

新型含硫缓蚀剂的制备及其缓蚀吸附行为

杨光宏¹, 刘东^{1*}, 丁一刚¹, 查树义², 杨昌炎¹

(1 武汉工程大学绿色化工过程教育部重点实验室, 新型反应器与绿色化学工艺湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430074; 2 湖北迅达药业股份有限公司, 湖北 武穴 435400)

摘要:以右旋磷霉素左旋苯乙胺盐为起始原料制得新型含硫缓蚀剂 HEHSP-(Na)₂, 采用失重法和电化学极化法对其缓蚀效率进行了评价, 探讨了其在 Q235 钢上的吸附行为. 结果表明: HEHSP-(Na)₂ 属于混合型缓蚀剂, 在盐酸介质中缓蚀作用良好, 其吸附符合 Flory-Huggins 等温方程, 是多分子层吸附, 属于物理吸附.

关键词:缓蚀剂; 缓蚀效率; 吸附

中图分类号: TQ630.7

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.1674-2869.2012.06.005

0 引言

研究显示, 世界上每年有十分之一的金属材料被腐蚀而无法回收, 每年因腐蚀而造成的经济损失约占一个国家 GNP 的 3%~4%, 其中我国每年因腐蚀造成的经济损失就约合 2 800 亿元人民币^[1-2]. 腐蚀引起的环境污染严重破坏了生态平衡, 危及人类健康. 腐蚀介质中添加缓蚀剂是一种最常用的简捷、经济且环保的金属防腐方法. 缓蚀剂大多数是含有 N、O、S、P 等杂原子的有机化合物, 其通过物理或化学吸附在金属表面形成定向排列的保护膜, 从而减缓或抑制金属基体的腐蚀^[3]. 本研究以工业废料“右旋磷霉素左旋苯乙胺盐”为起始原料, 制备新型含硫缓蚀剂 HEHSP-(Na)₂, 并研究其缓蚀吸附行为.

1 实验部分

1.1 仪器与原料

实验仪器为 LS80-2 型电热鼓风干燥箱, SHZ-D(III) 型循环水真空泵, DZF-6050 型真空干燥箱, DF-101S 型集热式恒温加热磁力搅拌器, 华中科技大学监制的 CS300 电化学工作站; 实验原料为无水乙醇, 丙酮, 氨水, 盐酸, 氯化钾、巯基乙醇等, 均为分析纯, 购于武汉试剂公司. 右旋磷霉素左旋苯乙胺盐由企业供应.

1.2 试片的制备

Q235 钢材化学成分为(按质量分数计算): 0.330% C、0.063% Si、0.530% Mn、0.031% S、

0.009% P, 余量为 Fe. 将 Q235 钢片加工成 56 mm × 10 mm × 3 mm 的尺寸用于挂片失重测试, 加工成 φ13 mm × 5 mm 的尺寸用于极化曲线测试. 测试前, 需依次用不同级别的砂纸打磨试片, 至其表面光亮整洁, 再分别用无水乙醇和丙酮清洗、脱脂, 吹风机冷风吹干.

1.3 催化剂的制备

称取一定量干燥的木块, 将其切割成长度约 1 cm 的圆柱状块体, 置于 90 °C 烘箱内加热 3~5 h. 再称取 20 g 干燥后的木块于 200~300 °C 马弗炉内恒温碳化 10 h, 将碳化后的木块置于坩埚内, 加入 10 mL 浓硫酸于 70 °C 烘箱里磺化 5~6 h, 将得到的黑色块状材料洗涤烘干, 即得碳基固体酸催化剂.

1.4 含硫缓蚀剂 HEHSP-(Na)₂ 的制备与表征

称取干燥的右旋磷霉素左旋苯乙胺盐于烧杯中, 加入 NaOH 溶液, 搅拌至固体全部溶解, 升温后继续搅拌一定时间, 静置分层后取上层水相, 即得中间产物右旋磷霉素二钠溶液. 将其转移至三口烧瓶, 加入碳基固体酸催化剂, 并加入巯基乙醇溶液进行反应. 将反应后的母液于减压蒸馏浓缩, 析晶, 即可得到该含硫缓蚀剂 HEHSP-(Na)₂.

其合成路线如式(1).

