

# 绿色海水缓蚀剂的研究进展

## Study of green corrosion inhibitors in seawater

邵丽艳<sup>1</sup>, 周玉波<sup>1</sup>, 李言涛<sup>2</sup>, 侯保荣<sup>2</sup>, 于志刚<sup>1</sup>

(1. 中国海洋大学 化学化工学院, 山东 青岛 266003; 2. 中国科学院 海洋研究所, 山东 青岛 266071)

中图分类号: TG174.42

文献标识码: A

文章编号: 1000-3096(2005)07-0084-03

海水作为一种很有利用价值的自然资源, 可以从其中提取食盐、镁、溴、碘等重要物质, 在淡水紧缺地区, 也可以进行海水淡化, 补充生活用水。另外海水广泛作为滨海电厂的循环冷却水, 缓解淡水资源供不应求的紧张状态, 降低生产成本。天然海水在所有这些利用领域必然涉及碳钢等金属设备的防腐问题。在海水环境中保护金属设备的方法有多种, 添加缓蚀剂是一种工艺简便、成本低廉、适用性强的措施。

最早有关海水中碳钢缓蚀剂的报道是英国的 Clay 于 1946 年提出的以甲醛作为海水中碳钢的缓蚀剂<sup>[1]</sup>。20 世纪 50~60 年代国外科学家对海水介质中的缓蚀剂进行了大量的研究, 发现铬酸盐、重铬酸盐、亚硝酸钠对海水介质中的碳钢及有色金属具有较好的缓蚀作用, 但这些盐类所要求的用量均较高, 达几千甚至上万 mg/L。该时期的缓蚀剂研究均是从提高缓蚀剂效率出发, 没有考虑到环境污染问题。

在地球生态环境日益恶化并对海洋资源有巨大依赖的今天, 化学品的开发和利用越来越受到人们的关注, 海水缓蚀剂的应用也是这样。因此, 本着环境保护的原则, 开发无毒无害、可生物降解的环境友好高效绿色缓蚀剂, 已成为中外缓蚀剂方面学者的共识, 并且在该领域已进行了不少探索。

### 1 研究进展

20 世纪 70 年代初, 研究人员开发了低磷酸盐、高 pH 值的碱性水处理方法, 应用在循环冷却水处理

中, 完成了从无机磷酸盐到有机多元磷酸酯、有机多元磷酸的过渡, 后又进一步开发了磷排放量更低的 2-羟基膦基乙酸。同是 70 年代, Mor<sup>[2]</sup> 比较了某些有机酸钙盐作为海水中碳钢缓蚀剂的缓蚀效果, 发现葡萄糖酸酐的缓蚀效果最好, 先后对葡萄糖酸盐如 Mn, Co, Cd, Zn 等进行了研究。

20 世纪 80 年代, 国内外科研人员虽然对一些有机物、天然产物的缓蚀性进行了一些研究, 但缓蚀剂组分在复合的过程中所涉及的缓蚀成分并不都是无毒的, 提出是绿色缓蚀剂的很少, 明确提出应用于海水环境的绿色缓蚀剂更未见报道。

20 世纪 90 年代, 绿色海水缓蚀剂的研究开始活跃起来。1993 年 Mueller 等<sup>[3]</sup>用聚天冬氨酸模拟蚝壳蛋白质片断, 发现海水中 AISI1018 低碳钢的缓蚀效果与聚天冬氨酸的剂量有关, 当质量浓度达 100 $\mu$ g/ml 时, 缓蚀剂达到最大效率 60%, 且聚天冬氨酸的缓蚀性与剂量和时间有关。1994 年 Hernandez 等<sup>[4]</sup>研究假单胞菌属细菌对低碳钢在海水中的缓蚀作用, 结果发现暴露在人造海水中, 其抗蚀性比在电化学技术控制的天然海水中增加, 但把这种附有细菌的试样放入流动的天然海水体系中, 在开始两周内缓蚀影响消失。

