

绿色化学与无磷阻垢缓蚀剂

吴宇峰 张言公 关贤文

(中石化武汉石油化工厂设备监测防护中心, 武汉, 430082)

摘要: 介绍了含磷化合物对环境的危害, 并对绿色化学和绿色化学品进行了简要的阐述, 无磷阻垢缓蚀剂是水处理药剂绿色化的必然结果。分析了无磷阻垢缓蚀剂的显著特点和研究的技术难点, 介绍了无磷缓蚀剂的研究现状, 指出了绿色化是 21 世纪水处理药剂的发展战略, 提出了水处理缓蚀剂的绿色化研究的几种途径。

关键词: 绿色化学, 环保, 无磷水处理剂, 阻垢缓蚀剂

1964 年, 美国和加拿大对五大湖区富营养化原因及其与含磷洗衣粉的关系进行了联合调查。湖区富营养化的限制因子——磷, 主要来源于生活污水和工业废水。生活污水的磷主要来自含磷洗衣粉。两国于 1972 年签订了将该湖区市售洗衣粉的含磷量限制在 0.5% 以下的条例。随后, 日本、瑞士、挪威、德国、意大利等国纷纷仿效, 在 70—80 年代制订了“禁磷”法规。实践表明, “禁磷”以后, 相关水域磷浓度显著降低并保持在稳定水平, 在一些湖泊中, 生物多样性指数提高, 藻类构成发生了有利于水质改善的变化。

在我国, 由于太湖水质恶化, 生物种群锐减, 为了保护太湖环境, 1997 年首先在太湖区域禁止生产和销售含磷洗衣粉, 几年来, 太湖水质发生了明显的变化。随后在我国其他地区相继颁布“禁磷”令, 如昆明滇池区域、厦门等, 武汉也于 2003 年 7 月开始禁止生产和销售含磷洗衣粉。

目前普遍认为, 含磷物质会引起水体富营养化, 导致水草大量繁殖, 鱼虾及微生物因缺氧而大量死亡, 水体发黑发臭, 是近几年来海水频繁发生“赤潮”的主要原因。

工业生产中冷却水占工业用水的比例很高, 约为 80%。石油化工和冶金等工业的冷却水比例在 90% 左右, 而电力工业冷却水占总用水量比例甚至高达 99%。目前, 冷却水系统多用磷系复合配方, 以防止金属材料在水中腐蚀与结垢。

自 70 年代初, 磷系水处理剂被发现并应用于工业循环水中以来, 因为其无毒、低价及具有好的缓蚀与阻垢性能, 目前在水处理中仍占绝对主导地位。一方面, 它为解决工业循环水系统的腐蚀与结垢问题作出了巨大的积极贡献, 可以想象, 没有聚合磷和有机磷存在, 就没有工业循环水系统和生产装置安全长周期运行, 磷系水处理剂给社会带来了巨大的财富。另一方面, 因为磷系水处理剂会给工业废水带来大量的含磷化合物, 造成环境的不友善, 因而一开始人们就试图研究其他的“绿色产品”来替代它。三十多年逐渐过去, 新型的无磷阻垢缓蚀剂仍然处于积极的探索之中, 还未大规模在工业生产中得以应用。

全国每年用于阻垢缓蚀剂生产的磷近 10 万吨, 这些磷化合物最终作为废物排放, 对环

境造成污染。正是基于磷系水处理剂对环境影响的考虑,我国工业循环水用量大、使用磷系水处理剂多的化工、钢铁、电力、炼油等行业陆续出台了降低循环水中总磷含量的规定。“降磷”措施的实行,肯定对减少磷污染大有益处,而真正开发研究且应用绿色无磷阻垢缓蚀剂才是绿色化学和环保要求的必然结果。

1 绿色化学及绿色化学品

1.1 绿色化学^[1]

