

氨基酸复配酸洗缓蚀剂的研究

郭强强¹, 田会娟², 王丽红¹

(1.唐山师范学院 化学系, 河北 唐山 063000; 2.唐山学院 环境与化学工程系, 河北 唐山 063000)

摘要:目的 氨基酸对环境无毒无害, 生产成本低, 可生物降解且水溶性较高, 是一种极具发展潜力的新型绿色酸洗缓蚀剂。探究在盐酸介质中, 氨基酸及复配缓蚀剂对 Q235 钢的缓蚀作用。**方法** 采用失重法, 利用电子分析天平精确称量浸入腐蚀介质前后金属试样的质量来确定金属的腐蚀速率。研究了 L-半胱氨酸及其复配缓蚀剂在 1 mol/L 盐酸介质中对 Q235 钢的缓蚀性能, 借助等温吸附模型对其缓蚀机理进行了探讨。**结果** 单独使用 L-半胱氨酸缓蚀效率较低。当质量浓度为 800 mg/L 时, L-半胱氨酸的缓蚀效率达到最大值, 为 65.57%。复配合成缓蚀剂能降低经济成本, 并提高缓蚀效率。通过三元复配实验得出 L-半胱氨酸、KI 和抗坏血酸的最佳复配比, 当 L-半胱氨酸、KI、抗坏血酸的质量浓度分别为 20、30、250 mg/L 时, 其缓蚀效率可达 96.37%, 且成本较低, 是较理想的复配缓蚀剂。复配缓蚀剂在 Q235 钢表面的吸附符合 Langmuir 吸附等温模型。**结论** 在盐酸介质中, L-半胱氨酸三元复配缓蚀剂整体用量适中, 价格合理, 证明复配缓蚀剂是一种能够得到良好应用的绿色缓蚀剂。

关键词: 氨基酸; Q235 钢; 缓蚀剂; 复配; 缓蚀效率; 酸洗

中图分类号: TG174.42 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2016)07-0046-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.07.008

Amino Acid Corrosion Inhibitor in Hydrochloric Acid

GUO Qiang-qiang¹, TIAN Hui-juan², WANG Li-hong¹

(1.Department of Chemistry, Tangshan Normal College, Tangshan 063000, China;

2.Department of Environmental and Chemical Engineering, Tangshan College, Tangshan 063000, China)

ABSTRACT: **Objective** Amino acids are cheap, innocuous, biodegradable and with a great potential for wide application. This work aimed to investigate the corrosion inhibition of Q235 steel in HCl medium by composite amino acid corrosion inhibitor. **Methods** In order to determine the corrosion rate of metals, the samples were weighed before and after the tests using an analytical balance with a precision of 0.1 mg. The corrosion inhibition performance of L-cysteine and its composite corrosion inhibitor for Q235 steel in 1 mol/L hydrochloric acid medium was analyzed by weight loss method, and the inhibition mechanism was discussed by isothermal adsorption model. **Results** The corrosion efficiency of L-cysteine was not high when used alone. The corrosion inhibition of the single inhibitor was 65.57% when the dosage was 800 mg/L. The ternary inhibitor could reduce the cost and improve the efficiency of corrosion inhibition. L-cysteine, KI and ascorbic acid were mixed together and the optimal mixture ratio was ob-

收稿日期: 2016-02-27; 修订日期: 2016-05-11

Received: 2016-02-27; Revised: 2016-05-11

基金项目: 河北省高等学校科学技术研究青年基金项目(QN2016302); 唐山师范学院科学研究基金项目(2016A09); 唐山师范学院重点建设学科(2015XK03)

Fund: Supported by the Science and Technology Research for Youth Scientists of Hebei Higher Education (QN2016302), the Scientific Research Foundation of Tangshan Normal College (2016A09), the Key Subject of Tangshan Normal College (2015XK03)

作者简介: 郭强强(1982—), 男, 博士, 讲师, 主要研究清洁能源利用及绿色化工。

Biography: GUO Qiang-qiang (1982—), Male, Ph. D., Lecturer, Research focus: clean energy and green chemical industry.

tained. When the concentrations of L-cysteine, KI and ascorbic acid were 20 mg/L, 30 mg/L and 250 mg/L, respectively, the corrosion inhibition efficiency reached up to 96.37%. The composite corrosion inhibitor obeyed Langmuir adsorption isotherm on the surface of Q235 steel. **Conclusion** Composite corrosion inhibitor had good inhibitory effect for Q235 steel in HCl medium at reasonable dosage and cost, and is thus an environment-friendly green inhibitor with wide application prospect.

