

壳聚糖在 1 mol/L HCl 中对 Q235 碳钢的缓蚀性能及机理研究

谭福能¹, 庞雪辉^{1,2}, 隋卫平¹, 张洁¹, 侯保荣²

(1. 济南大学 化学化工学院, 山东 济南 250022; 2. 中国科学院 海洋研究所, 山东 青岛 266071)

摘要: 用失重法、动电位极化测试考察不同质量浓度、温度下, 壳聚糖在 1 mol/L HCl 溶液中对碳钢的缓蚀作用及机理。结果表明: 随缓蚀剂质量浓度增加, 壳聚糖的缓蚀效率升高, 腐蚀速率下降; 温度升高, 腐蚀速率加快, 但缓蚀效率并未下降, 333 K 时缓蚀效率仍可达 93.8%; 壳聚糖在金属表面的吸附行为符合 Langmuir 吸附等温线, 其与金属表面的相互作用以化学作用为主; 利用动电位极化测试研究碳钢电极在空白及添加缓蚀剂的腐蚀液中的电化学行为及其动力学缓蚀机理, 结果表明: 壳聚糖可有效抑制金属电极的阴极和阳极反应, 缓蚀效率可达 91.0%, 自腐蚀电流减至 38.6 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, 阴极和阳极反应机理未发生改变。

关键词: 盐酸; 缓蚀; 失重法; 极化

中图分类号: TG174

文献标识码: A

文章编号: 1000-3096(2011)07-0040-05

碳钢因其低廉的成本、良好的力学性能及实用性, 广泛应用于工业生产中^[1-4]。酸洗方法也广泛应用于工业中去除锈蚀及废弃金属上的附着物, 盐酸是酸洗液中的一种。为了防止酸洗过程中金属基底不必要的损失及酸洗液的过量消耗, 常添加缓蚀剂对在役金属采取一定的保护^[5-11]。虽然用缓蚀剂是一种成本低廉、效率颇高和适用性强的措施^[12-13], 然而近年来工业生产中所使用的缓蚀剂对环境所表现出的生物毒性, 尤其是铬酸盐^[5]、有机磷^[14], 已引起各国的重视。因而这类缓蚀剂逐渐被限量或禁止使用^[15-16], 这促使对缓蚀剂的开发与应用研究, 集中在高效、绿色以及多功能等方面。

本研究利用失重实验、动电位极化曲线测试、分析壳聚糖在 1 mol/L HCl 溶液中的缓蚀性能、缓蚀过程及缓蚀机理, 以期开发一种新型环境友好缓蚀剂提供一定的理论依据。

1 实验

1.1 试剂、材料

实验所用的碳钢型号为 Q235; 盐酸溶液浓度为 1 mol/L, 由 37% 分析纯盐酸与未除氧的二次蒸馏水稀释而成; 所需壳聚糖(又称脱乙酰壳多糖, 是由甲壳素进一步脱乙酰化后得到的线性、天然含氨基的聚糖), 质量浓度为 0.005、0.01、0.02、0.04、0.1、0.2 g/L, 用未添加缓蚀剂浓度为 1 mol/L 的盐酸底液作为空白对照试样。测试时间为 3 h, 测试温度为

303、313、323、333 K。

1.2 失重测试

将 15.3 mm×15.3 mm×30.3 mm 的碳钢块用水相砂纸(150 #, 400 #, 600 #, 800 #, 1000 #)逐级打磨, 蒸馏水冲洗, 丙酮去油、无水乙醇脱水, 干燥至恒重, 电子天平称重($\pm 0.0001\text{g}$), 测试温度为 303 K, 浸没测试时间为 3 h。测试完毕后超声清洗腐蚀物, 无水乙醇清洗后干燥至恒重。