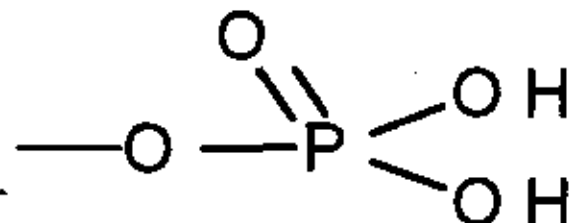
收稿日期: 2005-03-21; 修回日期: 2005-04-30

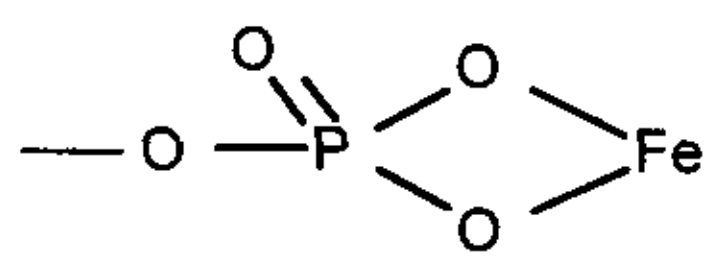
作者简介: 邵丽艳 (1979-), 女, 山东威海人, 硕士研究生, 主要从事绿色海水缓蚀剂的研究, 电话: 0532-2898742, E-mail: liyanshao17@hotmail.com; 李言涛, 通讯作者, 副研究员, 电话: 0532-2898742, E-mail: ytli98@163.com

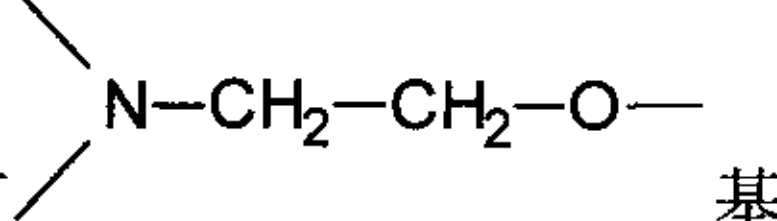


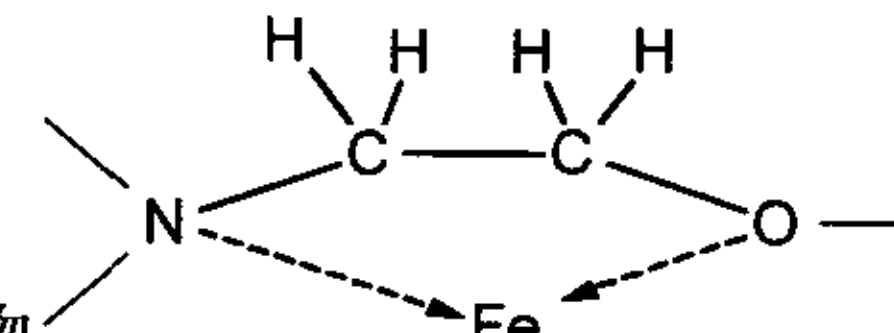
同年 Kalota 等人<sup>[5]</sup>测试了低分子质量的氨基酸-天冬氨酸 ( $C_4H_7NO_4$ ) 对钢的缓蚀性能, 结果显示, 当 pH 低于 9.5~10 时, 天冬氨酸能加速腐蚀, 当 pH>10 时, 它起缓蚀作用, 并指出其他低分子质量的氨基酸也具有类似的缓蚀性能。

1997 年郭良生等<sup>[6]</sup>从循环冷却水和储油罐制作用水的腐蚀问题出发, 研究了磷酸三乙醇胺-磷酸二氢盐在海水环境中的缓蚀效果, 他认为磷酸三乙醇胺

