

植物型缓蚀剂提取及灰色系统对其效果评价

刘峥^{1,2}, 林原斌¹, 高灵杨²

1. 湘潭大学 化学学院, 湘潭 411104; 2. 桂林工学院 材料与化学工程系, 桂林 541004

摘要: 研制了一种环保型酸洗缓蚀剂. 采用索氏提取法从橙皮中提取酸洗缓蚀成分, 用静态失重法确定酸洗缓蚀剂的最佳缓蚀条件: 在研究范围内, 腐蚀温度控制在 35℃, 腐蚀时间 5 小时 20 分钟, 盐酸酸度为 2%, 缓蚀剂浓度为 0.5% 时, 缓蚀效果最好; 而与六亚甲基四胺复配使用后, 缓蚀效果更佳, 缓蚀效率达到 96%. 利用电化学极化曲线对其缓蚀机理进行探讨, 发现其为阳极型缓蚀剂. 通过考察温度对缓蚀效率的影响, 得出缓蚀剂的加入使碳钢在盐酸中溶解反应的活化能升高的结论. 通过 Frumkin 吸附等温式的拟合计算, 得到缓蚀成分在碳钢上的吸附为单分子层吸附, 且吸附分子间表现为斥力. 运用灰色模型 GM(1, 1) 对缓蚀效果进行评价和预测, 也得到较理想的结果.

关键词: 酸洗缓蚀剂; 橙皮; 缓蚀效率; 灰色系统; 预测

中图分类号: TG174. 42 文献标识码: A 文章编号: 1002-6495(2007)02-0137-04

EXTRACTION OF CORROSION INHIBITOR FROM PLANT AND APPRAISE OF INHIBITION EFFICIENCY BY GRAY SYSTEM

LIU Zheng^{1,2}, LIN Yuan-bin¹, GAO Jiong-yang²

1. The College of Chemistry of Xiangtan University, Xiangtan 411105;

2. Department of Material and Chemical Engineering, Guilin Institute of Technology, Guilin 541004

Abstract: A new type of environmental-friendly corrosion inhibitor for carbon steel is prepared by extracting corrosion inhibitor from orange husk by using Soxhlet extractor. The inhibition efficiency of the inhibitors is investigated by measuring weight loss of the steel. The results show that the inhibition efficiency of the inhibitor of 0.5% is the best for 2% HCl solution at 35℃. Here the synergistic action of the inhibitors and hexa-methyl-tetra-amine is also investigated. The result shows that the synergy of the two compounds is so intensive to enable the corrosion inhibition efficiency higher than 90%. The corrosion current densities and corrosion potential for steel in HCl acid solution are measured. By the Tafel polarization curve, we can conclude that it's anionic inhibitor. The fitting of adsorption isotherm of Frumkin show that its molecules are absorbed on steel surface by single layer with repelling action between the adsorbed molecules. The results also show that the gray model GM(1, 1) may be used to percast the performance of the inhibitors.

Keywords: acid corrosion inhibitor; orange hull; gray system forecast

腐蚀是现代工业和生活中的重要破坏因素, 据估计, 腐蚀造成的直接经济损失约占当年国民经济生产总值的 1.5~4.0%. 缓蚀剂是一种当它以适当的浓度和形式存在于环境(介质)中时可以防止或减缓腐蚀的化学物质或复合物, 它在工业水处理、石油天然气的开采、机械、化工、交通运输及航空航天领域中解决腐蚀与防护问题发挥着极其重要的作用. 近年来, 随着人类环境保护意识的增强和可持续发展

思想的深入, 对缓蚀剂的开发和应用也提出了新的要求, 不断开发对环境不构成破坏作用即环保型缓蚀剂成为未来缓蚀剂的发展方向^[1]. 植物性缓蚀剂具有选择性能优良, 便宜易得, 安全无毒, 排放不引起环境污染的特点, 因此引起人们的重视^[2~8].

灰色系统理论是我国学者邓聚龙教授提出的, 是研究灰色系统分析、建模、预测、决策和控制的理论. 缓蚀剂理论自 20 世纪 50 年代以来, 虽然已获得较大的发展, 但与实际应用相比则有很大的差距, 更谈不上“理论指导实践”. 利用灰色理论对灰色问题的预测取得了较好的效果, 而如何利用灰色理论探测缓蚀剂的结构参数与缓蚀性能方面的研究, 却很少见报导^[9].