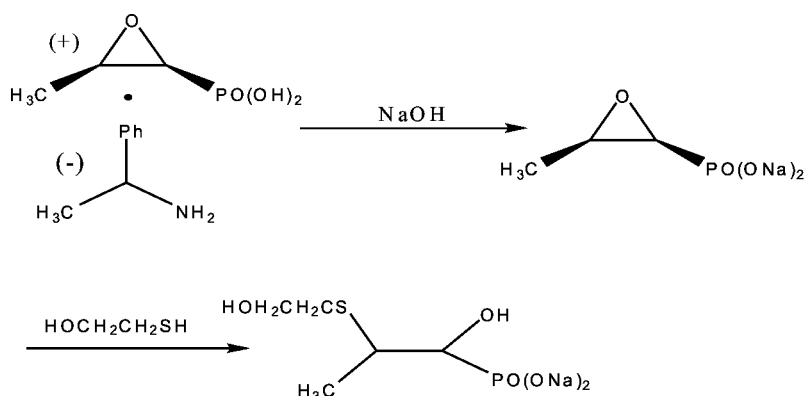
右旋磷霉素左旋苯乙胺盐、磷霉素二钠和 HEHSP-(Na)₂ 的红外光谱图如图 1 中(a)、(b)和(c)所示. 从图 1 可知, (a)中 3 100 cm⁻¹附近的振动峰为—NH₂ 伸缩振动的特征峰, 2 870 cm⁻¹附近的振动峰为—CH₃ 的伸缩振动峰, 1 650 cm⁻¹和

收稿日期: 2012-03-23

作者简介: 杨光宏(1985-), 男, 湖北孝感人, 硕士研究生. 研究方向: 金属腐蚀与防护.

指导老师: 刘东, 男, 讲师, 博士. 研究方向: 材料与电化学. *通信联系人

式(1):



1 700 cm^{-1} 附近的振动峰为苯环上 C—H 和 C=C 面内变形振动的特征峰,1 435 cm^{-1} 附近的振动峰为 P=O 双键伸缩振动的特征峰,1 380,1 260,1 155 cm^{-1} 附近的振动峰为环氧乙基伸缩振动的特征峰,(b)中 3 500 cm^{-1} 附近的振动峰为—CH₃ 的伸缩振动峰,在 1 435 cm^{-1} 附近也出现了 P=O 双键的伸缩振动峰,1 380,1 260,1 155 cm^{-1} 同样出现了环氧乙基伸缩振动的特征峰。(c)中 3 480 cm^{-1} 附近的振动峰为—OH 伸缩振动的特征峰,985 cm^{-1} 附近的振动峰为 C—S 伸缩振动的特征峰。对比(a)和(b),(c)中环氧乙基特征峰消失,—OH 特征峰出现,同时产生了新基团 C—S 的特征峰,由此确定生成的产物为 HEHSP-(Na)₂。

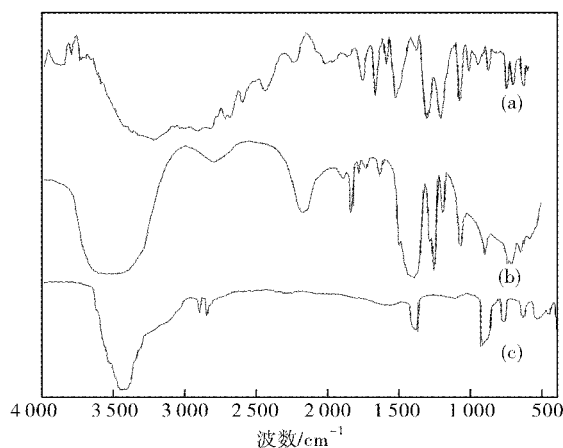


图1 几种物质的红外光谱图

Fig.1 Infrared spectrum of several substances

注:(a)右旋磷霉素左旋苯乙胺盐;(b)磷霉素二钠;
(c)HEHSP-(Na)₂。

1.5 缓蚀效率的测试方法

1.5.1 挂片失重法 在盛有 1.0 mol/L 盐酸的广口瓶中加入一定浓度的 HEHSP-(Na)₂,然后将 Q235 钢试片悬于其中。在测试温度下恒温 24 h 之后将 Q235 钢试片取出,去掉其表面的腐蚀垢,无水乙醇和丙酮清洗,冷风吹干,最后用分析天平