分子中含有  基团能与阳极反应产物  $Fe^{2+}$  或基体上的铁原子化合, 生成不溶性的

, 能与基体牢固结合, 同时

磷酸三乙醇胺分子中还含有  基团, 其中 N,O 都是电子给予体能与  $Fe^{2+}$  螯合,

生成五元螯合物 , 在金属

表面起屏蔽作用。试验结果表明  $N [CH_2CH_2OPO(OH)_2]_3$  质量分数为  $135 \times 10^{-6} \sim 225 \times 10^{-6}$  时能在天然海水中的钢铁表面形成一层化学稳定性好的保护膜, 能有效地抑制钢铁的海水腐蚀, 缓蚀效率可达到 97% 以上, 具有使用浓度低, 缓蚀效率高, 原材料价廉易得, 无毒、无污染等特性。1998 年郭良生等<sup>[7]</sup>又进一步研制了 XM-404 海水介质缓蚀剂 (是由钼酸钠、醇胺磷酸酯和磷酸二氢锌按一定比例组成的), 并将 A3 钢试样放在含有不同浓度该种缓蚀剂的厦门港天然海水中浸泡 180h 进行实验。结果显示, XM-40 海水介质缓蚀剂在  $80 \times 10^{-6} \sim 280 \times 10^{-6}$  的质量分数范围内, 缓蚀率都能达到 98.5% 以上, 是一种高效、廉价、无毒的缓蚀剂。1998 年杨朝晖等<sup>[8]</sup>用正交实验法, 对所选的磷酸盐、葡萄糖酸钙、硫酸锌、十二烷基硫酸钠、对氨基苯磺酰胺、丹宁酸、四硼酸钠及钼酸钠等 8 种成分对海水中碳钢的复配缓蚀效果进行研究, 筛选出由磷酸盐、葡萄糖酸钙、硫酸锌组成的复合配方。结果表明, 由质量分数  $100 \times 10^{-6}$  葡萄糖酸钙,  $300 \times 10^{-6}$  硫酸锌和  $200 \times 10^{-6}$  磷酸盐组成的复配缓蚀剂, 对海水

中碳钢的缓蚀率可达 89.09%。1998 年杨晓静等<sup>[9]</sup>研究改性甲壳胺 (羧甲基化改性)、羟基乙叉二膦酸、十二烷基苯磺酸钠各自在天然海水中对 A3 钢的缓蚀性能的同时, 重点研究了上述三组份复合缓蚀剂在典型腐蚀体系天然海水中对 A3 钢的缓蚀效应。试验发现, 单一组份甲壳胺或羟基乙叉二膦酸天然海水中对 A3 钢的缓蚀性能仅为 20%~40%, 而将三组份复合, 缓蚀率最高能达到 92%, 缓蚀性能明显高于单一组份, 且具有用量少、效率高、无污染的特点。1999 年杨晓静等<sup>[10]</sup>又研究羟乙基改性甲壳胺分子用于工业循环水中, 并与 S-6350, Pc-604 缓冲性能进行比较。分别在 40℃, 50℃, 60℃ 都采用 40, 50, 80, 110mg/L 质量浓度的缓蚀剂对 A3 钢进行失重实验。结果显示改性后的甲壳胺的缓蚀性优于 S-6350, Pc-604, 重现性好。1999 年印度科研人员 I.H.Farooqi 等<sup>[11]</sup>将阔叶碱、姜黄色素等天然产物的水溶萃取物用作在冷却水体系中低碳钢的缓蚀剂, HEDP 若与天然化合物水溶萃取物混合更能提高其缓蚀效率。同年林整<sup>[12]</sup>以甘薯、白玉兰和扶桑等植物茎、叶作为钢在 3%NaCl, 5%HCl, 5% $H_2SO_4$  溶液中的缓蚀剂, 分析比较得到 3 种缓蚀剂对钢在 3 种介质中的阴极过程均有抑制作用, 程度与添加量有关。1999 年赵永韬等<sup>[13]</sup>研究舰船压水舱的防护时, 用多元醇磷酸酯、多元醇聚磷酸酯、聚磷酸盐、正磷酸盐等复配得到 YKI-5 海水介质缓蚀剂, 以海水中 907A 钢做失重实验的结果显示, YKI-5 质量分数大于  $100 \times 10^{-6}$  时, 试样即看不到宏观腐蚀, 表面形成了较好的缓蚀膜。他又进一步用电化学阻抗谱 (EIS) 分析了 YKI-5 对 907A 钢在海水介质中的缓蚀机理, 得出了 YKI-5 在海水体系中为混合型缓蚀剂, 在质量分数高于  $150 \times 10^{-4}$  为负催化效应; 而在较低浓度时, 为活性位置覆盖效应, 缓蚀机理及效率随浓度变化。

