就是说，影响碳酸钙成垢的主要基团应为羧基。当然，醚基在影响碳酸钙垢垢型方面仍然发挥了巨大的作用，这在后面的章节中将予以讨论。

4.2 共聚物阻磷酸钙垢性能的研究

4.2.1 共聚物阻垢剂浓度的影响

Ca²⁺=250mg/L (以 CaCO₃ 计), PO₄³⁻=5mg/L, pH9, 80℃下恒温 10 小时, 共聚物浓度与磷酸钙垢阻垢率的关系见 Fig.4.8。

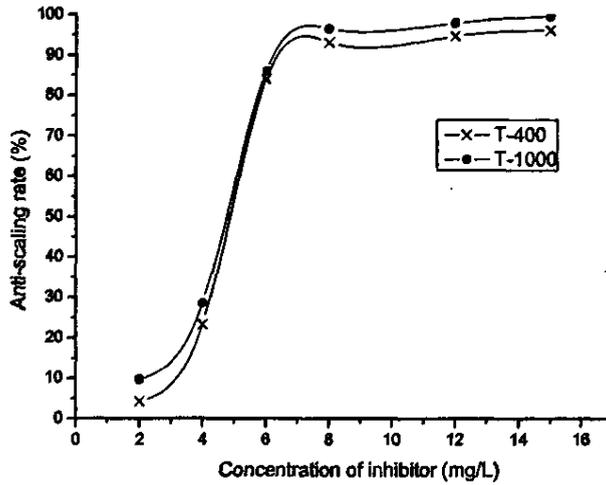


Fig. 4. 8 Relationship between concentration of inhibitor and anti-scaling rate of $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

由 Fig.4.8 可以看出，阻垢率随着阻垢剂浓度的增加而增大。阻垢剂浓度在 4mg/L 之前，阻垢效果不明显；浓度在 4mg/L—8mg/L 之间，阻垢率急剧增大，当浓度达到 8mg/L 时，阻垢率已达到 93% 以上，阻垢效果非常好；此后继续增加阻垢剂浓度，阻垢率上升趋势变缓。T-1000 与 T-400 在相同浓度下阻垢率相差不大，T-1000 略高于 T-400。该类阻垢剂最佳投料量为 8mg/L。

4. 2. 2 钙离子浓度的影响

为了更好地评价 T-1000 与 T-400 的阻磷酸钙垢的效果，研究了 Ca^{2+} 浓度（以 CaCO_3 计）对阻垢效果的影响。Fig.4.9 是在 PO_4^{3-} 含量为 5mg/L，阻垢剂浓度为 8mg/L 时，不同 Ca^{2+} 浓度与阻垢率之间的关系曲线图。

Fig.4.9 显示，阻垢率随着 Ca^{2+} 浓度的增加，T-1000 与 T-400 都表现出先增加后略降的趋势；T-400 的下降趋势比 T-1000 稍大；在相同的 Ca^{2+} 浓度下，T-1000 的阻垢效果高于 T-400。在图上还可以看出，即使 Ca^{2+} 浓度为 500mg/L 时，两种阻垢剂的阻垢率均保持在 90% 以上，表明该类阻垢剂阻磷酸钙时适用于高浓缩倍数的循环水体系。

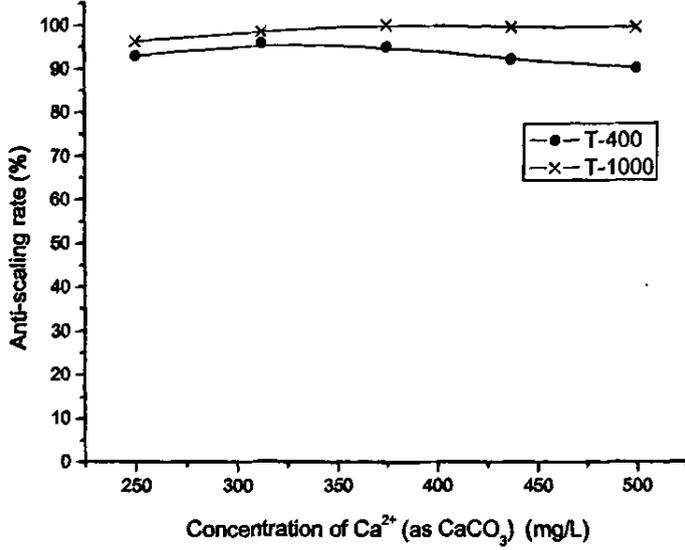


Fig. 4.9 Relationship between concentration of Ca²⁺ and anti-scaling rate of Ca₃(PO₄)₂

4.2.3 温度的影响

Ca²⁺=250mg/L (以 CaCO₃ 计), PO₄³⁻=5mg/L, 阻垢剂浓度为 8mg/L 时, 不同温度下恒温 10h 得到的温度与阻垢率之间的关系曲线图见 Fig.4.10.

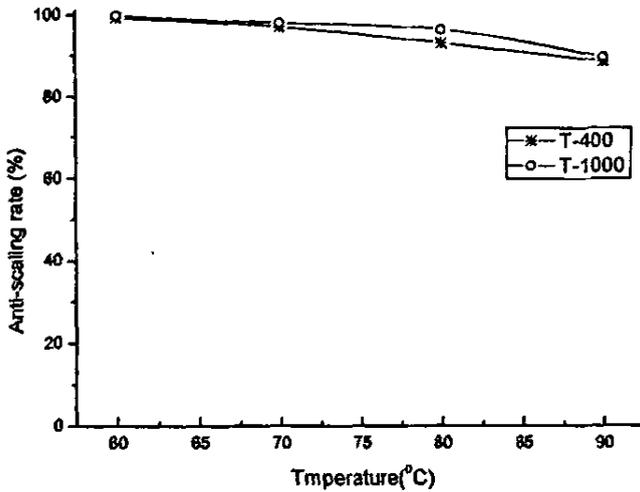


Fig. 4.10 Relationship between temperature and anti-scaling rate of Ca₃(PO₄)₂

Fig.4.10 可以看出，阻垢剂的阻垢率随着温度的升高而下降，但下降幅度都不大。60℃时，两种阻垢剂的阻垢率基本都达到了 100%，温度升至 90℃ 时，阻垢率均在 88%以上，表明该类阻垢剂在高温下也有较好的阻磷酸钙垢的效果。T-1000 在不同温度下其阻垢率都略高于 T-400。

4.2.4 pH 值的影响

$Ca^{2+}=250mg/L$ (以 $CaCO_3$ 计), $PO_4^{3-}=5mg/L$, 阻垢剂浓度为 $8mg/L$, $80^\circ C$ 水浴温度下放置 10h, 不同 pH 值下阻垢率与 pH 的关系见 Fig.4.11。

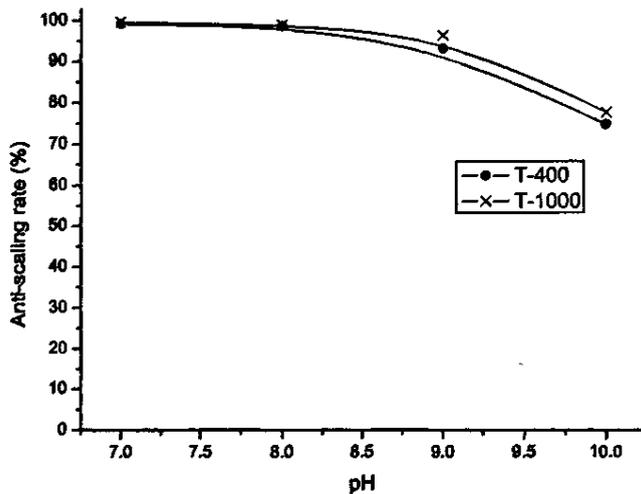


Fig. 4.11 Relationship between pH and anti-scaling rate of $Ca_3(PO_4)_2$

从 Fig.4.11 可以看出，阻垢率随着实验水样的 pH 值的增加而逐步下降，在 pH9 之前，实验水样的 pH 值对于阻垢剂阻止磷酸钙垢的影响较小；pH 值在 9-10 之间，阻垢率的下降较为明显；但是即使在 pH 值为 10 时，阻垢剂的阻垢效果还相对较好，这说明该类阻垢剂对于水样的 pH 值变化不太敏感，适用于 pH 值比较高或者水样的 pH 值变化较为明显的情形。相同 pH 值下，T-1000 的阻垢率略高于 T-400，特别是在 pH8 之后。

4.2.5 恒温时间的影响

$Ca^{2+}=250mg/L$ (以 $CaCO_3$ 计), $PO_4^{3-}=5mg/L$, 阻垢剂浓度为 $8mg/L$, $80^\circ C$ 水浴温度下放置，改变阻垢时间，测得阻垢时间与阻垢率的关系如 Fig.4.12

所示。

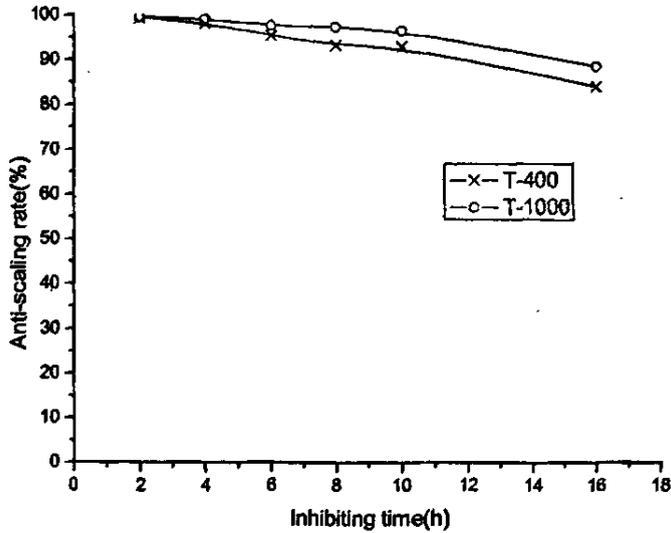


Fig. 4.12 Relationship between inhibiting time and anti-scaling rate of $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

