

Fe^{3+} 对双曼尼希碱 (DM) 缓蚀性能及吸附行为的影响

王霞, 蒋欢, 侯丽, 周雯洁, 王辉, 任帅飞

(西南石油大学 材料科学与工程学院, 成都 610500)

摘要: **目的** 针对曼尼希碱类缓蚀剂使用工况恶劣、影响因素复杂的情况, 以单曼尼希碱为中间体, 合成双曼尼希碱缓蚀剂 (DM)。**方法** 采用失重法、电化学方法研究 Fe^{3+} 对 DM 缓蚀性能的影响, 计算 DM 在 N80 钢片表面的吸附热力学与动力学, 并探讨 Fe^{3+} 对 DM 吸附行为的影响。**结果** 在 60 °C、腐蚀介质总体积 250 mL、缓蚀剂 (DM) 质量分数 1%、盐酸质量分数 20%、浸泡时间 4 h 的条件下, 当 Fe^{3+} 质量浓度小于 900 mg/L 时, 其腐蚀速率小于 4 g/(m²·h), 满足 SY/T 5405—1996 对盐酸酸化缓蚀剂一级品的评价指标; 当 Fe^{3+} 质量浓度大于 900 mg/L 时, 其腐蚀速率仍然小于 5 g/(m²·h), 满足盐酸酸化缓蚀剂二级品的评价指标。在 1%DM 的缓蚀溶液中, $\Delta G_{\text{ads}} = -44.86$ kJ/mol, 当溶液中存在 Fe^{3+} 时, $\Delta G_{\text{ads}} = -42.56$ kJ/mol, 与未加 Fe^{3+} 的相比, ΔG_{ads} 更趋向于 -40 kJ/mol。N80 钢在 20% 盐酸溶液中的 E_a 值为 7.10 kJ/mol, 加入 1%DM 和 1%DM+600 mg/L Fe^{3+} 时的 E_a 值分别为 25.45、23.90 kJ/mol。加入 1%DM 时, $\Delta E_{\text{corr}} = 50$ mV; 加入 1%DM+600 mg/L Fe^{3+} 时, $\Delta E_{\text{corr}} = 30$ mV。**结论** N80 钢在 60 °C、20% HCl 条件下, DM 缓蚀效率高达 99.8%, 是一种混合型缓蚀剂。在 N80 钢表面的吸附为混合型吸附, 且吸附过程是一个自发、放热的过程, 吸附规律服从 Langmuir 吸附等温式。加入 Fe^{3+} 后, 对 DM 缓蚀性能起抑制作用, Fe^{3+} 并没有改变 DM 的缓蚀剂类型, 且 Fe^{3+} 通过破坏 DM 在 N80 钢表面的化学吸附来降低其缓蚀效率。

关键词: 曼尼希碱; 吸附作用; 电化学; 热力学; 动力学

中图分类号: TG174.42 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)06-0024-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.06.004

Effects of Fe^{3+} on Corrosion Inhibition and Adsorption Behavior of Double Mannich Bases (DM)

WANG Xia, JIANG Huan, HOU Li, ZHOU Wen-jie, WANG Hui, REN Shuai-fei

(School of Material Science and Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China)

ABSTRACT: In view of poor service conditions and complicated influence factors of Mannich alkali corrosion inhibitor, the work aims to synthesize the double Mannich base inhibitor (DM) with single Mannich base as intermediate. The influence of Fe^{3+} on corrosion inhibition of DM was studied in weight loss method and electrochemical method. Adsorption thermodynamics and dynamics of DM on the surface of N80 steel sheet were calculated, and the effects of Fe^{3+} on adsorption behavior of DM were discussed. Provided with following parameters: temperature as 60 °C, total volume of corrosive medium as 250 mL, mass

收稿日期: 2017-12-27; 修订日期: 2018-01-20

Received: 2017-12-27; Revised: 2018-01-20

基金项目: 国家自然科学基金面上项目 (51174171)

Fund: National Natural Science Foundation of China(51174171)

作者简介: 王霞 (1966—), 女, 教授, 主要研究方向为油气田特殊环境下材料行为研究。

Biography: WANG Xia(1966—), Female, Professor, Research focus: study on material behavior in special environment of oil and gas field.