1.3 动电位极化测试

电化学测试在 LK2005Z 恒电位仪上进行。采用 3 电极系统, 铂电极为辅助电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 碳钢电极为工作电极。工作电极与腐蚀介质的接触面积为 1 cm^2 , 其余部分均用环氧树脂固封。测试温度为 303 K, 测试前工作电极在待测腐蚀介质中浸泡 5~10 min, 然后进行动电位极化测试, 扫描电位范围: -1000~0 mV, 扫描速率为 0.5 mV/s, 相关参数用 Tafel 直线外推法处理得到。

收稿日期: 2010-06-11; 修回日期: 2010-07-22

基金项目: 国家科技支撑计划项目(2007BAB27B01); 中国博士后科学基金项目(20090461269); 山东省博士后自主创新基金(200902040); 中国科学院海洋研究所海洋腐蚀与防护研究发展中心开放基金项目(200901005); 济南大学博士基金项目(XBS0899)

作者简介: 谭福能(1985-), 男, 云南文山山人, 硕士研究生, 研究方向: 电化学传感器的机理及应用, E-mail: pxh791118@163.com

2 结果与讨论

2.1 失重测试

此法是一种检测金属腐蚀速率较经典的方法, 根据腐蚀前后金属试样重量的变化来计算金属腐蚀速率, 失重法可采用下式计算腐蚀速率:

$$v=(m_0-m_1)/At \quad (1)$$

式中 v 为金属腐蚀速率($\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{h}$), m_0 为试样腐蚀前的质量(g), m_1 为腐蚀并除去腐蚀产物后试样的质量(g), A 为试样暴露在腐蚀介质中的表面积(m^2), t 为测试时间(h), 利用下式计算缓蚀率:

$$\eta=(1-v_1/v_0)\times 100\% \quad (2)$$

v_1 为加入缓蚀剂后试片的腐蚀速率($\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{h}$), v_0 为空白腐蚀介质中试片腐蚀速率($\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{h}$)。

图 1 为缓蚀效率与缓蚀剂质量浓度的关系。由图 1 可知, 在任一温度下, 随缓蚀剂质量浓度的增大, 缓蚀效率开始时显著增大, 当缓蚀剂的质量浓度达到 $0.1\text{g}/\text{L}$ 时, 缓蚀效率趋于平缓, 同时在任一温度下, 壳聚糖的缓蚀性能都存在相同的趋势, 说明壳聚糖在本文中的测试条件下应有一质量浓度极值, 对于这一工作, 将在本课题组后续的研究中进行。不同温度下, 空白及添加缓蚀剂的腐蚀液中试样的腐蚀速率与缓蚀剂浓度、温度的关系如图 2 所示。

由图 2 可知, 不同温度下, 碳钢在 $1\text{mol}/\text{L}$ HCl 溶液中腐蚀速率随缓蚀剂浓度的增大而显著降低, 这表明加入的物质对碳钢在盐酸溶液中的腐蚀有较强的抑制作用, 但温度的升高不利于缓蚀剂缓蚀性能的发挥。