Fig.4.12 中看出阻垢率随阻垢时间的延长缓慢降低。阻垢时间在 10 个小时之前，阻垢率的下降较为较慢，超过 10 个小时后阻垢率下降的速度略有增加。但是，即使在阻垢时间为 16 个小时，该类阻垢剂对磷酸钙垢的阻垢率也在 80% 以上，因此，该类阻垢剂可用于长时间的阻磷酸钙垢。同样地，T-1000 在相同阻垢时间的阻垢率略高于 T-400，且在阻垢时间超过 6 个小时后阻垢率之间的差距逐渐变大。

4.2.6 对比实验

$\text{Ca}^{2+}=250\text{mg/L}$ (以 CaCO_3 计), $\text{PO}_4^{3-}=5\text{mg/L}$, 阻垢剂浓度为 8mg/L , $\text{pH}9$, 80°C 水浴温度放置 10h, 测定了 T-1000、T-400、聚丙烯酸(PAA)、聚丙烯酸/2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸共聚物 (P(AA/AMPS)) 4 种阻垢剂对磷酸钙垢的阻垢率, 如 Fig.4.13 所示。

由 Fig.4.13 可以看出, 四种阻垢剂的磷酸钙垢阻垢率的顺序为: $\text{P(AA/AMPS)} \geq \text{T-1000} \geq \text{T-400} \gg \text{PAA}$ 。PAA 的阻垢效果最差, P(AA/AMPS)、T-1000、T-400 的阻垢效果较好, 且三者之间的阻垢率相差不大。

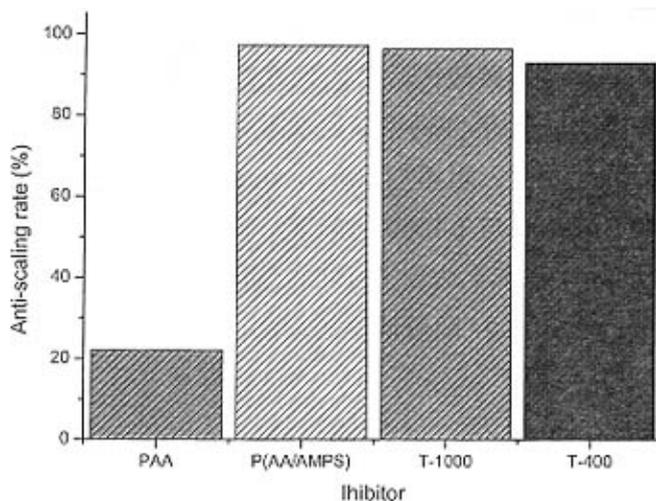


Fig. 4.13 Anti-scaling rate of $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ of four different inhibitors

聚合物对磷酸钙垢的阻垢性能的影响因素表明，与阻碳酸钙垢相反，聚合物中所含的羧基已不再成为主要影响因素，聚合物中拥有较长侧链的T-1000阻磷酸钙垢的性能好于T-400，与P(AA/AMPS)中大量的磺酸基的作用类似，T-1000的分散性能略好于T-400，这表明阻垢剂阻磷酸钙垢的主要机理应为分散作用机理。

4.3 共聚物阻硫酸钙垢性能的研究

4.3.1 共聚物阻垢剂浓度的影响

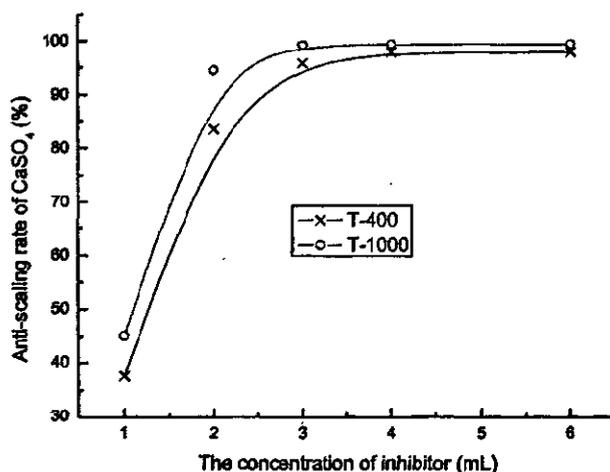


Fig. 4.14 Relationship between concentration of inhibitor and anti-scaling rate of CaSO_4

$Ca^{2+}=6800\text{mg/L}$ (以硫酸钙计), $SO_4^{2-}=7100\text{mg/L}$ (以硫酸钠计), 70°C 下恒温 6 小时, 阻垢剂浓度与阻碳酸钙垢率之间的关系 Fig.4.14。

由 Fig.4.14 可以看出, 阻硫酸钙垢率随着阻垢剂浓度的增加开始迅速增加然后趋缓慢, 最后趋于不变。阻垢剂浓度为 2mg/L 时, 阻硫酸钙垢率就达到 80% 以上, 继续增加 T-400 与 T-1000 的浓度, 阻垢率也增加, 当阻垢剂浓度超过 4mg/L 时, 阻垢率基本上达到了 100%。同时当阻垢剂浓度相同时, T-1000 的阻垢效果略高于 T-400, 随着浓度的增加, 二者之间的差距变的越来越小。

4.3.2 钙离子浓度的影响

保持 $SO_4^{2-}=7100\text{mg/L}$ (以硫酸钠计), 共聚物浓度为 4mg/L , $\text{pH}=7$, 70°C 恒温 16 小时, 测定共聚物阻垢剂在不同钙离子浓度时水样中阻垢率的变化, 结果如 Fig.4.15。

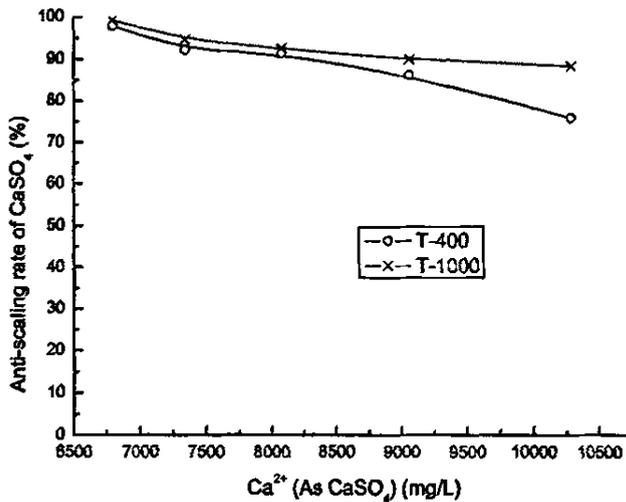


Fig. 4.15 Relationship between concentration of Ca^{2+} and anti-scaling rate of $CaSO_4$

由 Fig.4.15 可以看出, 阻硫酸钙垢率随着钙离子的浓度增加而下降, T-400 下降的幅度高于 T-1000。钙离子浓度超过 9000mg/L , 二者的阻垢率均保持在 85% 以上。由此可见, T-400 与 T-1000 适合高钙浓度下使用。

4.3.3 温度的影响

保持 $\text{Ca}^{2+}=6800\text{mg/L}$ (以硫酸钙计), $\text{SO}_4^{2-}=7100\text{mg/L}$ (以硫酸钠计), 共聚物浓度为 4mg/L , $\text{pH}=7$, 恒温 6 小时, 测定共聚物阻垢剂在不同温度下水样中阻垢率的变化, 结果如 Fig.4.16。

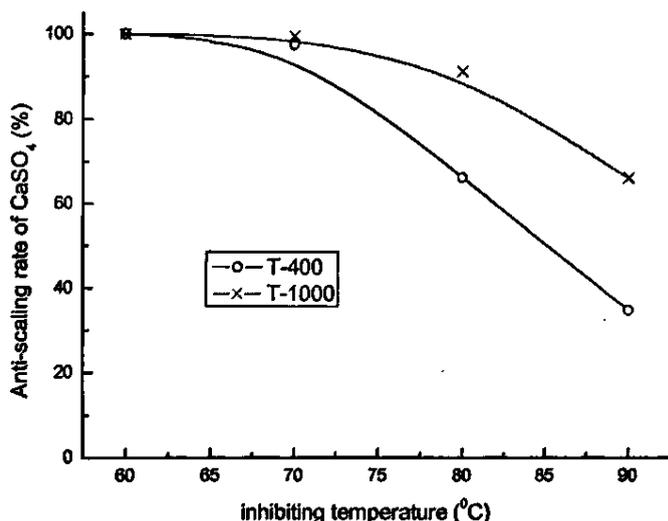


Fig. 4.16 Relationship between inhibiting temperature and anti-scaling rate of CaSO_4

由 Fig.4.16 可知, 阻硫酸钙垢率随着温度的升高而降低, 70°C之前, 阻垢率降低幅度小, T-400 与 T-1000 的阻垢率都保持在 95%以上, 超过 70°C, 阻垢率呈直线下降, 在 90°C时 T-1000 的阻垢率接近 70%, T-400 的阻垢率略超过 30%。由此可见, T-400 阻硫酸钙使用的最佳温度为 70°C, 而 T-1000 可以在 90°C的高温下使用。

4.3.4 pH 值的影响

保持 $\text{Ca}^{2+}=6800\text{mg/L}$ (以硫酸钙计), $\text{SO}_4^{2-}=7100\text{mg/L}$ (以硫酸钠计), 共聚物阻垢剂浓度为 4mg/L , 70°C水浴温度下放置 6 小时, 改变 pH, 测得不同 pH 值与阻垢率的关系如 Fig.4.17 所示。

由 Fig.4.17 可以看出, 阻硫酸钙垢率随着 pH 的增大而降低, 但是降低幅度不大, 当 pH10 时, 阻垢率都还超过 80%, 由此可知, pH 的变化对阻硫