准确称其质量。依照式(1)~(2)计算 Q235 钢试片的腐蚀速率和 HEHSP-(Na)₂ 的缓蚀率:

$$v = (w_0 - w_i) / s \cdot t \quad (1)$$

$$\eta = [(v_0 - v_i) / v_0] \times 100\% \quad (2)$$

式中: v —腐蚀速率, $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$; w_0 —Q235 钢片腐蚀前的质量, g ; w_i —Q235 钢片腐蚀后的质量, g ; s —Q235 钢片发生腐蚀的总表面积, m^2 ; t —腐蚀反应进行的时间, h ; η —缓蚀剂的缓蚀效率, %; v_0 , v_i —空白和加入 HEHSP-(Na)₂ 时, Q235 钢片在盐酸中的腐蚀速率, $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ 。

1.5.2 电化学极化法

利用传统的三电极体系。用环氧树脂封装 Q235 钢试片,仅留出圆形的工作端面,将其作为工作电极,铂电极作为辅助电极,饱和甘汞(SCE)电极作为参比电极,进行电化学测试的系统为 CS300。主要研究在 1 mol/L 盐酸介质中,当 HEHSP-(Na)₂ 使用浓度范围为 0~0.1 mg/L 时,其对 Q235 钢缓蚀作用的影响。进行动电位扫描测试时,扫描速度为 0.5 mV/s,电位扫描范围为 ± 200 mV (相对于开路电位),运用一般的三参数法(i_{ba} , i_{bc} , i_{corr})对极化曲线上的弱极化区进行拟合,获得相关的电化学参数。其中,缓蚀效率 η 可由如下公式^[4] 计算得出:

$$\eta = [(i_{\text{corr},0} - i_{\text{corr}}) / i_{\text{corr},0}] \times 100\% \quad (3)$$

式中: $i_{\text{corr},0}$, i_{corr} —分别代表不加和加入 HEHSP-(Na)₂ 的腐蚀电流密度。

2 结果与讨论

2.1 HEHSP-(Na)₂ 浓度对缓蚀效率的影响

图2所示的是室温下,在 1.0 mol/L 盐酸介质中不同使用浓度的 HEHSP-(Na)₂ 对 Q235 钢极化曲线的影响。从中可以发现, Q235 钢腐蚀电流

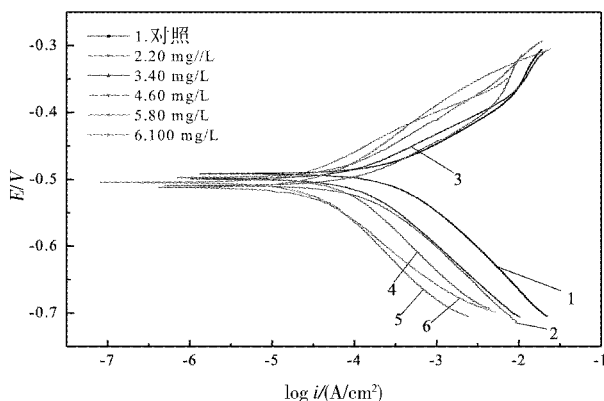


图 2 室温下 1.0mol/LHCl 溶液中不同 HEHSP-(Na)₂

量对 Q235 钢腐蚀电化学极化曲线的影响

Fig. 2 Effect of HEHSP-(Na)₂ content on corrosion polarization of Steel Q235 in 1.0 mol/L HCl solution at room temperature

表 1 1.0 mol/LHCl 介质中测试温度对 HEHSP-(Na)₂ 缓蚀作用的影响

Table 1 Effect of test temperature on inhibition efficiency of HEHSP-(Na)₂ in 1.0 mol/L HCl

质量浓度/ (mg/L)	$i_{\text{corr}}(25\text{ }^{\circ}\text{C})$ / (mA/cm ²)	η /%	$i_{\text{corr}}(40\text{ }^{\circ}\text{C})$ / (mA/cm ²)	η /%	$i_{\text{corr}}(50\text{ }^{\circ}\text{C})$ / (mA/cm ²)	η /%	$i_{\text{corr}}(60\text{ }^{\circ}\text{C})$ / (mA/cm ²)	η /%
空白对照	0.262	—	0.420	—	0.870	—	4.815	—
20	0.122	53.4	0.267	36.4	0.644	26.0	3.910	18.8
40	0.109	58.4	0.181	56.9	0.455	47.7	2.935	39.0
60	0.066	74.8	0.128	69.5	0.338	61.1	2.109	56.2
80	0.030	88.5	0.092	78.1	0.264	69.7	1.738	63.9
100	0.028	89.3	0.071	83.1	0.242	72.2	1.661	65.5