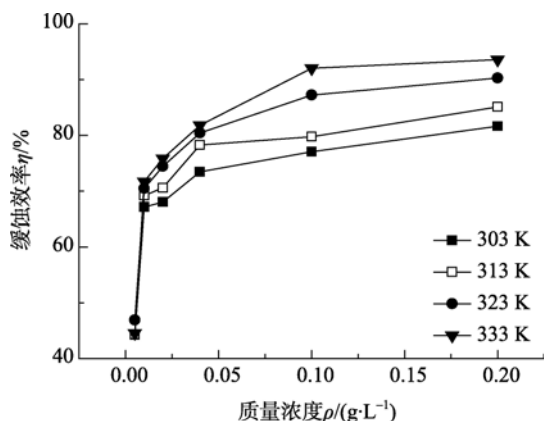


图 1 缓蚀剂质量浓度与缓蚀效率的关系

Fig. 1 Relationship between inhibitor concentration and inhibition efficiency

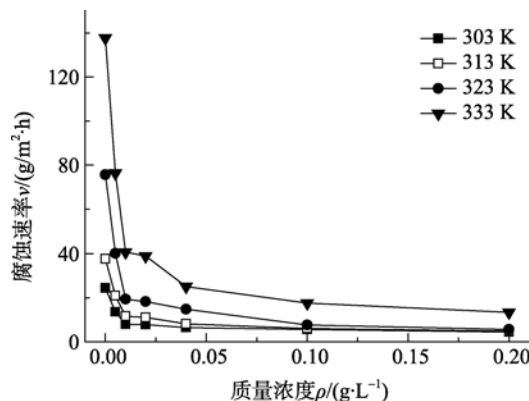


图 2 缓蚀剂质量浓度与腐蚀速率的关系

Fig. 2 Relationship between inhibitor concentration and corrosion rate

2.2 动电位极化曲线

303 K 时, 在空白及添加不同质量浓度缓蚀剂的腐蚀液中, 电极的动电位极化曲线见图 3。表 1 列出了相应的拟合参数: 电极的总腐蚀电流密度 J_c 、自腐蚀电位 E_c 、阴极和阳极的 Tafel 斜率 β_c 、 β_a 。缓蚀效率 η 按下式计算:

$$\eta=(J'_c-J_c)/J_c\times 100\% \quad (3)$$

式中, J'_c 、 J_c 分别为空白腐蚀液及添加不同质量浓度缓蚀剂的腐蚀液中通过电极的腐蚀电流密度。

由图 3、表 1 可知, 空白溶液和加有缓蚀剂的溶液的自腐蚀电位变化不大, 极化曲线的两个分支的电流密度均趋向于变小的方向, 同时变化趋势未发生变化, 表明加入缓蚀剂后, 碳钢电极在 $1\text{mol}/\text{L}$ 的 HCl 溶液中的阴极和阳极腐蚀电流密度均急剧减小, 通过电极的总的腐蚀电流密度 J_c 显著减小, 同时阴极和阳极的反应机理未改变。

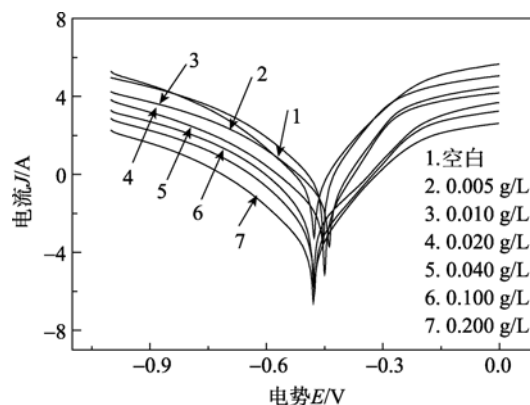


图 3 电极在 $1\text{mol}/\text{L}$ HCl 腐蚀液中的极化曲线

Fig. 3 Polarization curves of electrode in hydrochloric acid etching solution ($c=1\text{mol}/\text{L}$)

表 1 碳钢在空白及添加缓蚀剂的腐蚀液中的电化学参数

Tab. 1 Electrochemical parameters of carbon steel in pure etching solution and chitosan etching solution

$\rho(\text{g/L})$	$E_c(\text{mV})$	$J_c(\mu\text{A}/\text{cm}^2)$	$a(\text{mV}/\text{dec})$	$c(\text{mV}/\text{dec})$	$H(\%)$
空白	-453	424	34.0	-46.3	
0.005	-438	223.4	34.7	-46.8	47.3
0.01	-447	187.0	45.1	-56.7	55.9
0.02	-447	155.6	57.6	-65.8	63.3
0.04	-456	122.1	60.2	-76.5	71.2
0.1	-445	61.9	66.3	-85.6	85.4
0.2	-458	38.6	75.0	-96.0	91.0

由表 1 可知, 缓蚀剂的添加对溶液中电极的阴极和阳极曲线的 Tafel 斜率产生了影响, 但随质量浓度的增大, β_c 增大, β_a 也略有增加, 说明阴极和阳极同时受到一定程度的抑制; 阴极过程受到的抑制程度大于阳极过程, 说明壳聚糖是阴极抑制为主的混合型缓蚀剂。