酸钙垢影响较小。另一方面，相同的 pH 下 T-1000 的阻垢效果略高于 T-400，而且阻垢率之间的差距随着 pH 的增大而变大。

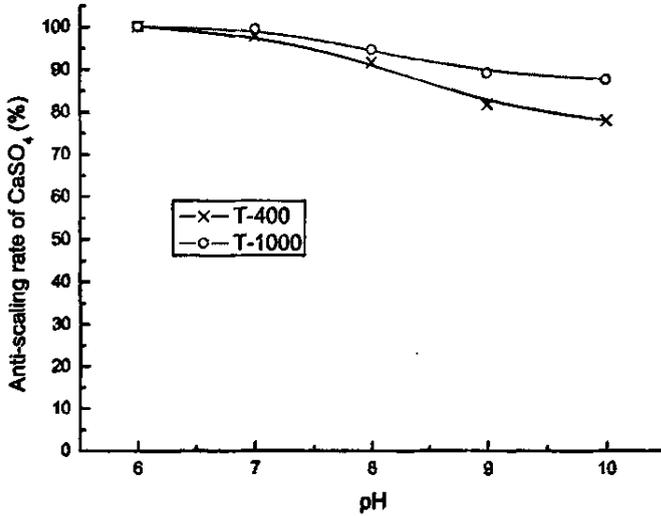


Fig. 4.17 Relationship between pH and anti-scaling rate of CaSO₄

4.3.5 恒温时间的影响

保持 $Ca^{2+}=6800\text{mg/L}$ (以硫酸钙计), $SO_4^{2-}=7100\text{mg/L}$ (以硫酸钠计), 共聚物阻垢剂浓度为 4mg/L , 70°C 水浴温度下放置, 改变阻垢时间, 测得阻垢时间与阻垢率的关系如 Fig.4.18 所示。

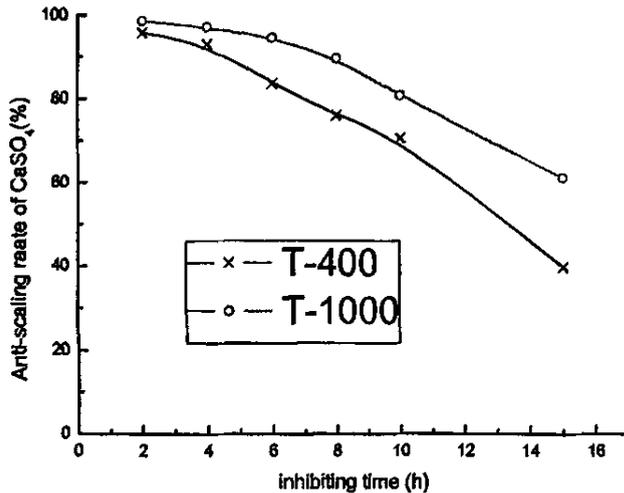


Fig. 4.18 Relationship between inhibiting time and anti-scaling rate of CaSO₄

由 Fig.4.18 可以看出阻硫酸钙垢率随着时间的延长而降低, 而且降低的幅度也变大, 阻垢时间在 10 小时之前, T-400 与 T-1000 的阻垢率都保持在 70% 以上, 超过 10 小时, 二者的阻垢率都下降的较快。相同的阻垢时间, T-1000 的阻垢效果超过 T-400, 二者之间的阻垢率差随着阻垢时间的延长而变大。由此可见, T-400 与 T-1000 的最佳阻硫酸钙垢时间为 10 小时, 超过 10 小时就必须补加药剂。

4.3.6 对比实验

保持钙 $Ca^{2+}=6800mg/L$ (以硫酸钙计), $SO_4^{2-}=7100mg/L$ (以硫酸钠计), 共聚物阻垢剂浓度为 $4mg/L$, $70^{\circ}C$ 水浴温度下放置 6 小时, 测定了 T-1000、T-400、聚丙烯酸(PAA)、丙烯酸/2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸共聚物(P(AA/AMPS)) 4 种阻垢剂对磷酸钙垢的阻垢率, 如 Fig.4.19 所示。

由 Fig.4.19 可以看出, 四种阻垢剂都具有优异的阻硫酸钙垢性能, 阻垢率之间相差不大且阻垢率均超过 80%。

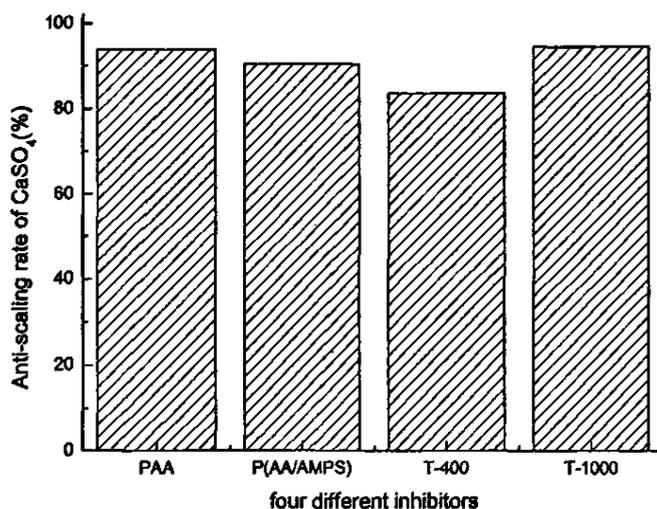


Fig. 4.19 Anti-scaling rate of $CaSO_4$ of four different inhibitors

对于阻硫酸钙垢, 从影响因素看, T-1000 均好于 T-400, 应为分散作用

机理,但是 PAA 却也有较高的阻垢率,这估计与硫酸钙具有较大的溶度积有关,其钙垢水溶性相对较好,对作用于其上的各种基团都非常敏感,因此,无论是醚基还是羧基、磺酸基,均对硫酸钙垢有较好的抑制作用。

4.4 共聚物对浊度的影响

$Ca^{2+}=625\text{mg/L}$, $HCO_3^{-}=600\text{mg/L}$ (均以 $CaCO_3$ 计),阻垢剂浓度为 5mg/L , 80°C 水浴放置 10h,分别测定添加聚丙烯酸(PAA)、聚丙烯酸/2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸共聚物 (P(AA/AMPS))、T-1000、T-400 四种阻垢剂和空白水样的浊度,实验结果如 Table 4.1 所示。

Table 4.1 The results of turbidity testing

阻垢剂	空白	PAA	P (AA/AMPS)	T-1000	T-400
浊度 (FAU)	>20	>10	≈0.4	≈0	≈0

从 Table 4.1 可以看出,添加了 T-1000、T-400、P(AA/AMPS)水样的浊度明显比添加 PAA 和空白水样的浊度小,添加 PAA 水样的浊度比空白水样的浊度小。PAA 由于自身的分散作用而具有一定降低循环体系水样浊度的能力,但效果不明显,得到的溶液仍然比较浑浊;共聚物 T-1000、T-400、P(AA/AMPS)中由于引入了强分散作用的单体,分散作用得到加强,水样的浊度明显降低,甚至实验后的水样清澈透明。试验中还发现,添加 T-1000 和 T-400 的水样所产生的水垢大都聚集在一起,或漂浮在液面或沉于瓶底,能够随液体流动,其液体自始至终清澈透明;添加 PAA 和 P(AA/AMPS)的水样,其所产生的水垢非常细小,完全分散于溶液中,整个溶液呈浑浊状乳白色,但当温度降低后,溶液浑浊度减轻,添加 P(AA/AMPS)的水样甚至近于澄清。这表明,添加 PAA 和 P(AA/AMPS)的水样,其运行浊度较大,尤以添加 PAA 样更甚。浊度大,易于成垢,且在运行中相当长的时间内难以用物理方法将垢分离,这对高浓缩倍数下的循环水体系十分有害。T-1000 和 T-400 因含有长链聚醚侧基,在提供阻垢分散作用的同时具有絮凝功能,能够将细小分散的钙垢聚集在一起,形成较大尺寸易于机械分离的钙垢,从而降低体系的浊度,降低体

系有害离子的含量。聚醚型分散阻垢剂的这种附加的絮凝功能，为其能够实际运用于高浓缩倍数下的循环水体系，打下了基础。

4.5 共聚物分散氧化铁性能的研究

在任何冷却水系统中，氧化铁或多或少地存在。由于氧化铁锈沉积在金属表面上不但会降低传热效率，而且会引起垢下腐蚀，导致铁细菌的繁殖。因此对于高标准的冷却水化学处理剂来说，抑制并分散氧化铁的沉积是一个十分现实的问题。为此，考察了共聚物 T-1000 和 T-400 分散氧化铁的能力，实验结果见 Table 4.2。

Table 4.2 Ability of dispersing Fe₂O₃

阻垢剂浓度 (mg/L)	0	2	4	6	8	10	12	15
透	97.1	73.3	64.1	62.4	59.6	61.7	59.7	58.7
光		71.8	65.7	66.8	64.6	64.2	59.4	58.5
率		90.4	66.2	61.7	62.5	53.8	46.7	47.4
(%)		85.1	64.6	53.6	42.9	48.1	44.4	45.4

从 Table 4.2 可以看出在未加阻垢剂时，测得上层清液的透光率为 97.1%，加入少量阻垢分散剂后，上层清液的透光率明显下降，且随着阻垢分散剂浓度的增加透光率也随之降低，降低幅度由大变小。透光率越低，说明分散在溶液中的氧化铁越多，因而分散效果越好。聚醚型阻垢分散剂降低体系透光率的能力在较小加量时与 PAA 和 P (AA/AMPS) 相当，在较大加量时比它们稍差。长链醚基的存在赋予阻垢分散剂一定的絮凝功能，能将溶液中的微小颗粒聚集在一起，因此，在较大加量时具有较高的透光率也就不难理解；该絮凝功能所絮凝的氧化铁与其他条件下引起的氧化铁沉积不可同日而语，因有醚基的保护，该絮凝物难以沉积在金属表面上，可以在排污时排出，这对循环冷却水体系大有益处。共聚物 T-1000 和 T-400 分散和絮凝氧化铁的能力相当。