现代生活离不开化学,许多人将学生时代所做的化学试验看作是饶有兴趣的事,化学家的成就是有目共睹的,而世界著名杜邦公司曾在“借化学改善生活质量”的口号下对人类社会作出了贡献。化学在农药、聚合物、材料科学、去污剂、石油添加剂、水处理等方面的发展都对我们生活质量的改进作出了贡献。但是所有这些进步都有一个负面影响——环境污染。

化学工业界和学术界的科学家和工程师们正在努力,通过建立和发展绿色化学的概念解决污染问题,也就是致力于开发研究对环境无害的方法和产品。

“绿色化学”的概念尚无明确的含义。美国化学学会会长安得森在华盛顿国家科学院召开的第一届绿色化学和工程会议上,称绿色化学是“眼光放在了流程终端控制废物之上。它要求我们注视化学生产的整个生命周期,去创造新的方法,能更有效地生产有用的产品而废物较少,或者干脆没有废物。”

随着生产的发展以及人类环境意识的增强,绿色化学正发展成为化工生产的主流战略。据杜邦公司负责安全、卫生和环境的副总裁特帕说,在未来 25 年内,绿色化学将集中在以下几个方面:

- (1)减少排放和废物,目标是零排放;
- (2)提高材料、能源和水的使用效率,大量使用再生材料,更多依靠可再生资源;
- (3)更安全的流程、分配和产品;
- (4)通过诸如生命周期评价之类的手段减少总的系统影响;
- (5)使每一个资源能创造更多的消费和社会价值;
- (6)用绿色化学改变社会生活。

绿色化学将成为可持续发展的核心战略之一,随着时间的推移和技术进步,它将不再是一种奢侈品。

美国国会于 1990 年通过了《污染预防法》,以减少污染源头。作为响应,美国环保局发起了绿色化学计划,计划的目的是促进开发对人体健康和环境都危害较少的新的或改进了的化学产品和流程,定期审查化学过程时加上了健康和环境危害性问题。我国政府对环保和人民健康问题一直高度重视,随着近年来环保力度的加大和对清洁生产的大力提倡,绿色化学品的开发已成各化学公司开发新产品、改良旧品种的首选目标。

1.2 绿色化学品

绿色化学品就是化学绿色化后的产物。从一个化学产品的整个生命周期来看, 如果可能, 绿色化学品应具有三大要素:

- (1)该产品的起始原料应来自可再生的原料, 如农业废物;
- (2)产品本身必须不会引起环保或健康问题, 包括不会对野生生物、有益昆虫或植物造成损害;
- (3)当产品被使用后, 应能再循环或易于在环境中降解为无害物质。

以热聚天冬氨酸(TPA)为例, 可以说明究竟什么是绿色化学品。美国Donlar公司因开发TPA成功, 获得了1996年夏天美国第一届总统绿色化学挑战奖。聚天冬氨酸(PASP)是受海洋软体动物代谢启发于近期开发成功的一种生物高分子, 可生物降解, 是公认的绿色聚合物^[2, 3]。聚丙烯酸(PAA)是生产一次性“尿不湿”的重要化合物, 难生物降解, 而“尿不湿”目前占美国填埋固体废物总量的2%。如果用TPA代替PAA来生产尿布, 将会对固体废物填埋问题产生重大影响。作为TPA的前驱化合物天冬氨酸(ASPA), 目前已能利用生化法和化学法进行工业规模生产, 从而为TPA的工业化生产提供了物质条件。TPA的成功研究, 其影响之大就很清楚了。

1.3 中石化集团公司的“绿色化学项目”已经启动

两院院士闵恩泽是国内“绿色化学”的倡导者之一, 所著“绿色化学与化工”^[4]是化学化工工程师们的必修图书。由国家自然科学基金委员会与中国石化集团公司联合资助的、由闵恩泽院士为项目负责人的“九五”重大项目“环境友好石油化工催化化学与化学反应工程”正在结题。以中国石化股份有限公司为依托部门的基础研究发展规划项目——“石油炼制和基本有机化学品合成的绿色化学”已经启动。2001年2月28日《中国石化报》第4版刊登了“‘绿色化学’向我们走来”和“‘绿色化学’项目启动”两篇文章阐述了绿色化学是兼顾经济效益、社会效益和环保效益的最佳途径, 对我国石化事业的发展有着深远的现实意义, 表明了集团公司对绿色化学的高度重视。