KEY WORDS: amino acid; Q235 steel; corrosion inhibitor; compound; corrosion inhibition efficiency; pickling

工业生产的各种腐蚀介质中, 酸性液体的腐蚀性最强, 并且酸性介质中金属的腐蚀破坏速率更快。缓蚀剂是一种抑制金属在其使用环境中发生腐蚀的添加剂^[1-5]。目前, 人们的环保意识逐渐增强, 相关的法律法规也在逐渐完善, 所以研发缓蚀效率较高的绿色酸洗缓蚀剂, 来代替污染环境且毒性较大的铬酸盐、重铬酸盐等缓蚀剂, 具有非常重要的意义^[6-8]。氨基酸类缓蚀剂^[9]生产工艺简单, 产品纯度较高 (>99%), 水溶解性较好, 并且生产成本较低, 对环境无毒无害, 可生物降解, 是一种很有发展潜力的绿色缓蚀剂。

Badaway 等^[10]对氨基酸的缓蚀性能进行了研究, 结果表明酸性溶液中浓度为 10^{-4} mol/L 的氨基酸的缓蚀率可达到 85%。因为氨基酸在金属表面形成致密的层状保护膜, 将金属与酸性液隔离, 减缓金属的腐蚀。Gómez 等^[11]根据量子化学密度的泛函, 研究了半胱氨酸等在酸性介质中对碳钢的缓蚀作用及机理, 氨基酸含有的 N、O、S 等原子可以吸附在金属表面, 抑制腐蚀的发生。

与单一组分相比, 复配缓蚀剂的缓蚀效率明显提高^[12]。缓蚀剂之间的协同作用能够提高吸附稳定性和吸附覆盖度, 并能改变吸附速度, 降低缓蚀剂用量及毒性^[13]。Oguzie^[14]等通过电化学方法研究了硫酸中蛋氨酸对碳钢的缓蚀作用, 并讨论了 KI 的协同效应。结果表明, 碘离子可以促进蛋氨酸吸附在金属表面, 从而抑制腐蚀的发生。

本文通过失重法研究了 L-半胱氨酸在盐酸介质中对 Q235 钢的缓蚀作用及其作用机理, 并进行氨基酸缓蚀剂的复配实验, 研究不同缓蚀剂间的协同作用机理, 得到了用量适当、缓蚀效果好的三元复配缓蚀剂。

1 实验

试片采用 Q235 碳钢, 用金相砂纸逐级打磨, 丙酮脱脂除油, 无水乙醇除水, 真空干燥箱中干燥

备用。本实验采用失重法, 利用电子分析天平精确称取浸入腐蚀介质前后金属试样的质量, 以此来确定金属的腐蚀速率。实验温度为 (30 ± 1) °C, 盐酸介质浓度为 1 mol/L。8 h 后取出 Q235 钢片, 干燥后称量, 计算腐蚀速率和缓蚀率。

金属腐蚀速率按式 (1) 计算:

$$v = \frac{m_0 - m}{st} \quad (1)$$

式中: m_0 为试片浸入前的质量; m 为试片浸入后的质量; s 为试片的表面积; t 为试片在腐蚀介质中的时间。

缓蚀效率按式 (2) 计算:

$$\eta = \frac{v_0 - v}{v_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: v_0 为未添加缓蚀剂时 (空白试验) 金属的腐蚀速率; v 为添加缓蚀剂后金属的腐蚀速率。