4.6 共聚物缓蚀性能的研究

工业生产需用的循环冷却水中 Ca²⁺、Mg²⁺、CO₃²⁻等含量较高，它们的存

在使生产设备易于结垢，并诱发垢下腐蚀，破坏设备，引起传热效率下降，严重时还会引发事故。羧酸类化合物是常用的有机缓蚀剂，P(MPEGAA/AA)中除含有大量羧基、醚基外，还有膦酰基团，这使得该类共聚物不仅具有阻垢分散性能，还具有一定的缓蚀性能，Fig.4.20 为共聚物浓度与缓蚀率之间的关系图。

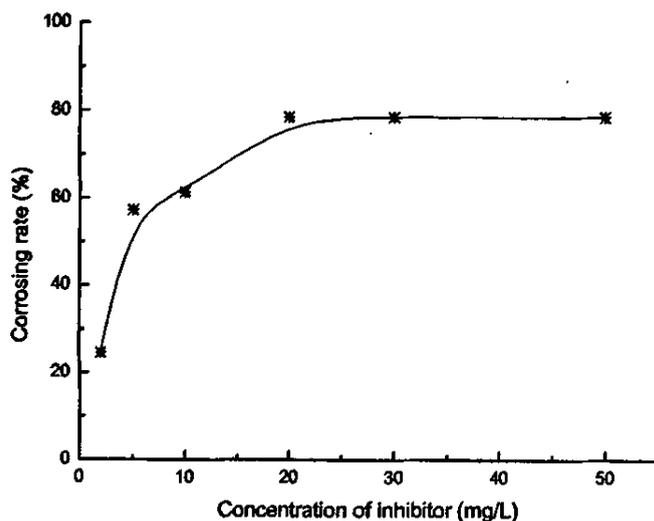


Fig. 4.20 Relationship between concentration of inhibitor and corrosion rate with P(MPEG(400)AA/AA)

从 Fig.4.20 可以看出，随着共聚物浓度的增加，缓蚀率开始增加，阻垢剂浓度为 20mg/L 时，缓蚀率达到 80%左右，此后，缓蚀率基本保持不变。

本章小结

- 共聚物 P (MPEGAA/AA) (T-400 和 T-1000) 具有良好的阻碳酸钙垢的性能, 优异的阻磷酸钙垢和阻硫酸钙垢的性能, 并随着钙离子浓度的增加、阻垢温度的升高、pH 值的增大及阻垢时间的延长而存在着程度不同的下降趋势, 但仍能适用于较高浓缩倍数的循环水体系。
- 对于阻碳酸钙垢, T-400 的性能好于 T-1000, PAA 好于 P (MPEGAA/AA) 和 P(AA/AMPS), 表明羧基是影响碳酸钙成垢的主要因素。
- 对于阻磷酸钙垢, T-1000 的性能好于 T-400, P (MPEGAA/AA) 和 P(AA/AMPS)大大好于 PAA, 说明阻磷酸钙垢的主要机理应为分散作用机理。
- 对于阻硫酸钙垢, 虽然 T-1000 的性能好于 T-400, 其阻垢机理应为分散作用机理, 但因硫酸钙的溶度积较大, 以至各种基团对其成垢均有显著的影响, 因此, 无论 PAA、P(AA/AMPS), 还是 P (MPEGAA/AA) 对硫酸钙垢都有较高的阻垢率。
- 共聚物 P(MPEGAA/AA)具有显著的降低体系浊度的能力, 同 PAA、P(AA/AMPS)相比, P (MPEGAA/AA) 因具有长链聚醚侧基, 在具有阻垢分散的同时具有絮凝功能, 所形成的钙垢尺寸较大易于分离。
- 共聚物 P(MPEGAA/AA)具有一定的分散氧化铁和延缓腐蚀的性能。

第五章 侧链聚醚密度对阻垢分散性能的影响

共聚物 T-400 阻碳酸钙垢能力好于 T-1000，而阻磷酸钙垢能力低于 T-1000，为同时得到具有较好的阻碳酸钙和磷酸钙垢性能的共聚物，选用分子量为 550 的聚乙二醇单甲醚甲基丙烯酸酯 (MPEGMA) 为单体、并在放开加量的情形下，讨论单体 AA/MPEGMA 摩尔比对阻碳酸钙垢、磷酸钙垢、分散氧化铁的影响。聚合反应条件为：引发剂用量为单体总摩尔分数的 2.5%、链转移剂用量为单体总摩尔分数的 6.8%、反应温度 80℃、反应时间为 3 小时及单体总浓度为 25%。

5.1 侧链聚醚密度对阻碳酸钙垢的影响

$\text{Ca}^{2+}=625\text{mg/L}$ (以碳酸钙计)， $\text{HCO}_3^-=600\text{mg/L}$ (以碳酸钙计)，80℃ 恒温 10 小时，测得单体摩尔配比不同的共聚物阻垢剂在不同浓度下阻垢率的变化，如 Fig.5.1。

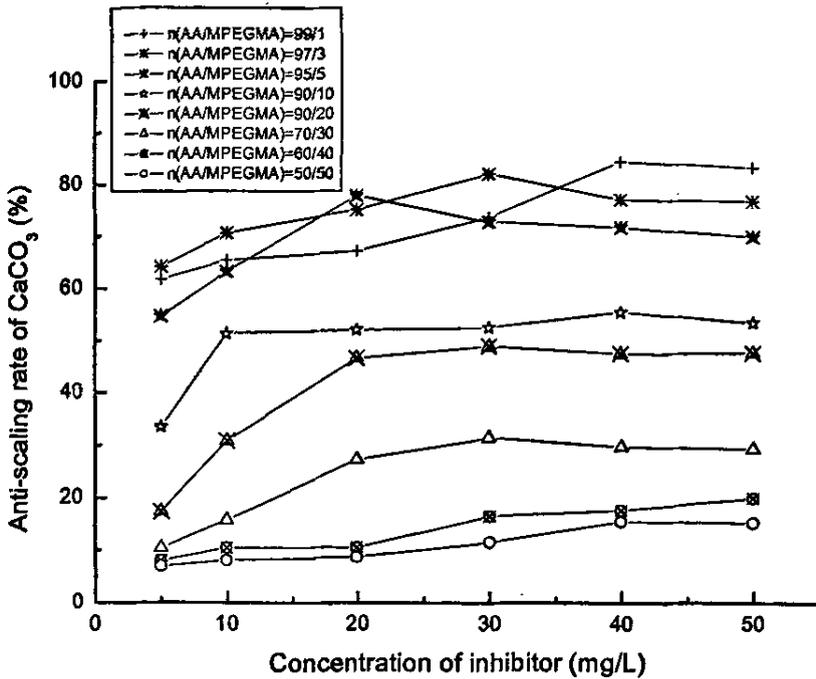


Fig. 5.1 Relationship between concentration of inhibitor and anti-scaling rate of CaCO_3

由 Fig.5.1 可知，阻垢率随着阻垢剂浓度的增加基本上呈增加的趋势，阻垢剂浓度达到一定程度时就表现出阈值效应，单体配比不一样的共聚物达到阈值效应时对应的阻垢剂浓度也不一样。共聚物中 MPEGMA 摩尔含量在 1%~5%之间时，该共聚物具有较好的阻碳酸钙垢性能，MPEGMA 的摩尔含量超过 10%后，阻垢率随着 MPEGMA 含量的增加而降低，阻垢效果不明显，而且产生的钙垢也随着 MPEGMA 含量的增加而由粗变细，重新分散在水中。由此可知：阻碳酸钙垢与共聚物中羧酸根含量的多少存在关系，MPEGMA 摩尔含量少，阻垢率高；含量多，阻垢率低。但是在 MPEGMA 含量高的情况下，通过增加阻垢剂用量来增加羧酸根的含量，得到的阻垢率同样低，这主要是因为 MPEGMA 摩尔含量高，由于空间位阻的影响，共聚物分子链中羧酸根离子难与钙离子螯合或者吸附到碳酸钙小晶体上以阻止碳酸钙垢的形成。

5.2 侧链聚醚密度对阻磷酸钙垢的影响

$Ca^{2+}=250mg/L$ (以碳酸钙计), $PO_4^{3-}=5mg/L$, $80^\circ C$ 恒温 10 小时, 测得单体摩尔配比不同的共聚物阻垢剂在不同浓度下阻垢率的变化, 如 Fig.5.2。

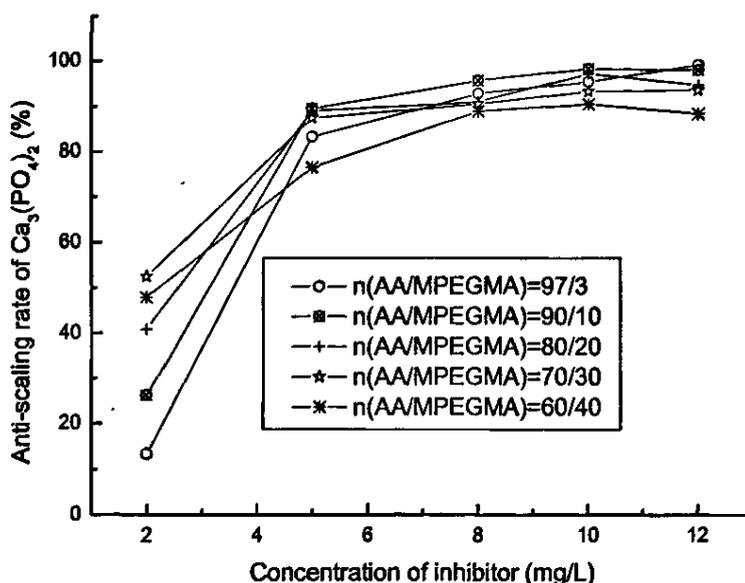


Fig. 5.2 Relationship between concentration of inhibitor and anti-scaling rate of $Ca_3(PO_4)_2$