2 无磷阻垢缓蚀剂的显著特点

与含磷阻垢缓蚀剂相比, 无磷药剂具有显著特点:

- (1)减轻水质的富营养化, 减轻环境污染;
- (2)有利于减轻循环水系统的细菌腐蚀和苔藻生长, 从而减少循环水杀菌灭藻剂的用量, 减轻氯气消毒后带来的二次污染;
- (3)避免循环水系统 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 垢的形成, 提高冷换设备的传热系数, 降低能量消耗;
- (4)对钙和碱容忍度高, 耐高浓度的 Cl^- 和 SO_4^{2-} 的腐蚀, 为循环水在高浓缩倍数条件下运行、减少污水排放提供了技术条件;
- (5)为开发可排放污水回用于循环水系统的高效缓蚀剂及配方提供了新的技术途径。

当然，真正意义上的绿色无磷阻垢缓蚀剂，要求从原料到中间过程，再到终端产品的全过程绿色化。随着环保要求越来越高和环保法规的逐渐完善，无磷阻垢缓蚀剂有着十分广阔应用前景，必然会在水处理药剂中占居主导地位。

3 无磷水处理缓蚀剂研究的技术难点

要使新型的无磷缓蚀剂有着十分广阔的应用前景，必须同时具备以下条件：

- (1)为绿色化学品；
- (2)优良的缓蚀性能；
- (3)与聚合物阻垢分散剂和常用杀菌剂配伍；
- (4)良好的水溶性；
- (5)经济性。

此外，寻找正确的分析测试方法是无磷阻垢缓蚀剂能否成功工业化应用的又一个关键因素。对现有的含磷阻垢缓蚀剂投加浓度的控制，一般是由控制总磷的量来达到控制整个阻垢缓蚀剂的使用浓度的目的，因为 ppm 级的阻垢缓蚀剂中的共聚物阻垢剂在水中的浓度难以直接分析测定。但对无磷阻垢缓蚀剂而言，目前还没有现成的合适的分析监测方法。如果不能找到测定无磷缓蚀剂在循环水中存在浓度方法，根本就不可能在工业循环水中应用。

4 无磷水处理缓蚀剂的研究现状

无磷水处理缓蚀剂是循环冷却水无磷阻垢缓蚀剂配方的重点和难点。一般而言，阻垢缓蚀剂配方由阻垢分散组分和缓蚀组分两部分组成，阻垢性能优良的无磷共聚物类阻垢分散剂^[5-7]品种多（见表 1），其中很多已在实际生产中得以成功应用。

表 1 无磷共聚物类阻垢分散剂

共聚物分类	举	例
丙烯酸类	AA/HPA,AA/ MAA,AA/AM, AA/AM/MAA ,AA/甲基乙基醚…	
马来酸类	MA/ VA,MA/VA/ 丙烯酸甲酯,MA/VA/ 苯乙烯, HPA/MA/AA, MA/AM, MA/MAE, MA/AA/MA, MA/AA/MAE…	
磺酸类	AA/AMPS;AA/HPA;AA/AM/AMPS;AA/甲基(乙基,乙烯,烯丙基)磺酸; AA/AMPS/AMPP;AA/HAPSE; AA/HAPSE/MA…	

注：AA=丙烯酸；HPA=丙烯酸羟丙酯；AM=丙烯酰胺；MA=马来酸酐；VA=醋酸乙烯酯
MAA=甲基丙烯酸酯；MAE=甲基丙烯酸羟乙酯；AMPS=2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸；
AMPP=2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸；HAPSE=2-羟基-3-烯丙氧基-1-丙磺酸。

自 20 世纪 90 年代以来,国内外均开发了具有生物降解性能的无磷绿色阻垢缓蚀剂聚天冬氨酸(PASP)和聚环氧琥珀酸(PESA)^[8~20],虽然它们具备一定的缓蚀性能,但并不是好的缓蚀剂,主要用做阻垢剂^[21]。