fraction of corrosion inhibitor (DM) as 1%, mass fraction of hydrochloric acid as 20% and soaking duration as 4 h, evaluation index for first-grade hydrochloric acid acidizing corrosion inhibitors was met when mass concentration of Fe³⁺ was less than 900 mg/L and corrosion rate was less than 4 g/(m²·h); and evaluation index for second-grade hydrochloric acid acidizing corrosion inhibitors was met when mass concentration of Fe³⁺ was more than 900 mg/L and corrosion rate was less than 5 g/(m²·h). Δ*G*_{ads} was -44.86 kJ/mol in 1% DM corrosion inhibition solution, Δ*G*_{ads} was -42.56 kJ/mol when the solution contained Fe³⁺, and it tended to be -40 kJ/mol compared with solution without Fe³⁺. *E*_a value of N80 steel in 20% hydrochloric acid solution was 7.10 kJ/mol, *E*_a value was 25.45, 23.90 kJ/mol, respectively when 1% DM and 1% DM+600 mg/L Fe³⁺ was added. Δ*E*_{corr} was 50 mV when 1% DM was added, and 30 mV when 1% DM+600 mg/L Fe³⁺ was added. DM corrosion inhibition efficiency of N80 steel is up to 99.8% in 20% HCl at 60 °C. The adsorption of DM on N80 steel surface is mixed type adsorption, the adsorption process is spontaneous and exothermic, and adsorption law follows the Langmuir adsorption isotherm. Fe³⁺ can reduce corrosion inhibition efficiency of DM, but it does not change the type of inhibitor, and it reduces corrosion inhibition efficiency of Fe³⁺ by destroying chemical adsorption of DM on N80 steel surface.

KEY WORDS: Mannich bases; adsorption; electrochemistry; thermodynamics; dynamics

在油田采油过程中，为提高采收率，常用盐酸进行酸化，但盐酸的注入会严重腐蚀设备，故需向油井中加入缓蚀剂^[1]。曼尼希碱类缓蚀剂因具有缓蚀性能好、结构稳定、在高温下不易结焦、溶解分散性好等优点，已成为高温油井缓蚀剂研究的主要方向之一^[2]。随着开采环境的愈加恶劣，单曼尼希碱缓蚀剂已不能满足当前的需求，且国内外研究者发现工业盐酸及地层中的 Fe³⁺对曼尼希碱型盐酸缓蚀剂的缓蚀效果有抑制作用^[3-4]。为此，文中以单曼尼希碱为中间体，合成双曼尼希碱缓蚀剂（DM），采用失重法和电化学方法研究 Fe³⁺对 DM 缓蚀性能的影响，并通过热力学与动力学深入分析 Fe³⁺对 DM 吸附行为的影响，以期双曼尼希碱在恶劣环境中的进一步开发和应用提供指导。

1 实验材料和方法

1.1 DM 的制备与表征

DM 使用两步合成法：在三口烧瓶中装上回流冷凝管、磁力搅拌器、温度计，以摩尔比 *n*(胺)：*n*(醛)：*n*(酮)=1.2：1.2：1 分别加入苯甲胺、甲醛、苯乙酮。以无水乙醇为溶剂，在反应温度为 110 °C、pH=4 的条件下反应 6 h 后得到单曼尼希碱。以摩尔比 *n*(单曼

尼希碱)：*n*(醛)：*n*(酮)=1：1.2：1.2 分别加入甲醛、丙酮、单曼尼希碱，在反应温度为 110 °C、pH=3 的条件下反应 8 h 得到目标产物，即双曼尼希碱（DM），反应方程式如图 1 所示。利用红外光谱法进行结构表征，以此来判断所得产物是否与预期一致。因实验中所合成的产物为液体，故先将 KBr 碾磨成粉末状，用压片机在 15 MPa 的条件下压制 5 min 得到 KBr 薄片，再将实验合成产物涂覆于 KBr 片表面，置于红外光谱仪中进行测试^[5]。

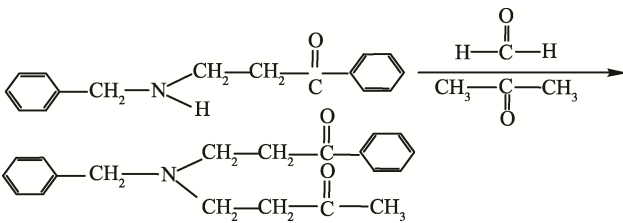


图 1 双曼尼希碱（DM）合成反应式
Fig.1 Synthetic reaction equations of double Mannich bases (DM)

1.2 试样准备

该次实验所用材料为 N80 油管钢，按照中国石油天然气行业标准 SY/T 5405—1996 要求，加工成 30 mm×15 mm×2 mm（长×宽×厚），主要成分见表 1。

表 1 实验用 N80 油管钢化学成分
Tab.1 Chemical composition of N80 casing steel for experiment use

Element	C	Si	Mn	P	S	Al	Cr	Ni	wt%
									V
Content	0.32	0.30	1.65	0.2	0.09	0.02	0.15	0.012	0.12