进入 21 世纪, 西班牙 Areas 等利用  $CeCl_3$  对 3.5% 的 NaCl 介质中铝合金和伽伐尼钢进行了缓蚀研究, 发现  $CeCl_3$  对铝合金 AA5038 的保护原理是  $Al_6-(Mn, Fe, Cr)$  与 Ce 形成了永久性阴极保护膜, 而对于伽伐尼钢则是形成  $Ce(OH)_4$  保护膜。2001 年林玉珍等<sup>[14]</sup>创制了铝-硅联合缓蚀剂, 适用于静、动态淡水及海水循环体系中碳钢的防护, 具有很好的缓蚀效果, 并且整个生产过程符合严格的环保要求, 无三废产生。同年马伟将“用天然高分子制备缓蚀剂的方法”申请了发明专利, 主要是采用除味、软化、发酵、灭



菌和聚合等工艺,用天然高分子海带提取液与有关物质聚合制备缓蚀剂,该种缓蚀剂加入量在 $200 \times 10^{-6} \sim 400 \times 10^{-6}$ 时,对钢铁和铜的缓蚀率可达99%以上。2003年公平等<sup>[15]</sup>用分子设计和官能团剪裁方法,结合有机缓蚀剂分子在金属表面和氧化膜表面的配位理论,选择葡萄糖酸钙、葡萄糖酸锌、蒜素、丙烯酸聚合物、椰子油基烷醇酰胺、APG、OCTA、多聚磷酸钠等多种缓蚀剂成分,研究复配后对海水中907碳钢的缓蚀作用,并用正交实验筛选出葡萄糖酸钙、硫酸锌和OCTA研究确定出300 mg/L:200 mg/L:200mg/L最佳复配比。试验得出,在海水中添加了该配比的绿色混合型缓蚀剂,907碳钢在预膜完成后缓蚀效率可达到95%以上。2003年滕鑫等<sup>[16]</sup>以月桂酰氯、氢氧化钠、L-谷氨酸、丙酮、盐酸为原料新合成了N-月桂酰基-L-谷氨酸(LGS)。实验确定,LGS是一种阳极型缓蚀剂,并进一步研究与钼酸钠的协同缓蚀效应,获得了比单一使用LGS缓蚀效果更好的LGS-钼酸钠-柠檬酸钠复配型缓蚀剂,研究发现,该种缓蚀剂可用于工业冷却水中,不仅高效,而且比葡萄糖更易生物降解。2003年张忠平<sup>[17]</sup>为防止使用工业中盐水体系钻井液、完井液产生的腐蚀,用月桂酸、 $\text{PCl}_3$ 、肌氨酸钠合成了月桂酰肌氨酸(LS),通过酰胺N和羧基O在铁表面形成五元螯合物进行防护,并且发现LS与HEDP和 $\text{Zn}^{2+}$ 以100,20,20mg/L复配,缓蚀效果更好。

综上所述,目前绿色海水缓蚀剂主要是天然高分子化合物、对天然产物进行改性获得的化合物、人工合成的有机高分子化合物,不难发现,单一组份的缓蚀效果不太理想,对缓蚀组份进行复配,可大大提高缓蚀效果。但在绿色海水缓蚀剂的研究方法上,仍以经典的失重法和电化学方法为主,对于表面分析技术和其它高科技检测手段应用还比较少,目前一些新型缓蚀剂的机理研究还有待进一步深入。