无磷水处理缓蚀剂的品种较少,从现有文献^[22, 23]看,可作为水处理缓蚀剂的无磷化合物及其主要特征见表 2。但实际上,由于各种水处理缓蚀剂自身的缺陷,使它们的应用受到限制,除钼酸盐、锌盐、葡萄糖酸钠等少数品种目前还与磷系缓蚀剂复配使用外,其它的基本上已经被淘汰,成功应用的实例很少。

表 2 无磷水处理缓蚀剂的品种和特征

分类	名 称	主 要 特 征
无 机 物	铬酸盐和重铬酸盐	缓蚀效果好;高毒,已禁止使用
	亚硝酸盐	缓蚀效果好,成本低;有致癌性,限制排放,用于密闭体系
	硅酸盐	无毒,价低;性能不稳定,缓蚀机理不清楚,使用麻烦,易结硅垢
	硼酸盐	对铸铁效果好;用于密闭体系,不单独使用
	钼酸盐	低毒无公害;价格贵,有效缓蚀浓度高,成本高
	钨酸盐与钨杂多酸	无毒无污染,不引起微生物孳生;缓蚀率低,投加量大 ^[7]
	锌盐	缓蚀增效剂,不单独使用,pH>8 时形成沉淀,排放浓度<5mg/L
	有机胺(脂肪胺,环胺,酰胺,羧酸酰胺)	品种多,毒性低,缓蚀效果好,酸性介质中效果更好;单分子保护膜机理,耐温低,要求设备表面的光洁度高,水溶性差.
	取代羧酸	形成螯合膜,缓蚀效果好;合成难,价格高,只在特殊场合使用
	巯基苯骈噻唑,苯骈三氮唑	铜缓蚀剂,对黑色金属缓蚀效果差
有 机 物	葡萄糖酸钠	无公害,价格低,兼具缓蚀与阻垢,前景看好;单独使用效果较差
	芳香族羧酸(苯甲酸,水杨酸,肉桂酸等)	有杀菌与抑菌性能;而缓蚀效果差,很少使用
	N-酰基肌氨酸	螯合型表面活性剂,效果好,无公害,易生物降解,前景看好;成本高
	淀粉,单宁和木质素,以及它们的衍生物	来源方便,价格低廉,无公害;组成不稳定,性能波动大,缓蚀效果差

无磷缓蚀剂的研究十分活跃,取得了多项成果。

石科院研究了带有长烷基链的聚醚酰胺作无磷缓蚀剂,申请了两项发明专利^[24, 25]。

马伟^[26]用天然高分子海带提取液与有关物质聚合制备了无磷缓蚀剂。

徐丽英等^[27]将天然高分子淀粉改性,减小分子量,引入羧酸等基团,得到无毒害,性能稳定,不易腐烂,易生物降解的绿色水处理剂,并研究了其缓蚀阻垢性能。

石顺存^[28]以环烷酸及二乙烯三胺为原料合成的环烷酸咪唑啉,采用冰醋酸或氯乙酸,

从油性转化为水溶性，探讨了其在工业循环水处理中作缓蚀剂的可能性。

楼宏铭等^[29]以木素磺酸钠为原料，通过预氧化、接枝共聚和螯合反应制备了无磷绿色阻垢缓蚀剂。

华东理工大学^[30]根据我国钨矿资源丰富，储藏量、生产量和出口量占世界首位这一特点，首先开发了钨酸盐系列的复合药剂，该药剂由钨酸钠、葡萄糖酸钠、聚丙烯酸钠、羧酸酰胺、锌盐组成。但原配方中尚含有有机磷，谭伟刚等^[31]又对该配方进行了无磷化研究，其药剂组成为硫酸锌、苯骈三氮唑、PASP和钨酸钠。李燕等^[32]研究了钨酸钠与PSAP对碳钢的协同缓蚀作用。