本文对橙皮中的缓蚀成分(以下用“CP”表示)进行了提

收稿日期: 2005-11-22 初稿; 2006-05-09 修改稿

作者简介: 刘峥(1962-), 女, 在读博士, 教授, 从事材料的腐蚀与防护研究

Tel: 0773-2822859 E-mail: Lisa4.6@163.com

取,考察了缓蚀成分的缓蚀效率、协同效应和缓蚀机理,并运用灰色系统的GM(1,1)对这种植物型缓蚀剂的缓蚀效果进行了评价和预测。

1 实验方法

1.1 主要试剂、材料和仪器

橙皮(市售);六亚甲基四胺(AR,广州南方化玻公司);盐酸(CP,汕头市光华化学厂);乙醇(AR,广州市东红化工厂);硫脲(AR,湘中地质研究所).CHI660A 电化学工作站(上海辰华仪器公司);实验中所用基体为 A3 碳钢片,规格为 $46\text{ mm} \times 25\text{ mm} \times 1.5\text{ mm}$, $S_{\text{表}} = 1486\text{ mm}^2$ 。

1.2 实验方法

1.2.1 橙皮中缓蚀成分的提取 将适量橙皮用水洗净,凉干、剪碎,称取大约 30 g,装入索氏提取器中,再按橙皮:蒸馏水 = 1:3 的比例,加入蒸馏水,加热提取 6h,真空抽滤,所得滤渣,再以橙皮:蒸馏水 = 1:3 的比例加入蒸馏水,再次提取,合并两次滤液,减压浓缩,即得缓蚀剂(CP)。

1.2.2 缓蚀效果评价方法 本实验测定 CP 的缓蚀效率的方法是失重法.实验步骤如下:

碳钢片→打磨→冷水洗→丙酮洗→冷水洗→化学除油→冷水洗→吹干→粗称→精称→酸洗液中恒温浸泡 4 小时→冷水洗→热水洗→冷水洗→擦干→吹干→二次称重。

按下式计算腐蚀速率 V 和计算缓蚀效率 η 。

$$V = \frac{W_0 - W_i}{S \cdot t} (\text{g/m}^2 \cdot \text{h}) \quad (1)$$

式中: W_0 为试片原重(g); W_i 为腐蚀后的试片质量(g); S 为试片暴露在酸洗液中的表面积(m^2); t 为腐蚀时间(h)。

$$\eta = \frac{V_0 - V_i}{V_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: V_0 为未加缓蚀剂时,试片在酸洗液中的腐蚀速度($\text{g/m}^2 \cdot \text{h}$); V_i 为加了缓蚀剂后,试片在酸洗液中的腐蚀速度($\text{g/m}^2 \cdot \text{h}$)。

2 结果与讨论

2.1 酸洗液浓度对缓蚀效率的影响

由图 1 可以看出:随着酸洗液酸度的升高,碳钢的腐蚀速度加快,CP 的缓蚀效率逐渐降低,当酸度达到 10% 后,缓蚀效率急剧下降;但后来缓蚀效率变化缓慢,但随着酸浓度的增加,缓蚀效率越来越差,直到失效.这说明该缓蚀剂在较小的酸度范围内均有较好的缓蚀效果,但不适合高酸度下的缓蚀要求。

2.2 腐蚀时间对缓蚀效率的影响

由图 2 可以看出:随着腐蚀时间的延长,腐蚀速度和缓蚀效率均变化不大.这说明该缓蚀剂能在适当时间范围内保持缓蚀特性.但后来缓蚀率下降、腐蚀速率提高,说明该缓蚀剂不能在很长时间内使用。

2.3 酸洗温度对缓蚀效率的影响

从图 3 可以看出:温度使缓蚀效率下降,但是下降的趋势不是很大。

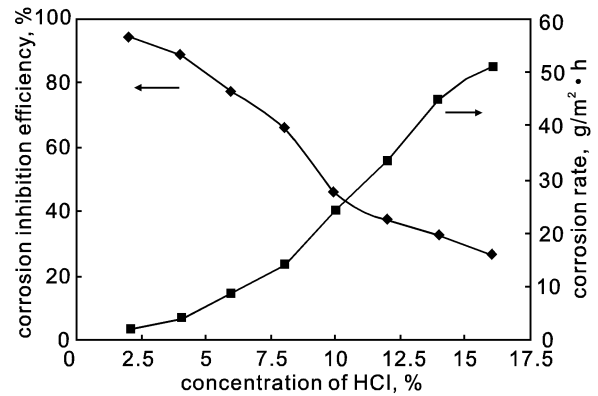


Fig. 1 Corrosion inhibition efficiency and corrosion rate of carbon steel in HCl solutions in presence of 0.30% CP