随阳极极化的增强, 阳极极化曲线出现特征不同的 3 个区域: 第 1 段为微极化区, 缓蚀剂刚刚起缓蚀作用的区域; 第 2 段为弱极化区, 为壳聚糖发生良好缓蚀作用的“平台区”; 第 3 段为强极化区, 腐蚀电流密度急剧增大, 电极表面的缓蚀剂分子发生大量脱附的无缓蚀作用区, 在阳极极化足够大时, 被缓蚀剂分子所覆盖的金属表面部分也不再“稳定”, 发生金属的阳极溶解过程, 溶解速率随极化的增强迅速增大, 产生这一现象的原因是: 当存在过量的热运动及溶解的金属离子的冲击力时, 壳聚糖分子在金属表面的吸附-脱附平衡被打破, 吸附率小于脱附率时, 缓蚀剂分子在碳钢表面的覆盖程度迅速减小, 导致碳钢的阳极溶解电流密度进一步增大, 并引起更多的壳聚糖分子脱附, 构成具有自加速特征的阳极过程, 此过程最终导致吸附在碳钢表面的缓蚀剂分子脱附殆尽, 缓蚀剂覆盖程度趋近于零, 碳钢表面就像无缓蚀膜那样成为“裸”表面, 此时, 缓蚀剂层已失去对阳极过程的抑制作用。

2.3 缓蚀剂分子缓蚀行为的热力学分析

缓蚀剂分子在金属表面的覆盖度 $\theta(\%)$ 可由下式计算得到^[17-18]:

$$\theta = \frac{J_C^0 - J_C}{J_C^0} \quad (4)$$

式中, W_0 为空白腐蚀液中试样的失重量, W 为添加壳聚糖的腐蚀液中的试样的失重量。

一般认为, Langmuir 等温线是研究有机缓蚀剂

在金属表面作用行为的最合适型之一。根据 Langmuir 等温线, 在一定条件下缓蚀剂在碳钢表面的覆盖度 θ 与缓蚀剂浓度 c 关系可表示为:

$$\frac{c}{\theta} = c + \frac{1}{K} \quad (5)$$

式中: K 为吸附平衡常数。图 4 为以 C/θ 为纵坐标, 以 C 为横坐标作图得到的不同温度下的 Langmuir 等温线。根据直线截距可求得不同温度下吸附平衡常数 K 。

图 4 显示, C/θ 与 C 之间具有良好的线性关系, 相关系数达到 0.999 27(303 K)。拟合出的直线的斜率为 1.06, 接近于 1。因此, 1mol/L HCl 溶液中缓蚀剂在碳钢表面的行为均符合 Langmuir 吸附等温线。据图 4 计算出不同温度下的吸附平衡常数 K 为 1.09×10^2 , 这说明缓蚀剂在碳钢表面具有一定的附着能力。

为了进一步研究不同温度下缓蚀剂在碳钢表面的作用特征, 由平衡常数 K 求得吸附自由能 ΔG_m ,

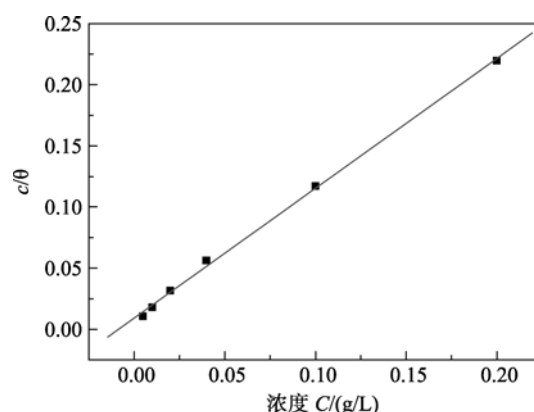


图 4 壳聚糖在 1 mol/L HCl 溶液中碳钢表面的 Langmuir 吸附等温线(303 K)