无磷有机缓蚀剂是目前大家比较关注且有发展前途和竞争力的研究领域，人们力图开发研制出性能良好、廉价、无毒、无污染的缓蚀剂新品种。从所掌握的资料看，未来的缓蚀剂组分应当是无毒、无污染的含硫、含氮、含氧等复杂结构的有机化合物及高分子聚合物。含氧有机化合物（羧酸、醚、酯、醛、酚、醇等的衍生物）与含 N、S 化合物相比，发展速度更快。

从现有资料分析，无磷有机缓蚀剂由于成本、用量、技术问题等因素，用于冷却系统中的很少，并且品种杂乱，没有形成系统，从文献中很难判断哪类化合物已成为商品，哪类仍处于研究发展阶段，哪类前景较好。但普遍存在缓蚀剂效果不理想的问题，离实际应用还有一段距离。

5 绿色化学与 21 世纪水处理缓蚀剂的发展战略

“绿色化学”这一全新概念的影响已扩展到自然科学的各个学科，影响到国民经济各个行业的发展战略，并将成为 21 世纪化学科学发展的主流方向^[33]。作为专用化学品的水处理缓蚀剂，绿色化无疑是 21 世纪水处理缓蚀剂发展的中心战略。

水处理缓蚀剂的绿色化，就是水处理缓蚀剂生产用原料和转化试剂的绿色化、生产方式和反应条件的绿色化，最重要的是目标分子产品的绿色化。因为没有目标分子就没有生产过程^[33]。从绿色化学的概念出发，结合笔者的实践和体会，水处理缓蚀剂的绿色化可以从以下几个方面入手：

5.1 对已有的绿色缓蚀剂复配

由于各种水处理缓蚀剂自身存在的缺陷，单一组分的应用受到限制，为了获得更好的缓蚀效果，利用协同效应的原理，国内外已广泛采用复合水处理缓蚀剂来控制设备的腐蚀。供复配选择的单一缓蚀剂品种有锌盐、钼酸钠、钨酸钠、葡萄糖酸钠、聚天冬氨酸、N-酰基肌氨酸等。

5.2 天然高分子改性

天然高分子及其衍生物因其原料来源广泛、无毒、易降解、价廉、易回收等特点，是一类“天然绿色”原料和药剂，在水处理界得到高度重视和广泛研究，发展很快^[34]。目前用

于绿色缓蚀剂的原料主要有淀粉、木质素纤维品、碳水化合物、油作物，菇类作物和藻类等再生资源。由于天然高分子组成不稳定，缓蚀效果波动大；此外，天然高分子具有多糖组分，在一定温度下会引起真菌等微生物的繁殖，导致降解速度太快而影响应用效果，使其应用受到限制。大量的研究^[35]表明，通过化学改性天然高分子可以制备稳定、高效、无毒的缓蚀剂。

淀粉由许多葡萄糖分子单位组成，葡萄糖是多羟基化合物，因此淀粉是一种多羟基的高分子化合物。淀粉为环状聚合物，具有“外腔亲水，内腔疏水”的特性，其外侧的大量羟基对高价金属离子有螯合作用，故天然淀粉具有一定的缓蚀阻垢性能。可以通过引进酰基、羧基、磺酸基等活性基团，来提高其缓蚀效果。

木质素是存在植物纤维中的一种芳香族高分子，木质素磺酸钠是最早使用的水处理剂之一。对木质素进行磺化、氧化、胺烷基化、接枝共聚、交联、螯合等处理有可能得到高性能的缓蚀剂。

丹宁、树胶、秸秆等天然植物也是制备缓蚀剂十分丰富的再生有机资源^[36-38]。

5.3 设计更安全的缓蚀剂

对人类健康和环境无害是任何化学产品设计的一个重要部分。要设计更安全的绿色缓蚀剂，就要认识目标产品分子结构对缓蚀等有用功效的贡献，以及对人类健康和环境的危害，通过对结构的修饰和改良使其有用功效最大化，同时使其固有的危害最小化，这样一个更安全的绿色缓蚀剂的设计就成功了。为达到这个目的，经常采用以下几种基本方法：