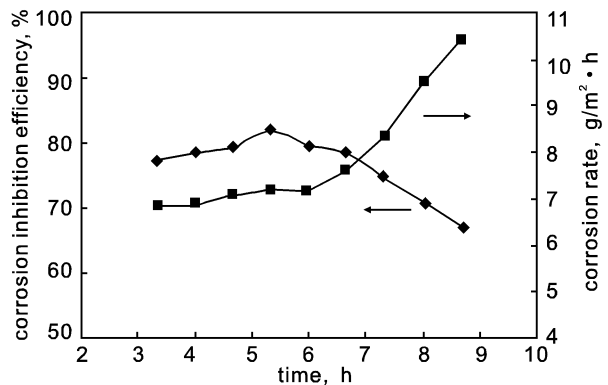


Fig. 2 Effect of time on corrosion inhibition efficiency and corrosion rate

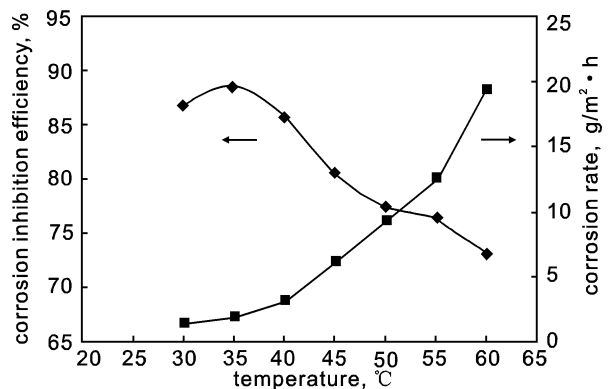


Fig. 3 Effect of temperature on corrosion inhibition efficiency and corrosion rate

2.4 缓蚀剂浓度对缓蚀效率的影响

从图 4 可以看出:CP 用量越大,碳钢的腐蚀速度越小,缓蚀效果越好;但是,当缓蚀剂的浓度达到 0.40% 后,缓蚀剂用量的增加对缓蚀效率的影响开始变小。

2.5 协同效应

从表 1 中可看出:CP 与六亚甲基四胺以 2:1 的比例复配使用时,缓蚀率较高。

2.6 缓蚀机理初探

2.6.1 缓蚀剂类型的确定——Tafel 极化曲线的测定 将

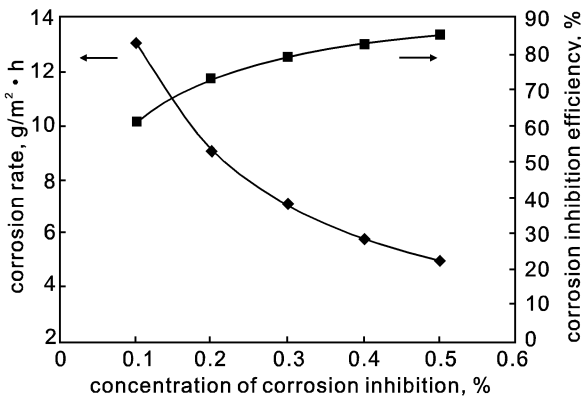


Fig. 4 Effect of concentrations of CP on corrosion inhibition efficiency and corrosion rate of carbon steel in 7.1% HCl solution

Table 1 The synergistic action of two compounds

corrosion inhibitions	S	U	CP	U + CP 1: 2	S + CP 1: 2	blank
corrosion velocity g/m ² h	4.7	1.6	1.9	0.7	2.3	17.8
corrosion inhibition efficiency, %	73.5	91.0	89.3	96.3	87.0	0