Fig. 4 Langmuir adsorption isotherm of chitosan on surface of carbon steel in hydrochloric acid solution(303K), $c(\text{HCl})=1\text{mol/L}$

见公式(5):

$$K = \exp(-\Delta G_m / RT) / C_{\text{solvent}} \quad (6)$$

式中: C_{solvent} 为溶剂水的浓度, 为 55.5 mol/L。

将 K 带入公式(5), 求得作用自由能 ΔG_m 为 -1.9×10^{-5} J/mol。缓蚀剂分子在不同温度下的作用自由能 ΔG_m 均小于 0 说明不同温度下缓蚀剂分子在碳钢表面的吸附是自发过程。根据热力学可知, 当 $|\Delta G_m| < 40$ kJ/mol 时, 吸附过程以物理作用为主; 当 $|\Delta G_m| > 40$ kJ/mol 时, 则以化学作用为主^[19,20]。缓蚀剂不同温度下在碳钢表面的自由能 $|\Delta G_m|$ 小于 20 kJ/mol, 因此缓蚀剂分子在碳钢电极表面的作用过程主要为物理作用。

3 结论

通过失重测试和动电位极化测试, 对壳聚糖在 1 mol/L 的 HCl 中对碳钢的缓蚀性能及机理进行探究。

(1)失重测试表明: 不同温度下, 缓蚀剂的添加使得碳钢的腐蚀程度明显减轻, 碳钢的失重量和腐蚀速率随缓蚀剂质量浓度的增大而减小, 缓蚀剂的缓蚀效率随质量浓度的增大而增大, 虽然温度的增加使得腐蚀增加, 但缓蚀效率未受其影响。

(2)动电位极化测试表明: 缓蚀剂加入后, 自腐蚀电流密度 J_c 显著变小, 壳聚糖是抑制阴极为主的混合型缓蚀剂, 并未改变阴极和阳极的反应机制。

参考文献:

- [1] Azhar M, Mernari B, Traisnel M, et al. Corrosion inhibition of mild steel by the new class of inhibitors [2, 5-bis(n-pyridyl)-1,3,4-thiadiazoles] in acidic media[J]. Corros Sci, 2001, 43(12): 2229-2238.
- [2] Bouklah M, Hammouti B, Aouniti A, et al. Thiophene derivatives as effective inhibitors for the corrosion of steel in 0.5 M H₂SO₄[J]. Prog Org Coat, 2004, 49: 225-228.
- [3] Quraishi M A, Sardar R, Jama D. Naturally occurring products as corrosion inhibitors[J]. Bull Electrochem, 2004, 20: 171-178.
- [4] 雷鸿毅. 高浓度盐酸对钢铁的腐蚀机理[J]. 腐蚀与