表 2 失重法测得的测试温度对 HEHSP-(Na)₂ 缓蚀作用的影响

Table 2 Effect of test temperature on inhibition efficiency of HEHSP-(Na)₂ by weight loss method

t /°C	质量浓度/ (mg/L)	v /[g/(m ² ·h)]	η /%
25	空白对照	2.853	—
	100	0.274	90.4
40	空白对照	4.573	—
	100	0.796	82.6
50	空白对照	9.474	—
	100	2.549	73.1
60	空白对照	52.431	—
	100	17.669	66.3

HEHSP-(Na)₂ 的缓蚀作用受其使用浓度的影响较为显著,在低浓度范围内,其缓蚀效率随使用浓度增加而呈上升趋势;当使用浓度超过一定值后,HEHSP-(Na)₂ 的缓蚀效率提高不明显,趋于一定值.测试温度明显影响着 HEHSP-(Na)₂ 的缓蚀作用:随测试温度的升高,HEHSP-(Na)₂ 的缓蚀效率出现下降趋势.25~60 °C 采用极化曲

密度随着 HEHSP-(Na)₂ 使用浓度的增大而显著减小,HEHSP-(Na)₂ 的缓蚀效率随其使用浓度的增加而增加.还可以从图 2 中可知,HEHSP-(Na)₂ 的加入并未导致 Q235 钢的腐蚀电位发生明显移动,因此可以确定出 HEHSP-(Na)₂ 是一种混合型缓蚀剂^[5]. HEHSP-(Na)₂ 在 Q235 钢电极表面能够形成完好致密的保护层,阻碍腐蚀粒子与 Q235 钢接触,而起到缓蚀效果,称为“几何覆盖效应”^[6].

2.2 温度对 HEHSP-(Na)₂ 缓蚀效率的影响

HEHSP-(Na)₂ 对 Q235 钢的缓蚀作用不仅受其使用浓度的影响,还受体系温度的影响.从表 1 可知,通过电化学极化曲线法测试 25~60 °C 温度范围内不同浓度的 HEHSP-(Na)₂ 缓蚀作用具有相同的变化趋势,其缓蚀效果如图 3 所示.

线法测试 HEHSP-(Na)₂ 的缓蚀效率最大分别为 89.3%、83.1%、72.2%、65.5%,而这些实验结果与表 2 中采用挂片失重测得的数据比较吻合.

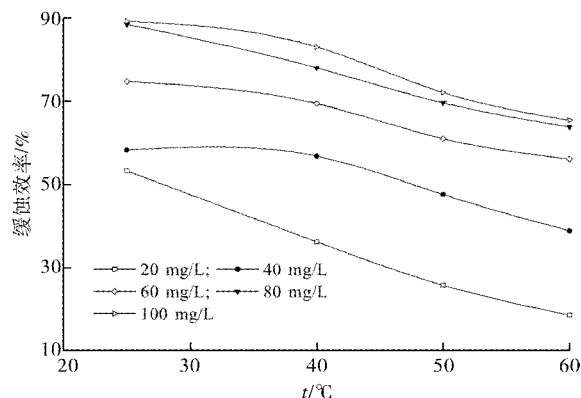


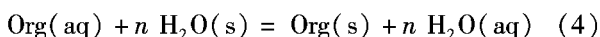
图 3 1.0mol/LHCl 介质中不同测试温度对 HEHSP-(Na)₂ 缓蚀作用的影响

Fig. 3 Effect of test temperature on inhibition efficiency of HEHSP-(Na)₂ in 1.0 mol/L HCl

2.3 HEHSP-(Na)₂ 的缓蚀吸附行为

探讨 1.0mol/L 盐酸介质中 HEHSP-(Na)₂ 在 Q235 钢表面的吸附规律是为了进一步研究

HEHSP-(Na)₂ 的缓蚀作用机制. 而一般有机物在金属表面的吸附过程可认为是溶液中有有机物分子 Org(aq) 与吸附在金属表面的水分子 H₂O(s) 之间通过取代方式进行的:



式中: $n-1$ 个有机物分子取代吸附在金属表面水分子的个数.

覆盖度 θ (可用缓蚀率 η 替代) 与缓蚀剂浓度 c (mol/L) 之间的关系可用 Flory-Huggins 等温方程^[7] 描述:

$$\theta/(1-\theta)^n = (c/55.5) \exp(-\Delta G/RT) \quad (5)$$

$$\lg(\theta/c) = \lg \frac{\exp(-\Delta G/RT)}{55.5} + n \lg(1-\theta) \quad (6)$$

$$\lg(\theta/c) = \lg K = n \lg(1-\theta) \quad (7)$$

式中: 55.5 为 1 L 溶液中水的物质的量, ΔG 为吸附标准 Gibbs 函数 (kJ/mol), 与温度有关, 而与覆盖度无关. K 为常数. $n \geq 1$ 说明缓蚀剂是单分子层吸附, $n < 1$ 则为多分子层吸附^[8]. 以温度 40 °C 为例, 通过电化学极化测试, 将得到的 θ 列于表 3.