由 Fig.5.2 可以看出,阻垢剂浓度由 2mg/L 增加到 5mg/L 时,阻磷酸钙垢率迅速增加,接近 90%;阻垢剂浓度超过 5mg/L 后,阻磷酸钙垢率增加程度变缓。阻垢剂浓度为 2mg/L 时,阻垢率随着 MPEGMA 摩尔配比的增加而增加,至 MPEGMA 摩尔含量大于 30%以后略有下降,虽然阻垢率变化较大,但阻垢效果并不明显;用量超过 5mg/L 时,阻垢率也有类似的变化趋势,但此时已均具有可观的阻垢效果。这表明,阻磷酸钙垢率与阻垢剂醚基含量的多少有关,MPEGMA 摩尔含量较少时可以通过增加阻垢剂浓度来提高阻磷酸钙垢率,但总的说来,阻磷酸钙垢率对 MPEGMA 摩尔含量的变化并不敏感,在较大范围内其差距基本可以忽略。少量的醚基在适当的加量下即可获得优异的阻磷酸钙垢率,再次证实阻磷酸钙垢率的机理应为分散作用机理。

5.3 侧链聚醚密度对分散氧化铁性能的影响

$Ca^{2+}=150mg/L$ (以碳酸钙计),一定量阻垢分散剂及 $10mg/L$ (用 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 配制) Fe^{2+} 的水溶液, pH9.0, 然后放在 $50^\circ C$ 的水浴锅中 5h, 取上层清液,用分光光度计于 420nm 处测定透光率,得单体摩尔配比不同的共聚物阻垢剂在不同浓度下透光率的变化,如 Fig.5.3。

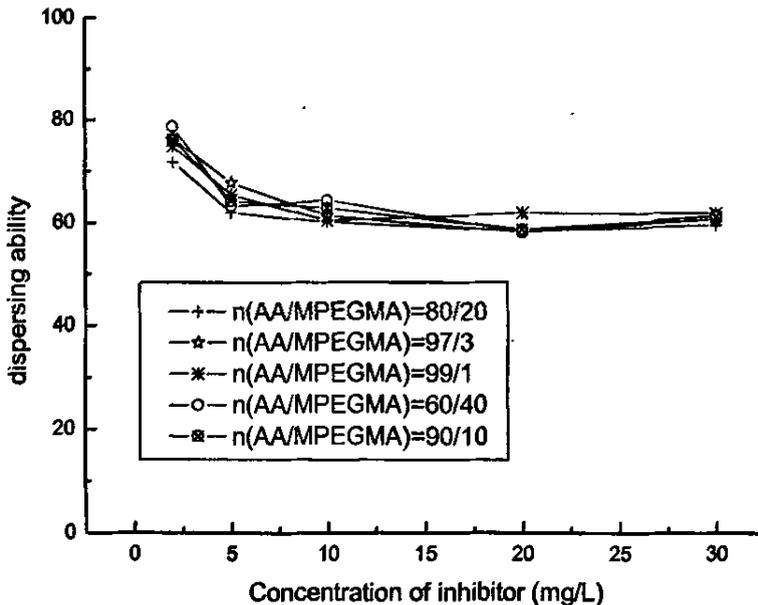


Fig. 5.3 Relationship between concentration of inhibitor and dispersing ability of Fe_2O_3 .

由 Fig.5.3 可以知道,阻垢剂浓度由 2mg/L 增加到 5mg/L,透光率迅速降低,而继续增加阻垢剂浓度,透光率几乎没有变化。同时,共聚物中 AA/MPEGMA 摩尔配比的变化对分散氧化铁影响也比较小。

本章小结

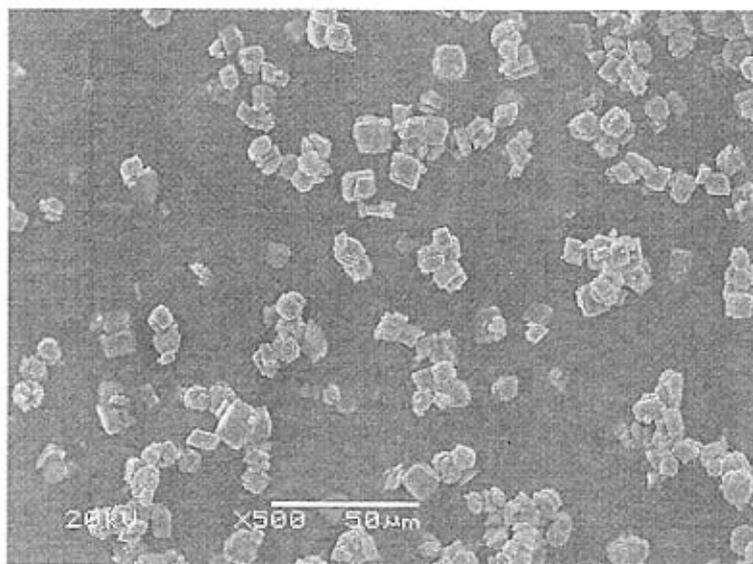
单体摩尔比对阻磷酸钙垢、分散氧化铁性能影响较小,而对阻碳酸钙垢性能影响较大;阻碳酸钙垢率随着含醚基单体的摩尔配比的增加先增加后降低,比较合适的醚基单体的摩尔含量应在 5% 以下。

第六章 碳酸钙垢垢样的研究

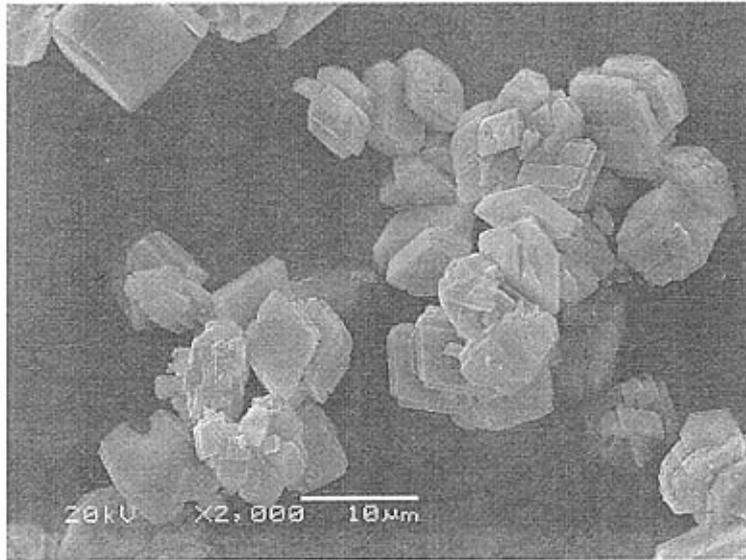
晶体生长过程对环境的要求非常严格，其中一个阶段受到干扰就会影响晶体的正常生长。晶体歪曲理论认为：由于聚电解质的功能团对金属离子具有螯合能力，易对无机晶体的生长产生干扰，从而使晶体不能按照正常晶格排列生长，形成不规则的晶体。这种晶格歪曲作用使生成的垢层不是硬垢而是软垢，经一定速度的水流冲刷，易被冲走并随污水一起排掉，从而达到阻垢的目的。

6.1 碳酸钙垢的扫描电镜分析

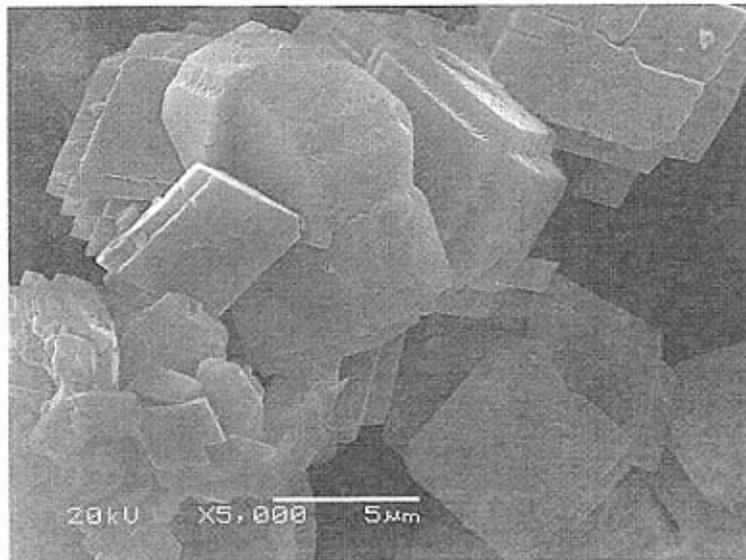
制备了空白和加 PAA 和 P(MPEGMA/AA) 的碳酸钙垢样，进行了电静扫描观察，其中 $\text{Ca}^{2+}=632\text{mg/L}$ ， $\text{HCO}_3^-=600\text{mg/L}$ （均以碳酸钙计），阻垢剂浓度为 10mg/L ，水浴温度为 80°C ，恒温 10h 。垢样图片如 Fig.6.1, Fig.6.2, Fig.6.3 所示。



(a1)

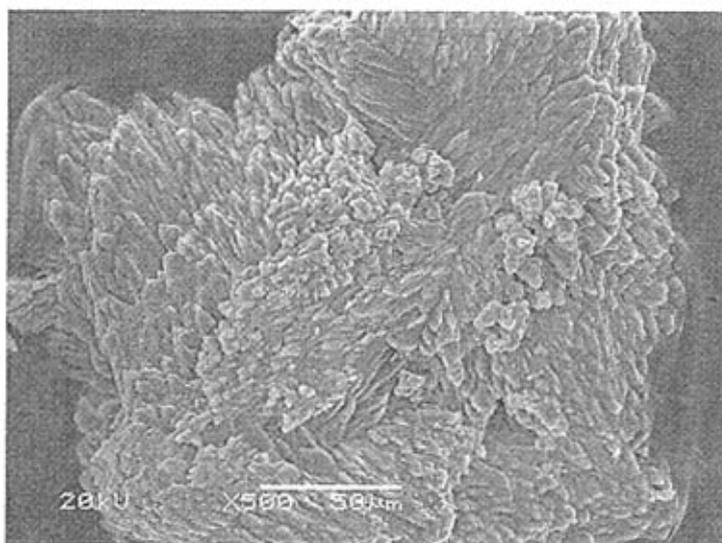


(a2)