2 结果与讨论

2.1 单一缓蚀剂的缓蚀性能

图 1 为几种氨基酸的分子结构式, 与其他氨基酸相比, L-半胱氨酸分子中除了含有一 NH_2 外, 还

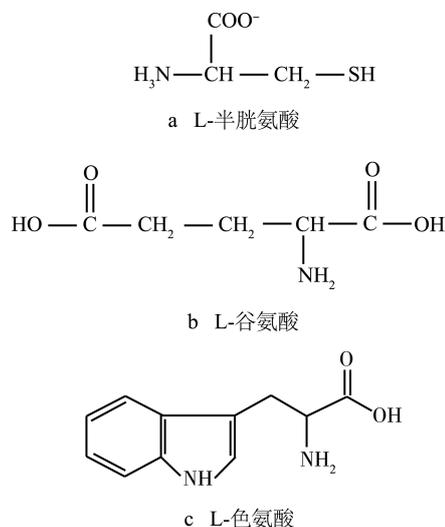


图 1 L-半胱氨酸、L-谷氨酸、L-色氨酸的分子结构式
Fig.1 Molecular graph of amino acid

含有一SH, S 原子的存在使 L-半胱氨酸更容易与金属 Fe 的空 d 轨道结合, 即 L-半胱氨酸在金属表面且吸附较稳定, 从而缓蚀效果更好^[15]。

本实验采用 L-半胱氨酸缓蚀剂, 其缓蚀性能如图 2 所示, 当 L-半胱氨酸质量浓度为 800 mg/L 时, 缓蚀效率最高, 为 65.57%。

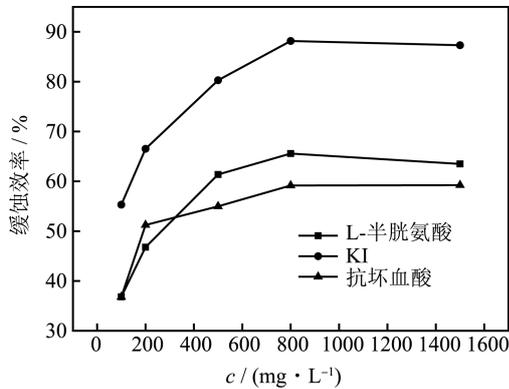


图 2 1 mol/L 盐酸介质中单一缓蚀剂的缓蚀效果
Fig.2 Inhibition efficiency of single inhibitors in 1 mol/L HCl

由图 2 可知, 单独使用 KI 时, 随着 KI 浓度的增大, 其缓蚀效率明显提高, 当 KI 质量浓度约为 800 mg/L 时, 其缓蚀效率达到最高值, 为 88.16%, 此后随着浓度的增大, 缓蚀效率变化趋于平缓。由于活性阴离子 Γ 能够优先以共价键的形式与金属铁结合^[16], 从而较易吸附在金属表面形成保护膜, 抑制了金属的腐蚀, 因此 KI 具有良好的缓蚀作用。抗坏血酸具有缓蚀作用, 它能够与金属发生钝化反应, 在金属表面形成一层薄而致密的氧化物层, 从

而对金属进行保护, 减少金属的腐蚀。从图 2 可以看出, 随着抗坏血酸用量的增大, 其缓蚀效率显著提高, 当抗坏血酸的质量浓度为 400 mg/L 时, 缓蚀效率达到峰值, 为 54.98%。

2.2 L-半胱氨酸与 KI、抗坏血酸的三元复配研究

在盐酸介质中, 抗坏血酸、KI 与 L-半胱氨酸具有良好的协同效应, 且抗坏血酸价格低廉。所以, 本实验选择将 L-半胱氨酸、KI 与抗坏血酸进行三元复配, 并得出最佳复配比。

根据实验因素的水平数 (表 1), 选择 $L_9(3^4)$ 正交表, 将给出的因素和水平列入正交表 $L_9(3^4)$ 中的前三列, 第四列作为空列, 如表 2 所示。计算出相应的金属腐蚀速度和缓蚀效率。

从表 2 可知, $R_C > R_B > R_A$, 即 KI 浓度为主要控制因素, 而 L-半胱氨酸、抗坏血酸的用量对缓蚀效率的影响较小。 $R = 0.15 > 0$, 表明实验误差影响较小。由因素 A 数据得出, $II_A < III_A < I_A$, 故 L-半胱