- 防护技术, 1992, 2(4): 8-11.
- [5] Sykes J M. 25 Years of Progress in Electrochemical Methods[J]. Br Corr J, 1990, 25: 175-183.
- [6] 霍宇凝, 刘珊, 陆柱, 等. 聚天冬氨酸对碳酸钙阻垢性能的研究[J]. 工业水处理, 2004, 24(2): 46-48.
- [7] 潘献辉. 盐酸中 BMPT 对不锈钢缓蚀性能的探讨[J]. 腐蚀与防护, 1999, 20(4): 156-159.
- [8] 李爱魁, 李国敏, 郭兴蓬, 等. 缓蚀剂在 N80 钢上吸附行为研究[J]. 电化学, 2003, 9(3): 314-319.
- [9] 张万友, 陈月芳, 李洵, 等. 复配型绿色植物缓蚀剂对盐酸溶液中 A3 钢的缓蚀作用[J]. 华北电力技术, 2002, 1: 9-11.
- [10] Fu J S. Analysis of corrosion of bottom reboiler of regeneration tower of gas pesul furization unit[J]. Petrochemical Corros Prot, 1999, 16(1): 6-7.
- [11] 周欣, 杨怀玉, 蔡铎昌, 等. 低碳钢在富含 H₂S 乙醇胺溶液中的腐蚀及缓蚀抑制[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2005, 25(2): 79-83.
- [12] 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: 71-73.
- [13] Fontana M G. Corrosion Engineering[M]. Singapore: McGraw-Hill, 1986: 26-30.
- [14] Riggs J O L. Corrosion inhibitors[M]. Houston: TX Press, 1973: 151.
- [15] Sinko J. Challenges of chromate inhibitor pigments replacement in organic coatings[J]. Prog Org Coat, 2001, 42: 267-282.
- [16] Manahan S E. Environmental chemistry[M]. Boca Raton: CRC Press 1996: 36-41.
- [17] 魏宝明. 金属腐蚀理论及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 1995: 46-47.
- [18] 张天胜. 缓蚀剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 32-34.
- [19] 曹楚南. 混合电位下的法拉第导纳[J]. 中国腐蚀与防护学报[J], 1993, 13, 91-100.
- [20] 曹楚南. 腐蚀电化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 1994: 146-148.

The mechanism and inhibition effect on chitosan for mild steel in 1mol / L HCl

TAN Fu-neng¹, PANG Xue-hui^{1,2}, SUI Wei-ping¹, ZHANG Jie¹, HOU Bao-rong²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, University of Jinan, Jinan 250022, China; 2. Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China)

Received: Jun., 11, 2010

Key words: hydrochloric acid; corrosion; corrosion inhibitor; weight loss; polarization

Abstract: We systemically studied the inhibiting effect of chitosan on metal corrosion in 1 mol/L HCl by weight loss and electrochemical measurement. The results of weight loss measurement showed that inhibition efficiency increased and the corrosion rate decreased with the increasing concentration of chitosan, reaching 13.8g/(m²·h) at 333 K, and corrosion rate increased but the inhibitory efficiency did not decrease with the increase of temperature, reaching 93.8% at 333 K. The thermodynamic adsorption behavior of inhibitor on the metal surface fitted well with Langmuir isotherm, the interaction between the inhibitor and the metal surface depended more on the chemical action. The electrochemical behavior was studied by dynamic polarization method. The results showed that the inhibitors suppressed cathodic and anodic process of electrode corrosion, inhibition efficiency reached 91.0%, the corrosion current reached 38.6 μA/cm², the corrosion potential did not shift obviously, and the cathodic and anodic reaction mechanism did not change.

(本文编辑: 康亦兼)

(上接第 39 页)

Bacteriostatic action of 11 fluoroquinolones to bacterium *Aeromonas hydrophila*

SU Zhen-xia^{1,2}, XIAO Hui^{1,2}, CHEN Lie-huan^{1,2}, ZHANG Yong-li¹

(1. Huaihai Institute of Technology, School of Marine Science, Lianyungang 222005, China; 2. Jiangsu Marine Resources Development Research Institute, Chitins Research and Development Center, Lianyungang 222005, China)

Received: Jul., 6, 2010

Key words: Fluoroquinolone(FQs); *Aeromonas hydrophila*; minimum inhibitory concentration; minimum bactericidal concentration

Abstract: In this experiment, agar diffusion method was used to study antibacterial effect of 11 fluoroquinolones(FQs) on *Aeromonas hydrophila*. The inhibition zone was measured, and the double tube dilution method was used to study minimum inhibitory concentration (MIC) and minimum bactericidal concentration (MBC). The results showed that Levofloxacin hydrochloride, Ofloxacin, and Sarafloxacin hydrochloride had better antibacterial effect on *A. hydrophila*, and the MIC of the three medicines were 0.012, 0.024, 0.024mg/L, respectively. The Enrofloxacin lactate, Enrofloxacin hydrochloride, and Ofloxacin had the same MBC value of 1.563 mg/L.

(本文编辑: 康亦兼)