表 3 不同 HEHSP-(Na)₂ 浓度下的覆盖度

Table 3 Coverage θ at different concentration of HEHSP-(Na)₂

$c/(\text{mol/L})$	θ	$\lg(\theta/c)$	$\lg(1-\theta)$
7.69E-5	0.364	3.68	-0.20
1.54E-4	0.569	3.57	-0.37
2.31E-4	0.695	3.48	-0.52
3.08E-4	0.781	3.40	-0.66
3.85E-4	0.831	3.33	-0.77

以 $\lg(\theta/c)$ 作为纵坐标, $\lg(1-\theta)$ 作为横坐标, 进行线性拟合, 拟合曲线如图 4 所示.

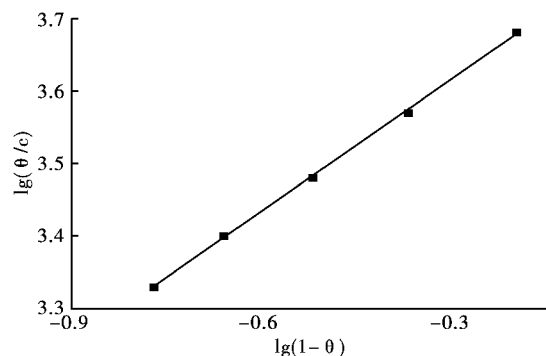


图 4 $\lg(\theta/c)$ 与 $\lg(1-\theta)$ 的关系

Fig. 4 Relationship between $\lg(\theta/c)$ and $\lg(1-\theta)$

从图 4 可以发现, 该拟合曲线的线性关系良好, 其相关系数为 0.99, 表明 HEHSP-(Na)₂ 在 Q235 钢上的吸附符合 Flory-Huggins 等温方程. 其中, $\lg(\theta/c) = 0.60 \lg(1-\theta) + 3.79$, $n = 0.60 < 1$, 说明 HEHSP-(Na)₂ 在 Q235 钢上的吸附是多分子层吸附, 属于物理吸附.

3 结 语

a. HEHSP-(Na)₂ 能作为一种新型含硫缓蚀剂. 在 1.0 mol/L HCl 介质中, HEHSP-(Na)₂ 作用良好, 缓蚀效率随着其使用浓度的增加而增大, 随着测试温度的上升而呈下降趋势, 室温下 HEHSP-(Na)₂ 使用质量浓度 80 mg/L 时, 其缓蚀效率接近 89.3%.

b. HEHSP-(Na)₂ 在 Q235 钢上的吸附符合 Flory-Huggins 等温方程, 是多分子层吸附, 属于物理吸附.

参考文献:

- [1] 肖纪美. 腐蚀总论—材料的腐蚀及其控制方法[M]. 北京: 化学工业出版社, 1994: 245.
- [2] Dillon C P. Corrosion in the Chemical Process[M]. New York: McGraw-Hall, 1987: 1.
- [3] 周晓湘, 刘建平. 酸洗缓蚀剂的应用现状及发展趋势[J]. 工业水处理, 2002, 22(1): 16-19.
- [4] 柳鑫华, 于静敏, 梁英华. 海水介质中绿色缓蚀剂的研究进展[J]. 材料保护, 2007, 40(4): 42-46.
- [5] Ashassi-Sorkhabi H, Majidi M R, Seyyedi K. Investigation of inhibition effect of some amino acids against steel corrosion in HCl solution[J]. Applied Surface Science, 2004(225): 176-185.
- [6] 曹楚南. 腐蚀电化学原理[M]. 2 版. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [7] Abd-El-Nabey B A, Khamis E, Ramadanetal M S. Application of the kinetic-thermodynamic model for inhibition of acid corrosion of steel by inhibitors containing sulfur and nitrogen[J]. Corrosion, 1996, 52(9): 671-679.
- [8] 李晓伟, 高延敏, 李燕熙, 等. 氨基乙酸在预腐蚀 A3 钢表面的吸附行为[J]. 应用化学, 2009, 26(10): 1232-1235.

(下转第 26 页)