(a3)

Fig. 6.1 SEM micrographs of calcium carbonate scale after testing with no inhibitor (a1 $\times 500$, a2 $\times 2000$, a3 $\times 5000$)



(b1)



(b2)

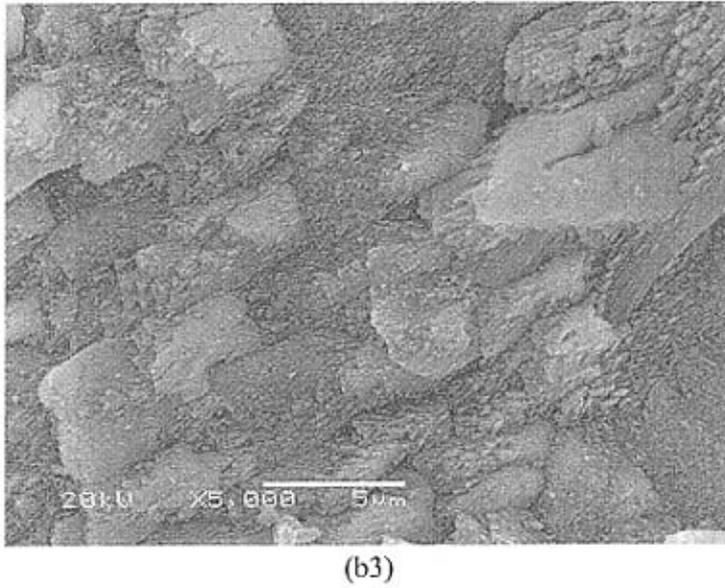
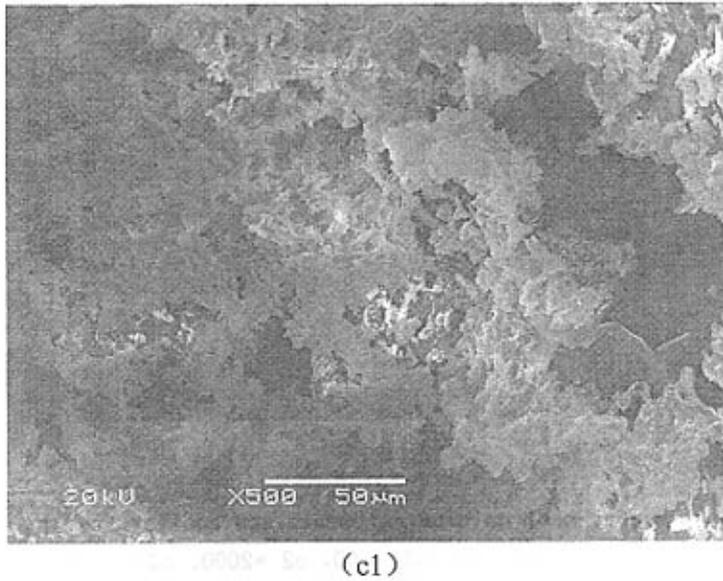
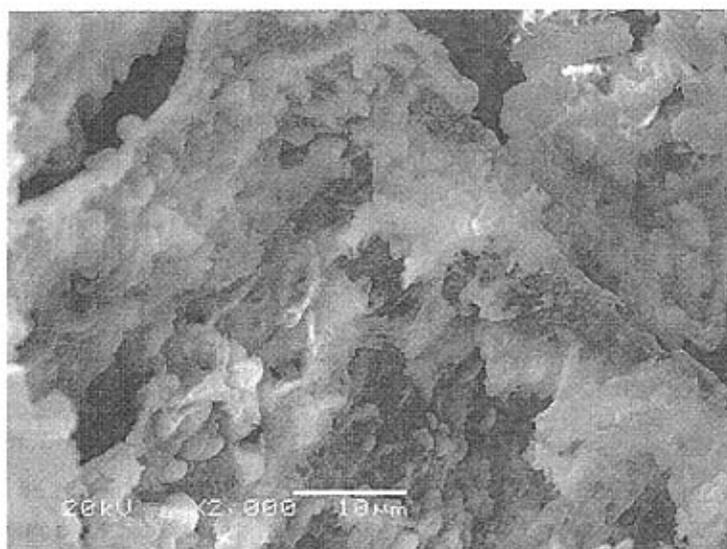
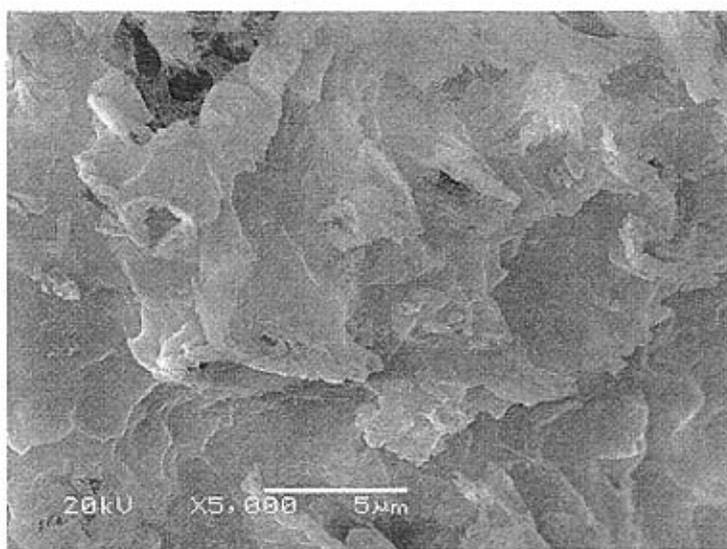


Fig. 6.2 SEM micrographs of calcium carbonate scale after testing with inhibitor of PAA (b1 ×500, b2 ×2000, b3 ×5000)





(c2)



(c3)

Fig. 6.3 SEM micrographs of calcium carbonate scale after testing with inhibitor of P(AA/MPEGMA) (c1 \times 500, c2 \times 2000, c3 \times 5000)

比较上面添加阻垢剂和未添加阻垢剂的扫描电镜图发现, 没有添加阻垢剂的碳酸钙垢样呈四方体状, 表面光滑, 形状规整, 排列致密有序; 添加 PAA 后垢样规则形状被破坏, 表面不再平整, 但仍能观察到碳酸钙的四方体形状; 添加阻垢剂 P (AA/MPEGMA) 后垢样形状被彻底破坏, 几乎不能观察到单个晶体的存在, 垢样成为疏松、多孔、絮状的无定形聚集体。可见, 长链醚基阻垢剂的加入, 不但破坏了碳酸钙晶体的生长, 改变了碳酸钙晶体的形状和大小, 而且使大片的垢样聚集在一起, 形成了松软的絮状沉积物, 非常有利于循环水系统的清洗及设备的正常运行。

6.2 碳酸钙垢的 X 衍射分析

X-衍射是研究晶体生长的另一种有效方法。当电子束照射到试样上, 就会使其组成元素激发产生许多相应的特征 X 射线。在许多发射束中总有一些特征 X 射线与试样晶面所成夹角满足布拉格方程的衍射条件而产生衍射。从垢样的 X 衍射图中, 通过比较衍射强度、衍射角的变化以及晶轴等参数可以比较在有无阻垢剂条件下垢样的细碎程度、晶体的畸变程度及晶系有无变化。

由 Fig.6.4 可以知, 在未加阻垢剂的碳酸钙 X 衍射图中, 发现方解石的最强峰 3.04_x 、 2.29_2 、 2.10_2 ^[88] 在衍射图上都能找到, 证明有方解石结构, 而球霏石的最强峰 3.30_x 、 2.74_6 、 3.58_5 没有发现。由 Fig.6.5 可知, 在添加阻垢剂的碳酸钙 X 衍射图中, 发现方解石和球霏石的最强峰在衍射图上都能找到; 同时发现在加阻垢剂和没有添加阻垢剂的衍射图中, 对应的方解石的最强峰 3.04_x 处二者峰强度相差很大, 说明添加阻垢剂后, 方解石的含量减少较多, 而方解石结构比较致密, 它的减少意味着碳酸钙垢变得疏松。