注:其中 U 为六亚甲基四胺;S 为硫脲

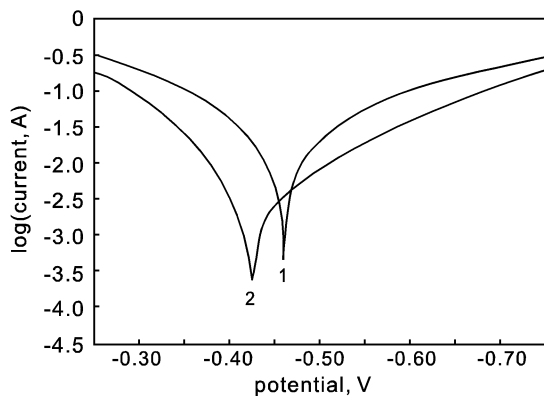


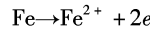
Fig. 5 Tafel polarization curve in absence and presence of CP

两碳钢片分别浸入 CP 浓度为 0.33% 的 1.0 mol/L 盐酸溶液和未加缓蚀剂的 1.0 mol/L 盐酸溶液,测其 Tafel 极化曲线,实验结果见图 5. 从中可以看出,加入缓蚀剂后测得的极化曲线的自然腐蚀电位移,说明该缓蚀剂主要抑制阳极反应,即为阳极型缓蚀剂. 从图 5 中可知:腐蚀电流(i): $\log(i_1) = -1.3$ 或 $i_1 = 0.050A$, $\log(i_2) = -1.9$ 或 $i_2 = 0.013A$,加入缓蚀剂的腐蚀电流(i_2)小于未加缓蚀剂的腐蚀电流(i_1),说明加入缓蚀剂能阻止碳钢被腐蚀的速率.

可以做如下解释:由于铁等过渡金属原子具有未占据的空 d 轨道,易接受电子. 而缓蚀成分中含有大量带有氧原子的基团,具有一定的供电子能力,两者可以形成配位键而发生化学吸附. 由于化学吸附是由缓蚀剂向金属提供电子对,因此多为抑制阳极反应^[10].

2. 6. 2 缓蚀剂对碳钢在盐酸中溶解活化能的影响 碳钢

在盐酸中的阳极反应可表示为:



根据阿累尼乌兹方程,腐蚀速率可以表示为:

$$V = A \exp\left(-\frac{W}{RT}\right) \quad (3)$$

式中:V 为金属的腐蚀速度(g/m² · h);A 为指前因子;W 为反应的表观活化能(kJ/mol);T 为绝对温度(K).

将式(3)两边取对数,得:

$$\ln V = -\frac{W}{RT} + \ln A$$

根据不同温度下测得的碳钢腐蚀速度,利用 $\ln V$ 和 $1/T$ 作图,得到线性回归方程,根据线性回归方程计算活化能 W 值、频率因子 A 值,结果见表 2.

由表 2 可以看出:CP 在碳钢表面的吸附,虽使碳钢在盐酸中的阳极反应的指前因子 A 增大,但同时使表观活化能升高,且 A 值的上升带来的影响远小于 W 值上升所带来的影响,导致缓蚀速率下降.

2. 6. 3 缓蚀剂在碳钢上的吸附研究 选择 Frumkin 吸附等温式来拟合 CP 在碳钢上的吸附规律. Frumkin 吸附等温式为:

$$BC = \frac{\theta}{1-\theta} \exp(-2a\theta) \quad (4)$$

式中 B 为吸附平衡常数;C 为被吸附物的摩尔浓度,本实验中用质量百分比浓度代替; θ 为表面覆盖度,本实验中用缓蚀效率代替;a 为被吸附粒子间的作用力常数.

$\theta < a < 2$ 时,分子间为引力; $a < \theta$ 时,分子间为斥力. 将(4)式两边取对数,整理得:

$$\ln \frac{\eta}{(1-\eta) \cdot C} = 2a\eta + \ln B$$

根据不同浓度下测得的缓蚀率,利用 $\ln \frac{\eta}{(1-\eta) \cdot C}$ 与 η 作图,得到线性回归方程: $\ln \frac{\eta}{(1-\eta) \cdot C} = -1.2141\eta + 8.0935$ (相关系数 $r = 0.9995$),显然 a 为负值,缓蚀剂分子间表现为斥力.

2. 7 灰色系统在缓蚀剂效果预测与评价中的应用

本实验主要运用 DPS 软件中的 GM(1,1) 模型对不同的缓蚀剂浓度、不同的缓蚀时间、不同的酸浓度、不同的温度下的缓蚀效果作了预测与评价,结果见表 3 至表 6.