- (1)作用机理的分析，包括缓蚀机理和缓蚀剂本身的毒性机理。
- (2)分子构造、活性基团与缓蚀性能的相互关系。
- (3)避免使用毒性基团。
- (4)使辅助物质的量最小化。
- (5)避免使用有机溶剂，使用安全廉价的溶剂—水和超临界CO₂^[4]。
- (6)易生物降解，使生物利用度最小化。

5.4 研究不产生“三废”的原子经济性反应^[4]

美国 Stanford 大学的 B.M.Trost 教授在 1991 年首次提出了化学反应的原子经济性的概念，并因此获得了 1998 年“总统绿色化学挑战奖”中的学术奖。Trost 认为化学合成应考虑原料分子中的原子进入最终产品中的数量，原子经济性的目标是在设计化学合成时使原料分子中的原子更多或全部变成最终希望产物中的原子，不产生副产物或废物，达到废物的“零排放”。

熊蓉春^[39]以聚天冬氨酸的合成作为例作了说明。以磷酸为催化剂时，可以制得相对分子量高的线形聚天冬氨酸，但存在副产物的分离和排放问题；若不采用磷酸催化剂，通过改变反应条件，能够制得相同质量的聚天冬氨酸，但无副产物生成，实现了原子经济性合成。

需要注意的是，在产物的合成中，有时存在有副产物生成但不进行分离的情况。这并不是原子经济性反应，因为原料分子中的原子并未得到充分利用。

6 结束语

绿色环保并非易事^[40],但为了实现可持续性的发展战略,为了消灭污染、拯救地球和重造一片蓝天碧水,造福于子孙万代,必须按绿色化学的发展要求,对传统的化学化工学科重新认识和评价,从观念上、理论上和技术上进行发展和创新。水处理剂的绿色化战略是水处理学科本身的客观要求,也是我国社会可持续性发展和赶超世界先进水处理技术水平的需要。绿色化学正在重新塑造水处理剂的发展方向和改变新产品分子的设计思路。我们应加强无磷可生物降解绿色水处理剂的研究开发,寻求更多无污染、无公害的新型水处理剂,改造现有的水处理剂生产过程,促进从生产用原料、转化试剂、生产过程、反应条件和生产工艺到终端产品全过程的绿色化。

参考文献

- [1] 顾国维主编. 绿色技术及其应用. 上海:同济大学出版社,1999.5.
- [2] 熊蓉春. 工业水处理和海水淡化技术应用与发展研讨会文集. 1999,6:42~46,北京.
- [3] Ross R J, Low K C, Shannon J E. Polyaspartate scale inhibitors-biodegradable alternatives to polyacrylates. *Materials Performance*, 1997,(2):52.
- [4] 闵恩泽 吴巍等编著, 绿色化学与化工. 北京:化学工业出版社,2000.11.
- [5] 李凡修,辛焰等.共聚物类阻垢剂的研制进展.工业水处理,2000,20(3):7~10.
- [6] 喻献国,李国希等.冷却水处理用聚合物阻垢剂及其研究进展.石油化工腐蚀与防护,2001,18(5):9~11.
- [7] 应宗荣,林雪梅.高分子阻垢分散剂的研究进展.石化技术与应用,2000,18(4):226~229.
- [8] Carter,Chartles G Fan,Lai-Dulen. Method of inhibiting corrosion of metals using polytararic acids. EP0609590,1994.
- [9] J Michael Brown,John F McDowell. Method of controlling scale for mation in aqueous systems. US5062962,1991.
- [10] J Michael Brown,John F McDowell. Method of controlling scale for mation in aqueous systems. US5147555,1992.
- [11] Fuknmoto Yasuhisa,Tangiuchi Takao. Water treating agents for prevention of metal corrosion and scale generation. JP04166298,1991.
- [12] Takesi Nasako, Masako Yoshitake,et al. Relationships of structure and properties of poly(aspartic acid)s. *Macromolecules*. 1998,31:2107~2113.
- [13] Grigory Ya Mazo and Daniel A Batzel. Polyaspartare(salt) by polymerizing aspartic acid and hydrolyzing. US5939518.1999.
- [14] 熊蓉春,魏刚等.绿色阻垢剂聚环氧琥珀酸的合成.工业水处理,1999,19(3):11~13.
- [15] 吕志芳,董伟等.聚环氧琥珀酸的阻垢缓蚀性能的研究.工业水处理,2001,21(3):23~25.