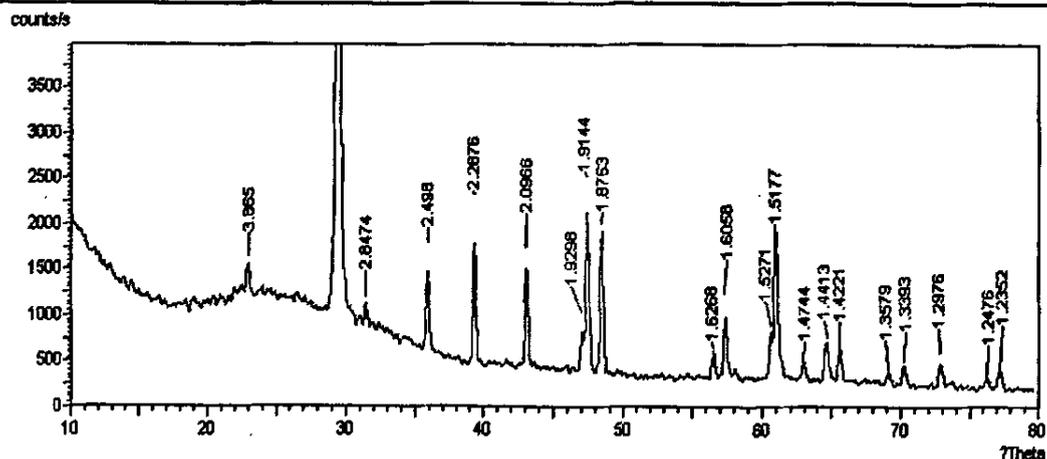


Fig. 6.4 XRD spectrum for calcium carbonate with no inhibitor

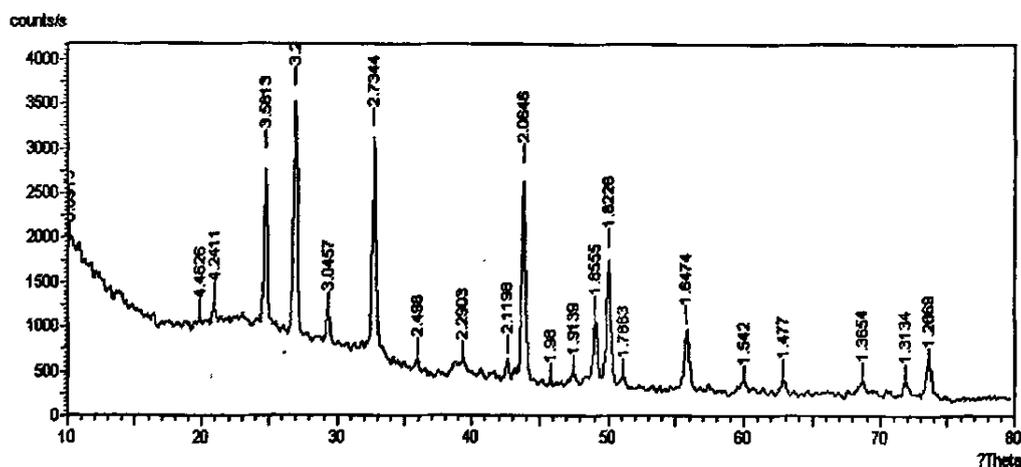


Fig. 6.5 XRD spectrum for calcium carbonate in presence of P(AA/MPEGMA)

本章小结

扫描电镜照片表明，阻垢剂的加入改变了碳酸钙的结晶方式，使垢样的形貌发生了改变。添加 PAA 后尽管表面不再平整但仍能观察到比较规整的四面体晶体结构；而添加 P(AA/MPEGMA) 后晶体形状被彻底破坏，垢样成为疏松、多孔、絮状的无定形聚集体。X 衍射谱图进一步表明，添加 P(AA/MPEGMA) 后垢中方解石含量减少甚多，垢样变得疏松。

第七章 结 论

1. 选用聚乙二醇单甲醚丙烯酸酯 (MPEGAA) 和丙烯酸 (AA) 为共聚单体, 采用水溶液聚合方法制备出了侧链具有醚基的共聚物阻垢分散剂 P (AA/MPEGAA)。依据阻碳酸钙垢率和阻磷酸钙垢率, 确定了最佳聚合反应条件。合成了共聚物 P(AA/AMPS)、P(AA/MPEG (400) AA) (代号 T-400)、P(AA/MPEG (1000) AA) (代号 T-1000), 三种共聚物均有较好的阻碳酸钙垢率和优异的阻磷酸钙垢率。红外光谱表明, 所合成的共聚物 P(AA/MPEGAA) 为目标产物, T_g 图谱证实共聚物具有较高的耐高温性能。
2. 共聚物 P (AA/MPEGAA) 具有良好的阻碳酸钙垢的性能, 优异的阻磷酸钙垢和阻硫酸钙垢的性能, 并随着钙离子浓度的增加、阻垢温度的升高、pH 值的增大及阻垢时间的延长而存在着程度不同的下降趋势, 但仍能适用于较高浓缩倍数的循环水体系。
3. 对于阻碳酸钙垢, T-400 的性能好于 T-1000, PAA 好于 P (AA/MPEGAA) 和 P(AA/AMPS), 表明羧基是影响碳酸钙成垢的主要因素。对于阻磷酸钙垢, T-1000 的性能好于 T-400, P (AA/MPEGAA) 和 P(AA/AMPS) 大大好于 PAA, 说明阻磷酸钙垢的主要机理应为分散作用机理。对于阻硫酸钙垢, 虽然其阻垢机理应为分散作用机理, 但因硫酸钙的溶度积较大, 以至各种基团对其成垢均有显著的影响, PAA、P(AA/AMPS) 和 P (AA/MPEGAA) 对硫酸钙垢都有较高的阻垢率。
4. 共聚物 P (AA/MPEGAA) 具有显著的降低体系浊度的能力, 同 PAA、P(AA/AMPS) 相比, P (AA/MPEGAA) 因具有长链聚醚侧基, 在具有阻垢分散的同时具有絮凝功能, 所形成的钙垢尺寸较大易于机械分离。同时, 共聚物 P (AA/MPEGAA) 还具有一定的分散氧化铁和延缓腐蚀的性能。
5. 在放开加量的情况下, 醚基单体的摩尔含量对阻磷酸钙垢和分散氧化铁的性能影响较小, 而对阻碳酸钙垢的性能影响较大; 对碳酸钙垢而言, 合适的醚基单体的摩尔含量应在 5% 以下。
6. 扫描电镜照片表明, 阻垢剂的加入改变了碳酸钙的结晶方式, 使垢样的形貌发生了改变。添加 PAA 后尽管表面不再平整但仍能观察到比较规整的

四面体晶体结构；而添加 P (AA/MPEGMA) 后晶体形状被彻底破坏，垢样成为疏松、多孔、絮状的无定形聚集体。X 衍射谱图进一步表明，添加 P (AA/MPEGMA) 后垢样中方解石含量减少甚多，垢样变得疏松。

参考文献

- [1] 鲍其霖. 节约工业用水的新动向——节水、回用与再生. 上海化工, 2006, 31 (2): 1-4
- [2] 马梅生. 我国水污染状况及控制对策. 水处理技术[J], 1995, 21 (6): 11-14
- [3] 徐寿昌. 工业冷却水处理技术. 化学工业出版社, 1984, 3
- [4] Michael M R, George H N. The crystallization of calcium carbonate[J]. *Crystal Growth*, 1971, 36(2):166-172
- [5] 龙荷云, 循环冷却水处理[M], 南京: 江苏科学技术出版社, 1984, 205-208
- [6] Patel S, Nicol A J. Developing a cooling water inhibitor with multifunctional deposit control properties. *Material Performance*, 1996, 35(6):41
- [7] Nancolla G H, Reedy M M. The crystallization of calcium carbonate. II. calcite growth mechanism. *Journal of Collid and Interface Science*, 1971,37(4):824-830
- [8] Wei Cun-fa, Lu Hong, Liang Bao-feng. Status and development of corrosion and scale inhibitors for circulating cooling water. *Petrochemical technology and application* 2000, 18(5):303-304
- [9] SuitorJW, MarnarWJ, RitterRB. The history and status of research in fouling of heatexchanger in cooling water service[J]. *Can J Chem. Eng*, 1977, 55:374
- [10] 严瑞喧. 水溶性高分子[M]. 北京:化学工业出版社, 1998: 315-319
- [11] Gill, JS, Anderson. CD, Varsanik. RG. Mechanism of scale inhibition by phosphonates[A]. *Proc 44th int. Water conf[c]. Pittaburgy:Pa(USA)*, 1983, 4:26
- [12] 王京. 常用阻垢剂的分析及其阻垢性能研究: [博士学位论文]. 北京: 石油化工科学研究院, 1998
- [13] 陆柱, 陈中兴, 蔡兰坤, 等. 水处理药剂. 北京: 化学工业出版社, 2002
- [14] 谢团霞. 聚合物阻垢剂的进展[J]. *化学清洗*, 1999, 15 (3): 30-32
- [15] 赖兴花, 袁毅桦, 陈忻等. 壳聚糖阻垢效果研究[J]. *佛山科学技术学院学报(自然科学版)*, 1999, 17(3): 7-9
- [16] 刘汗玉, 陈武, 梅平等. 阻垢剂的合成及应用进展[J]. *化学与生物工程*, 2006, 23 (4): 7-9

- [17] Godlewski, Irene T Schuck, et al. Polymers for use in water Treatment[P]. US 4029577, 1977 06 14
- [18] Masler, William F, Amjad. Scale inhibition in water systems[P]. US 4566973,1986
- [19] 盖军. 油田用水溶性聚合物防垢剂[J]. 工业水处理, 1996, 16 (5): 7-9
- [20] 郭德济, 曾月香. 马来酸酐—丙烯酸胺共聚物阻垢效果研究[J]. 工业水处理, 1996, 16 (2): 16-19
- [21] 郑邦乾, 朱清全, 蒲德华. 水溶性共聚物水质稳定剂[J]. 工业水处理, 1990, 10 (2) 18-22
- [22] 李效红, 郝学奎, 常青. 马—丙—丙共聚物阻垢剂的合成[J]. 工业用水与废水, 2003, 34 (5): 73-75
- [23] 魏锡文, 许家友. 防垢剂 AM / AA / MA 三元共聚物的合成及性能研究[J]. 精细石油化工, 1998, (3): 3-6
- [24] 黄伯芬, 王刚. ZG—93 丙烯酸共聚物阻垢分散剂的研制及阻垢机理探讨[J]. 化学世界, 1996, (2): 86-93
- [25] 刘丽慧, 赵景茂, 左禹等. 硫酸钡阻垢剂 AA/MA/HPA 共聚物的合成[J]. 精细化工, 2004, 21 (1): 58-60
- [26] 何高荣, 曾坚, 鲍其胤, 等. 论含磷聚合物的结构与性能[J]. 工业水处理, 1996, 16 (1): 4-6
- [27] 肖俊霞, 梅平, 吴卫霞等. 膦基聚羧酸新型水处理剂的研究及应用[J]. 精细石油化工进展, 2004, 5 (1): 47-49
- [28] Zakikhani, et al. Phosphonic acid polymers[P].US 5980776,1999
- [29] Kuo, et al. Allylamine copolymers having phosphonic, carboxylic or sulfonic groups and N-oxide derivatives thereof [P]. US 5629385,1997
- [30] Becker L W. Poly(Alkenyl) phosphonic acid and methods of use thereof [P]. US 4446046, 1984
- [31] Becker L W, Del Wilm ingition. Isopropenyl phosphonic acid copolymers used to inhibit scale formation [P]. US 4446028, 1984
- [32] 王丽蓉等. 95 水处理药剂研究及应用学术研讨会论文集. 北京: 中国化工学会工业水处理专业委员会, 1995: 10-14
- [33] 何焕杰等. 膦基丙烯酸-马来酸酐共聚物阻垢剂 ZPS—01 的合成及阻垢性能[J]. 油