表 1 实验各个因素水平表

Tab.1 Table of factors and levels

水平	因素 A	因素 B	因素 C
1	20	250	15
2	35	180	30
3	50	100	45

注: A 为 L-半胱氨酸浓度; B 为抗坏血酸浓度; C 为 KI 浓度。

表 2 正交实验极差分析

Tab.2 Rang analysis of orthogonal test

实验号	A/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	B/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	C/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	D	腐蚀速率 $v / (\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1})$	缓蚀效率 $\eta / \%$
1	20 (1)	250 (1)	15 (1)	1	0.2781	93.58
2	20 (1)	180 (2)	30 (2)	2	0.1741	95.98
3	20 (1)	100 (3)	45 (3)	3	0.2153	95.03
4	35 (2)	250 (1)	30 (2)	3	0.1836	95.76
5	35 (2)	180 (2)	45 (3)	1	0.1858	95.71
6	35 (2)	100 (3)	15 (1)	2	0.4227	90.24
7	50 (3)	250 (1)	45 (3)	2	0.1416	96.73
8	50 (3)	180 (2)	15 (1)	3	0.3209	92.59
9	50 (3)	100 (3)	30 (2)	1	0.2542	94.13
I	284.59	286.07	276.41	283.42		
II	281.71	284.28	285.87	282.95		
III	283.45	279.40	287.47	283.38		
\bar{I}	94.86	95.36	92.14	94.47		
\bar{II}	93.90	94.76	95.29	94.32		
\bar{III}	94.48	93.13	95.82	94.46		
R	0.96	2.23	3.68	0.15		

氨酸质量浓度选取 20 mg/L; 由因素 B 数据可知, $III_B < II_B < I_B$, 故抗坏血酸质量浓度选取 250 mg/L。此外, 实验中并没有发现明显的点蚀现象, 考虑 L-半胱氨酸价格较高, 而抗坏血酸价格低廉, 因此 L-半胱氨酸质量浓度定为 20 mg/L, 抗坏血酸质量浓度定为 250 mg/L。

通过平行实验确定 KI 的最适宜浓度。表 3 为固定 A 与 B 因素, 即 L-半胱氨酸质量浓度为 20 mg/L、抗坏血酸质量浓度为 250 mg/L 时, 不同 KI 浓度的实验结果。由表 3 可知, 当 KI 质量浓度为 30 mg/L 时, 金属表面光亮如初, 且缓蚀率高达 96.37%; 当 KI 质量浓度增加至 45 mg/L 时, 缓蚀率提高较小, 为 96.72%。考虑缓蚀效率及 KI 价格, 确定 KI 质量浓度为 30 mg/L。

表 3 KI 浓度对金属腐蚀速率和缓蚀效率的影响
Tab.3 Effect of KI concentration on the metal corrosion rate and corrosion inhibition efficiency

$c_{KI}/$ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	腐蚀速率 v ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)	缓蚀率 $\eta/\%$	表面腐 蚀情况
10	0.2551	94.11	表面变黑
20	0.2131	95.08	较为光洁
30	0.1572	96.37	光洁如初
45	0.1421	96.72	光洁如初

三元复配缓蚀剂的最佳复配比为: L-半胱氨酸质量浓度 20 mg/L, 抗坏血酸质量浓度 250 mg/L, KI 质量浓度 30 mg/L。此时缓蚀率达到 96.37%。

对实验结果进行经济性评价可知, 最佳复配比状态下, L-半胱氨酸、抗坏血酸和 KI 的三元复配缓蚀剂在盐酸介质中对 Q235 钢的缓蚀效率可达 96.37%。此外, 各组分对环境无毒无害, 且 L-半胱氨酸可生物降解, 抗坏血酸价格低廉, 复配缓蚀剂整体价格合适。因此在盐酸介质中, 该复配缓蚀剂是一种能够得到良好应用的绿色缓蚀剂。

2.3 等温吸附模式及吸附热力学

吸附等温式反映缓蚀效果是否为金属表面吸附起主导作用, 并提供吸附过程一些重要的热力学参数。Langmuir 作为常见的等温吸附模型^[17], 能够较为精确地描述一定温度下缓蚀剂的吸附规律:

$$Kc = \frac{\theta}{1-\theta} \quad (3)$$

式中: c 为缓蚀剂质量浓度 (mg/L); K 为吸

附系数 (L/mg); θ 为金属表面缓蚀剂的覆盖度, $\theta = (v_0 - v) / v_0$ 。

缓蚀剂的吸附等温式与金属表面状态和缓蚀剂自身的空间结构、极性基团或非极性基团密切相关。对缓蚀剂的浓度与覆盖度进行线性回归, 得到的吸附等温线如图 3 所示。

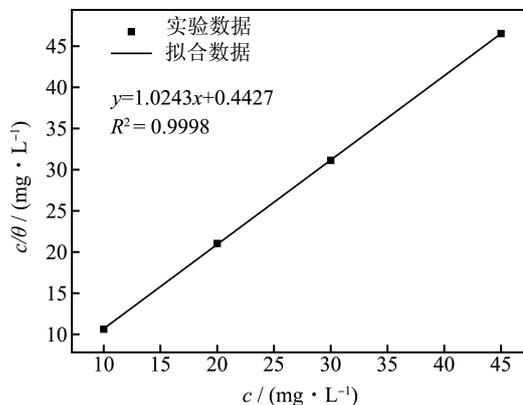


图 3 添加复配缓蚀剂的 Q235 钢表面 Langmuir 吸附等温模型

Fig.3 Langmuir adsorption model of the Q235 steel surface with compound inhibitors

由图 3 可知, c/θ 与 c 的相关系数为 0.9998, 说明盐酸介质中金属表面复配缓蚀剂的吸附基本符合 Langmuir 吸附等温式。吸附等温线截距为 0.4427, 由截距可得热力学吸附平衡常数 $K = 3.76 \times 10^5$ L/mol。根据吸附平衡常数与标准吸附自由能之间的关系式 $K = (1/55.5) \exp[-\Delta G_{\text{ads}}^{\ominus} / (RT)]$ ^[18], 计算出 $\Delta G_{\text{ads}}^{\ominus}$ (吸附自由能) 为 -42.48 kJ/mol。当 $|\Delta G_{\text{ads}}^{\ominus}| > 40$ kJ/mol 时, 该吸附为化学吸附, 吸附自由能为负值表明缓蚀剂在金属表面吸附是自发而有效地进行的。所以, 复配缓蚀剂在盐酸介质中是自发、有效的化学吸附, 可以较好地保护金属, 抑制金属的腐蚀。

3 结论

1) 单独使用 L-半胱氨酸时, 其缓蚀效率不高, 质量浓度为 800 mg/L 时, L-半胱氨酸的缓蚀效率达到最大值, 为 65.57%。

2) 通过正交及平行实验, 并综合考虑缓蚀效果、经济性, 得出三元缓蚀剂最佳复配比为: L-半胱氨酸质量浓度 20 mg/L, 抗坏血酸质量浓度 250 mg/L, KI 质量浓度 30 mg/L。此时缓蚀效率达到 96.37%, 且成本较低, 是较为理想的复配缓蚀