Table 2 W and A of blank and 0.3% CP(carbon steel)

system	W, kJ/mol	A
7.1% HCl	56.672	4.541×10^{10}
7.1% HCl + 0.3% CP	76.676	1.417×10^{13}

Table 3 Forecast and analysis of gray system for different concentration of CP

concentration of corrosion inhibition, %	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7
data of observation, η	0.730	0.790	0.828	0.852	\	\
predicted data, η	0.741	0.779	0.819	0.861	0.905	0.952
residual error	-0.011	0.011	0.009	-0.009		
error, %	-1.49	1.44	1.05	-1.00		

对当前模型的评价 $C = 0.1148, P = 1.0000$.

Table 4 Forecast and analysis of gray system for different acidity

concentration	4	6	8	10	12	14	16
data of observation, η	0.8872	0.7746	0.6624	0.4550	0.3698	\	
predicted data, η	0.9176	0.7438	0.6029	0.4888	0.3962	0.321	0.260
residual error	-0.0303	0.0309	0.0594	-0.0337	-0.0264		
error, %	-3.4201	3.9823	8.9687	-7.4109	-7.1427		

对当前模型的评价 $C=0.1802, p=1.0000$.

Table 5 Forecast and analysis of gray system for different temperature

temperature, $^{\circ}\text{C}$,	35	40	45	50	55	60	65
data of observation, η	0.8872	0.8592	0.8065	0.7727	0.7642	\	\
predicted data, η	0.8861	0.8505	0.8165	0.7837	0.7542	0.722	0.693
residual error	0.0011	0.0086	-0.0100	-0.0110	0.0118		
error, %	0.1248	1.0018	-1.2337	-1.4260	1.5493		

对当前模型的评价 $C=0.1954, p=1.0000$.

Table 6 Forecast and analysis of gray system for different time

time, h	4.0	4.7	5.3	6.0	6.7	7.3	8
data of observation, η	0.7860	0.7944	0.820	0.810	0.786	\	\
predicted data, η	0.7960	0.7961	0.7963	0.7965	0.7966	0.797	0.797
residual error	-0.1000	-0.0017	0.0230	-0.0010	-0.103		
error, %	-1.2679	-0.2142	2.8034	-0.1237	-1.3119		

对当前模型的评价 $C=0.8680, p=0.4000$.

根据小误差概率 P 和方差比 $C(P > 0.95, C < 0.35$ 为好), 模型除对缓蚀时间预测评价不理想外, 对不同的酸浓度、不同的温度、不同的缓蚀剂浓度下的缓蚀剂的缓蚀行为预测评价均令人满意。

3 结论

1. 采用索氏提取法从橙皮中提取酸洗缓蚀成分, 研制成功一种新型环保型酸洗缓蚀剂。

2. 研制的新型环保型酸洗缓冲剂为阳极型缓蚀剂。该缓蚀剂的加入使碳钢在盐酸中溶解反应的活化能升高, 其缓蚀成分在碳钢上的吸附为单分子层吸附, 且吸附分子间表现为斥力。

3. 运用灰色模型 $GM(1, 1)$ 对缓蚀效果进行评价和预测, 也能得到较理想的结果

参考文献:

- [1] 郑家葵, 黄魁元. 缓蚀剂科技发展历程的回顾与展望[J]. 材料保护, 2000, 33(5): 11.
- [2] 范洪波. 新型缓蚀剂的合成与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004, 28.
- [3] A Y E-Etre. Inhibition of aluminum corrosion using opuntia extract [J]. Corrosion Science, 2003, 45: 2485.
- [4] 刘峥. 糠醛对碳钢缓蚀性能的研究[J]. 材料保护, 2001, 34(4): 8.
- [5] 刘峥, 熊根良. 植物型缓蚀剂的研制及应用[J]. 腐蚀与防护, 2003, 24(4): 146.
- [6] 韩颖, 闫卫东, 孔祥莲. 利用天然野生植物制取缓蚀剂的研究[J]. 现代化工 1998, (4): 23.
- [7] 张天胜, 缓蚀剂[M]. 北京: 化学工业出版社 2002. 2, 129, 130, 133.
- [8] 张键, 雷海辉, 韦海强. 鱼内脏水解液(FVH)与竹叶提取液(BLE)在 HCl 介质中的协同缓蚀作用[J]. 腐蚀科学与防护技术, 1996, 8(1): 84.
- [9] 张芳, 李宇春, 李善凤. 灰色系统在缓蚀效果评价中的应用[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2004, 16(2): 116.