- 田化学, 1999, 18 (2): 143-145
- [34] 李义久等. 低磷水质稳定剂 TJ—201 的合成及缓蚀性能研究[J]. 腐蚀科学与防腐技术, 2000, 12 (3): 154-156
- [35] 任桂兰, 陈宇飞, 李青山. 含磷高分子马来酸酐共聚物的阻垢性能[J]. 功能高分子学报, 2003, 16 (2): 243-246
- [36] 崔小明. 水质稳定剂 YSS-95 的合成及性能研究[J]. 工业水处理, 2000, 20 (3): 18-20
- [37] 范振中, 万家瑰. 聚合物阻垢剂 ZG 的合成及阻垢性能[J]. 精细石油化工进展, 2003, 4 (6): 39-41
- [38] Betz Laboratories Inc. Copolymers for the control of the formation and deposition of materials in aqueous mediums [P]. US 4288327, 1981
- [39] Nalco Chem Co. Scale Inhibitions for preventing or Reducing Calcium Posphate and Other Scales [P]. US 4647381, 1987
- [40] American Cyanamid Company. Process for the Flocculation of Suspended Solids [P]. US 4342653, 1982
- [41] Calgon Co. Acrylic Acid/2-acrylamido-2-methylpropylsulfonic Acid/2-acrylamido-2-methylpropyl Phosphonic Acid Polymers as Scale and Corrosion Inhibitors [P]. US 4650591, 1987
- [42] Betz Laboratories Inc. Water Treatment Polymers and Methods of Use Thereof [P]. US 4659482, 1987
- [43] 团岩, 杨校领. 含磺酸盐共聚物阻垢分散剂的技术现状[J]. 工业水处理, 1993, 13 (4): 7-11
- [44] 于跃芹, 史新妍, 秦大伟等. 衣康酸/苯乙烯磺酸钠共聚物合成及其阻垢性能研究[J]. 化工环保, 2004, 24 (2): 148-150
- [45] 叶文玉, 马新起, 刘伟等. 磺化苯乙烯—顺丁烯二酸酐共聚物 (SS/MA) 的合成及起阻垢性能[J]. 精细化工, 1998, 15 (4): 21-23
- [46] 林保平, 李俊义, 龙荷云. 丙烯酸/2-丙烯酰氧基乙磺酸钠共聚物阻碳酸钙垢性能研究[J]. 工业水处理, 1995, 15 (5): 8-16
- [47] 熊蓉春, 魏刚, 张元晶. MA-SAS-AA 共聚物的合成及阻垢性能[J]. 工业水处理, 1998, 18 (5): 11-13

- [48] 喻献国, 李国希, 刘伟等. 马来酸酐三元共聚物的阻垢、分散及缓蚀性能[J]. 材料保护, 2003, 36 (2): 1-2.
- [49] 纪永亮. 国内外水处理剂市场动态及品种开发现状[C]. 96 水处理技术研讨会论文集, 1996, 1-9
- [50] Quach Loc, Md Colum bia. Water soluble allylphosphonate copolymers [P] US 5091491,1992
- [51] 胡建华, 杨武利等. 含磷聚合物水处理剂的合成和性能[J]. 复旦学报, 1998, 37 (3): 325-328
- [52] 张建强, 严莲荷等. 新型磷酸盐共聚物水处理剂的合成及性能研究[J]. 工业水处理, 2002, 22 (8): 14-15
- [53] 杨文忠, 路长青, 王勇等. AA/IPPA/AMPS 聚合物的合成及性能的研究[J]. 工业水处理, 1998, 18 (5): 7-9
- [54] 崔小明, 庞如振, 金栋等. 阻垢分散剂 YSS-94 的合成及性能研究[J]. 工业水处理, 2000, 20 (9): 19-21
- [55] 武丽丽. 丙烯磺酸钠/异丙烯磷酸/丙烯酸三元共聚物的合成及阻垢缓蚀机理研究[D]: [硕士学位论文]太原: 太原理工大学化学工程与技术学院, 2001
- [56] 林明鹤. 共聚物在冷却水化学处理中的应用[J]. 工业水处理, 1986, 6 (2): 20-24
- [57] 韩应琳. 水溶性聚合物分散阻垢剂结构与性能的关系[J]. 化工时刊, 1993, (2): 9
- [58] 柳晓. 水溶性共聚物水质稳定剂[J]. 化工时刊, 1992, (2): 6
- [59] 张东亮, 罗士平, 许云胜等. 三元共聚物阻垢分散剂的合成工艺的研究[J]. 江苏石油化工学院学报, 1998, 10 (1): 23-26
- [60] 蔡建培,高庆丰.冷却水用非磷有机缓蚀剂[J]. 工业水处理, 1996, 16(3): 1
- [61] 曹新庄, 滕厚开, 马玉茹等. 水处理阻垢分散剂. CN95104277. 7, 1996
- [62] Koskan Larry P, et al. Production of High Molecular Weight Polysuccinimide and High Molecular Weight Polyaspartic Acid FormMaleic Anhydride and Ammonia [P]. US 5219952, 1993
- [63] Kakuchi T, ShibataM, Matsunami S. Synthesis and characterization of poly(succinimide-co-6-aminocaproic) acid by acid catalyzed polycondensation of L-aspartic acid and 6-aminocaproic Acid [J]. Journal of Polymer Science PartA, 1997 (35): 285~289
- [64] Grigory YM, Daniel A, Batzel J F. Production of polysuccinimide in cyclic carbonate

solvent [P]. US 5 756 595. 1998

[65] Calton Gary J, et al. Copolymer of Polyaspartic Acid [P]. US 5357004, 1994

[66] 徐耀军, 杨文忠, 唐永明, 等. 聚天冬氨酸的阻垢缓蚀性能[J]. 南京工业大学学报, 2002, 24(1): 87-89

[67] 王吉龙, 王亭, 酈和生, 等. 含膦酰基聚天冬氨酸的阻垢性能研究[J]. 工业水处理, 2004, 24(9): 22-24

[68] 张冰如, 李风亭. 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

[69] 安钢, 等. 聚天冬氨酸阻垢作用的研究[J]. 天津理工学院学报, 2002, 18(3): 34-36

[70] Bush R D, Heinzman SW. Ether hydroxypolycarboxylate detergency builders [P]. US: 4654159. 1987

[71] Brown J M, Woodlands, McDowell J F. Methods of controlling scale formation in aqueous systems [P]. US: 5062962. 1991

[72] McGiffney G J. Method of controlling scale formation in brine concentration and evaporation system [P]. US: 5866011. 1999

[73] Benedict J J, Bush R D, Stmberg R J. Oral compositions and methods for reducing dental calculus [P]. US 4846650, 1989

[74] Tilln10n H P. Detergent formulations[P]. US 3776850, 1973

[75] Brown J M, McDowell J F, Chang K T. Methods of controlling scale formation in aqueous systems [P]. US 5062962, 1991

[76] Brown J M, McDowel J F, Chang K T. Method of controlling scale formation in aqueous system [P]. US 5147555, 1992

[77] Carey. Composition for controlling scale formation in aqueous systems[P]. US 5 866 032. 1999

[78] 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

[79] 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

[80] 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): 59~61

- [81] 郑书忠. 水处理药剂及其应用[M]. 北京: 中国石化出版社, 2003, 5: 134-135
- [82] 中华人民共和国化学工业部. ZB547-553. 中华人民共和国行业标准—工业循环冷却水中磷含量的测定. 中国标准出版社, 1991-01-01
- [83] 郑邦乾. 水溶性马来酸酐共聚物的合成及其阻垢效果的研究[J]. 工业水处理, 1990, 10(2): 18-22
- [84] 何焕杰, 冉兴秀, 张秀琼等. 含磷丙烯酸——丙烯酸钠共聚物的阻垢分散性能[J]. 水处理技术, 2000, 26 (1): 48-52
- [85] 荆国华, 唐受印, 戴友芝等. 含磷磺酸盐共聚物阻垢剂的制备及性能研究[J]. 工业用水与废水, 2001, 32 (1): 16-19
- [86] 李可彬, 颜杰, 武玉飞. 一种新型复合金属表面缓蚀阻垢剂的研制[J]. 表面技术, 2002, 31 (4): 8-10
- [87] GB 5750-85 生活饮用水标准检验方法
- [88] 王永丽, 黄少斌. 聚天冬氨酸的阻垢机理[J]. 广东化工, 2006, 33 (8): 17-19

作者在读期间发表文章

- 1、孙绪兵，叶平，梁兵. 含长链聚醚侧基阻垢剂的合成及阻垢性能研究. 工业用水与废水（已录用）
- 2、孙绪兵，罗玉梅，梁兵. 聚醚型阻垢剂对磷酸钙垢阻垢性能的研究. 工业水处理（已投稿）

致 谢

本论文是在我的导师梁兵副教授的精心指导下完成的。在三年的硕士学习期间，梁老师不仅在学术上的给我指导，而且在生活上也给予了我极大的关怀和无私的帮助。梁老师的严谨治学态度、求实创新、刻苦钻研的科研作风和为科技教育献身的精神让我终身受益。从课题的选择、实验方案确定到论文的撰写都包含了梁老师的心血。在此，我向我的导师梁兵老师表示最诚挚的敬意和深深的感谢！

论文的完成过程得到了本课题组张熙、代华、王克等老师，张晓飞、王奕、彭达平、罗玉梅等同学的无私的帮助和大力支持。本科生叶平同学也参加了部分实验工作。另外，在研究生学习期间，本班同学也给予了很多关心和帮助，在此一并表示衷心的感谢。