剂。

3) 复配缓蚀剂在 Q235 钢表面的吸附符合 Langmuir 吸附等温模型。

参考文献

- [1] OKAFOR P C, APEBENDE E A. Corrosion Inhibition Characteristics of Thymus Vulgaris, Xylopi Aethiopica and Zingiber Officinale Extracts on Mild Steel in H₂SO₄ Solutions[J]. Pigment & Resin Technology, 2014, 43(6): 357—364.
- [2] 阚伟海, 陈莉荣, 姜庆宏, 等. 复合缓蚀剂对碳钢腐蚀率的影响研究[J]. 表面技术, 2015, 44(4): 127—131.
KAN Wei-hai, CHEN Li-rong, JIANG Qing-hong, et al. Study on Effects of Composite Corrosion Inhibitor on the Corrosion Rate of Carbon Steel[J]. Surface Technology, 2015, 44(4): 127—131.
- [3] 曾宪光, 郑兴文, 龚敏, 等. 三聚氰胺对碳钢在 HCl 介质中的缓蚀作用[J]. 表面技术, 2015, 44(1): 127—132.
ZENG Xian-guang, ZHENG Xing-wen, GONG Min, et al. Corrosion Inhibition of Carbon Steel in HCl Solution by Melamine[J]. Surface Technology, 2015, 44(1): 127—132.
- [4] 孙祚东, 李云仲, 韦利军. 缓蚀剂在军用飞机维护中的应用研究[J]. 装备环境工程, 2014, 11(6): 100—105.
SUN Zuo-dong, LI Yun-zhong, WEI Li-jun. Study on the Applications of Corrosion Inhibitor in Military Aircraft Maintenance[J]. Equipment Environmental Engineering, 2014, 11(6): 100—105.
- [5] 石志想, 何卫平. 飞机用缓蚀剂性能分析[J]. 装备环境工程, 2015, 12(3): 92—97.
SHI Zhi-xiang, HE Wei-ping. Analysis of Corrosion Inhibitors for Aircrafts[J]. Equipment Environmental Engineering, 2015, 12(3): 92—97.
- [6] THIRUMOLAN D, KATKAR V A, GUNASEKARAN G, et al. Hyperbranched Poly (Cyanurateamine): A New Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Hydrochloric Acid Medium[J]. Progress in Organic Coatings, 2014, 77(8): 1253—1263.
- [7] BENBOUYA K, FORSAL I, ELBAKRI M, et al. Influence of Pyridazine Derivative on Corrosion Inhibition of Mild Steel in Acidic Media[J]. Research on Chemical Intermediates, 2014, 40(3): 1267—1281.
- [8] 黄琳, 徐想娥, 汪万强. 钨酸钠及其复配缓蚀剂在模拟海水中对碳钢的缓蚀性能[J]. 表面技术, 2014, 43(1): 25—29.
HUANG Lin, XU Xiang-e, WANG Wan-qiang. Corrosion Inhibition Performances of Sodium Tungstate and Its Composite for Carbon Steel in Simulated Seawater[J]. Surface Technology, 2014, 43(1): 25—29.
- [9] 田会娟, 柳鑫华, 芮玉兰. 氨基酸类绿色酸洗缓蚀剂的研究进展[J]. 腐蚀与防护, 2009, 30(3): 186—189.
TIAN Hui-juan, LIU Xin-hua, RUI Yu-lan. Progress in Research on Amino Acids as Corrosion Inhibitors in Acid Solutions[J]. Corrosion & Protection, 2009, 30(3): 186—189.
- [10] BADAWY W A, ISMAIL K M, FATHI A M. Corrosion Control of Cu-Ni Alloys in Neutral Chloride Solutions by Amino Acids[J]. Electrochimica Acta, 2006, 51 (20): 4182—4189.
- [11] GÓMEZ B, LIKHANOVA N, DOMINGUEZ A M, et al. Theoretical Study of a New Group of Corrosion Inhibitors[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2005, 109 (39): 8950—8957.
- [12] SOLMAZ R. Investigation of Adsorption and Corrosion Inhibition of Mild Steel in Hydrochloric Acid Solution by 5-(4-Dimethylaminobenzylidene) Rhodanine[J]. Corrosion Science, 2014, 79: 169—176.
- [13] XU B, LIU Y, YIN X, et al. Experimental and Theoretical Study of Corrosion Inhibition of 3-Pyridinecarboxaldehyde Thiosemicarbazone for Mild Steel in Hydrochloric Acid[J]. Corrosion Science, 2013, 74: 206—213.
- [14] OGUZIE E, LI Y, WANG F. Corrosion Inhibition and Adsorption Behavior of Methionine on Mild Steel in Sulfuric Acid and Synergistic Effect of Iodide Ion[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2007, 310 (1): 90—98.
- [15] SIEVERS S A, KARANICOLAS J, CHANG H W, et al. Structure-based Design of Non-natural Amino-acid Inhibitors of Amyloid Fibril Formation[J]. Nature, 2011, 475 (7354): 96—100.
- [16] MUSA A Y, MOHAMAD A B, KADHUM A A H, et al. Synergistic Effect of Potassium Iodide with Phthalazone on the Corrosion Inhibition of Mild Steel in 1.0 mol/L HCl[J]. Corrosion Science, 2011, 53 (11): 3672—3677.
- [17] GOULART C M, ESTEVES-SOUZA A, MARTINEZ-HUITLE C A, et al. Experimental and Theoretical Evaluation of Semicarbazones and Thiosemicarbazones as Organic Corrosion Inhibitors[J]. Corrosion Science, 2013, 67: 281—291.
- [18] MORAD M S. Effect of Sulfur-containing Amino Acids on the Corrosion of Mild Steel in Sulfide-polluted Sulfuric Acid Solutions[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2007, 37: 1191—1200.