- [16] 张冰如,李凤亭. 聚环氧琥珀酸的多元阻垢性能. 工业水处理,2002,22 (9):21~23.
- [17] 吕志芳,董伟等. 聚环氧琥珀酸的合成条件研究.精细石油化工,2001, (3):7~9.
- [18] 熊蓉春,董雪玲等.绿色生物高分子聚天冬氨酸的合成及其阻垢性能研究. 工业水处理,2001,21(1):17~19.
- [19] 王朝阳,任碧野等,可生物降解材料聚天冬氨酸的研究进展.高分子通报,2002,5:29~33.
- [20] 霍宇凝,刘珊.新型聚合物阻垢剂聚天冬氨酸的合成与性能.精细化工,2000,17(10):581~583.
- [21] 霍宇凝,刘珊等.99 全国水处理、节能节水、环保精细化学品学术交流会论文集.上海:华东理工大学,1999.235~240.
- [22] 汪祖模编. 水质稳定剂.上海:华东化工学院出版社,1991.12.
- [23] 胡玉国. 水处理缓蚀剂应用现状及发展方向.发展论坛,2000,23(4):5~7.
- [24] 王征,王秀等.一种无磷缓蚀剂及其制备.CN01118429,2003.1.
- [25] 王征,王秀等.一种用于循环冷却水的缓蚀剂组合物.CN01119811,2003.1.
- [26] 马伟. 用天然高分子制备缓蚀剂的方法.CN01106148,2001.2.
- [27] 徐丽英,何艳霏等.氧化淀粉水处理剂的研究.净水技术,2001,20(2):27~29.
- [28] 石顺存.环烷酸咪唑啉在水处理中的应用探讨.精细石油化工,1999,(2):36~38.
- [29] 楼宏铭,邱学青等.绿色缓蚀阻垢剂 GCL2 的研制及性能研究.四川大学学报,2002,34(5):93~96.
- [30] 陆柱,周国光等.一种钨系水处理剂的配方.CN 8510047.7,1985.
- [31] 谭伟刚,陆柱等.无磷钨系水处理剂缓蚀阻垢研究. 腐蚀与防护,2001,22 (6):237~239.
- [32] 李燕,陆柱等.钨酸盐与聚天冬氨酸对碳钢协同缓蚀作用的研究.腐蚀与防护,2001,22(9):371~374.
- [33] 熊蓉春,董雪玲等. 绿色化学与 21 世纪水处理剂发展战略.环境工程,2000,18(2):22~24.
- [34] 张建强,严莲荷等.高分子水处理剂的绿色化研究进展.江苏化工,2002,30(4):27~30.
- [35] 马华,刘学虎等.天然高分子改性制备“绿色”缓蚀剂的研究进展.第十二届全国缓蚀剂学术讨论会论文集,2001.10,青岛,17~20.
- [36] 萧遥,郭稚弧等.天然单宁改性水处理剂的制备与应用.工业水处理,1998,18(3):20~22.
- [37] 潘碌林.天然高分子改性多功能水处理剂 FIQ-C 的制备及应用. 工业水处理,2001,21(1):13~16.
- [38] 孙海梅.一种天然阻垢剂阻垢几缓蚀性能的研究.工业水处理,2000,20(5):21~24.
- [39] 熊蓉春. 董雪玲等.绿色化学与 21 世纪水处理剂发展战略.环境工程,2000,18(2):22~24.
- [40] Steven Ashley. 绿色环保并非易事. 科学,2002.8:18~19.