## 2 展望

绿色海水缓蚀剂因其使用方便、高效、无毒、廉价,受到广泛的关注,有广阔的发展空间。今后一段时间,绿色海水缓蚀剂研究可望在以下几个方面取得重要进展。(1)探索从天然植物、海产动植物中提取、分离、加工新型缓蚀剂的有效成分,同时加强人工合成多功能基的低毒或无毒的有机高分子型缓蚀剂的研究工作。(2)利用医药、食品、工业副产品、农副产品提取缓蚀剂组分,并进行复配或改性处理研制缓蚀剂,实现资源的优化利用。(3)进一步对钼酸盐、钨酸盐、硼酸盐、改性硅酸盐和铈盐等无机缓蚀剂进行研究,提高其缓蚀性能,同时要注意开发有机缓蚀剂与无机缓蚀剂的协同效应。(4)利用现代先进的分

析手段,研究缓蚀剂分子在金属表面上的行为及作用机理,加强复配型绿色缓蚀剂的研究和开发。

### 参考文献:

- [1] 郭良生,黄霓裳,余兴增.海水中碳钢缓蚀剂研究进展[J].厦门科技,1999,5:2-3.
- [2] Mor E D, Wrubl C. Zinc gluconate as an inhibitor of corrosion mild steel in sea water[J]. *Br Corros*,1976,11(4):199-203.
- [3] Mueller E, Sibes C S, B.J.Little. Peptide interactions with steel surfaces: inhibition of corrosion and calcium carbonate precipitation[J]. *Corrosion Science*,1993,49(10):829-835.
- [4] Hernandez G, Kucera V, Thierry D, et al. Corrosion inhibition of steel by bacteria[J]. *Corrosion Science*,1994,50(8):603-608.
- [5] Kalota D J, Silvermam D, C. Behavior of aspartic acid as a corrosion inhibitor for steel[J].*Corrosion Science*,1994,2:138-145.
- [6] 郭良生,石小燕,黄霓裳,等.海水中磷酸三乙醇胺-磷酸二氢盐对钢铁的缓蚀作用[J].材料保护,1997,30(8):13-15.
- [7] 郭良生,黄霓裳,石小燕,等.XM-404海水介质缓蚀剂对钢铁的缓蚀作用[J].表面技术,1998,27(3):18-19.
- [8] 杨朝晖,王庆璋.海水介质中碳钢缓蚀剂的研究[J].海洋科学,1998,1:62-64.
- [9] 杨晓静,钱倚剑,于文霞,等.三组份复合缓蚀剂的协同效应研究[J].四川化工与腐蚀控制,1998,1(1):12-17.
- [10] 杨晓静,钱倚剑.改性甲壳胺与S-6350,PC-604缓蚀性能的比较研究[J].材料保护,1999,32(6):18-19.
- [11] Farooqi I H, Aqbal H, Quraishi M A, et al. Study of low cost eco-friendly compounds as corrosion inhibitors for cooling systems[J]. *Anti-Corrosion Methods and Materials*,1999,46(5):328-331.
- [12] 林整.几种植物的茎叶作为缓蚀剂对钢的阴极极化行为的影响[J].福州大学学报(自然科学版),1999,27(4):108-111.
- [13] 赵永韬,吴建华,赵常就.YKI-5海水介质缓蚀剂对907A钢的缓蚀行为及其机理研究[J].腐蚀与防护,1999,20(11):490-492,520.
- [14] 林玉珍,李增才,雍兴跃,等.铝-硅联合缓蚀剂的创制及应用研究[J].精细与专用化学品,2001,7:24-26.
- [15] 公平,杜敏,王庆璋,等.天然海水中绿色碳钢缓蚀剂的研究[J].电化学,2003,9(4):416-421.
- [16] 滕鑫,王莉.新型缓蚀剂N-月桂酰基-L-谷氨酸的合成与性能研究[J].精细与专用化学品,2003,23:19-21.
- [17] 张忠平.月桂酰肌氨酸的合成和缓蚀性能评价[J].安徽化工,2003,3:7-8.

(本文编辑:刘珊珊)