1.3 缓蚀性能评价

缓蚀剂的腐蚀速率评价参照 SY/T 5405—1996

《酸化用缓蚀剂性能试验方法及评价指标》^[6]，实验选用 N80 油管钢为腐蚀挂片，先用滤纸将 N80 钢片擦净，然后放入石油醚中，用脱脂棉除去表面的油脂。

取出后用砂纸打磨光滑,水洗后放入无水乙醇中脱水,取出挂片冷风吹干后用滤纸包好,放入干燥器中 0.5 h 后称量,精确到 0.1 mg。将称量好的试样放入 250 mL 的 20% 盐酸溶液中,在不同温度下(50~90 °C)浸泡 4 h。取出试样,除膜液浸泡 5 min,丙酮、酒精清洗后干燥,最后称量。对 N80 油管钢在常压下进行三组平行静态失重腐蚀实验,评价在 60 °C 含 1%DM 的 20% 盐酸溶液中不同 Fe^{3+} 浓度对缓蚀性能的影响。N80 钢的腐蚀速率 (V_{corr}) 和缓蚀效率 (η) 可以通过式 (1) 和式 (2) 进行计算^[7-8]:

$$V_{\text{corr}} = \frac{10^6 \times (m_0 - m_1)}{St} \quad (1)$$

式中: V_{corr} 为腐蚀速率; m_0 为 N80 钢腐蚀前质量; m_1 为 N80 钢腐蚀后质量; S 为试样的表面积; t 为腐蚀时间。

$$\eta = \frac{(V_{\text{corr}}^0 - V_{\text{corr}}^{\text{inh}})}{V_{\text{corr}}^0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: η 为缓蚀效率; V_{corr}^0 为未加缓蚀剂的腐蚀速率; $V_{\text{corr}}^{\text{inh}}$ 为添加缓蚀剂的腐蚀速率。

动电极化测试实验选用 PGSTAT302N 型电化学工作站,实验所用工作电极为 N80 油管钢。先制作成工作电极,即用环氧树脂密封试样,且预留工作面 1 cm×1 cm。测试前,试样表面处理方法与静态失重实验中一致。实验条件为 60 °C 含 1%DM 的 20% HCl,待自腐蚀电位稳定后连接参比电极(饱和甘汞电极)、辅助电极(铂电极)和工作电极(N80 钢试样),进行极化和阻抗测试,电位扫描范围 -600~400 mV,扫描速率为 1 mV/s。

1.4 热力学分析

缓蚀剂分子吸附到金属表面,吸附过程受缓蚀剂分子的化学结构、电荷分布及金属表界面的电荷和腐蚀介质类型的影响。研究缓蚀剂的吸附行为及规律,通常采用 Langmuir、Freundlich、Temkin 吸附等温式进行拟合,判断缓蚀剂吸附模型^[9-10]。通过吸附等温式求出吸附等温常数 (K_{ads}),并由式 (3) 计算吸附自由能 (ΔG_{ads}):

$$\Delta G_{\text{ads}} = -RT \ln(55.5 \times K_{\text{ads}}) \quad (3)$$

式中: ΔG_{ads} 为吸附自由能; T 为热力学温度; K_{ads} 为吸附平衡常数。

1.5 动力学分析

Arrhenius 反应公式是化学反应速率常数随温度变化关系的经验公式,一般认为腐蚀反应过程符合 Arrhenius 反应过程^[11-12]。根据 Arrhenius 方程可计算出腐蚀反应活化能 (E_a):

$$\ln V_{\text{corr}} = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (4)$$

式中: V_{corr} 为腐蚀速率; A 为指前因子; E_a 为表观活化能; R 为摩尔气体常数。

活化焓 (ΔH^*)、活化熵 (ΔS^*) 则可由 Arrhenius 的变形式得到:

$$\ln \frac{V_{\text{corr}}}{T} = \ln \frac{R}{hN_A} + \frac{\Delta S^*}{R} - \frac{\Delta H^*}{RT} \quad (5)$$

式中: ΔH^* 为活化焓; ΔS^* 为活化熵; N_A 为阿伏伽德罗常数。

2 结果与分析

2.1 DM 红外光谱分析

图 2 为双曼尼希碱 (DM) 的红外光谱。由图 2 可知,波数在 3500~3000 cm^{-1} 附近时,没有出现 N—H 伸缩振动吸收峰。波数在 1213.17 cm^{-1} 附近时,出现 C—N 伸缩振动吸收峰,表明分子中存在叔胺结构。波数在 1634.05 cm^{-1} 处的强特征峰显示为羟基,说明缓蚀剂分子中存在羟基。波数在 1450~1400 cm^{-1} 附近时,出现了苯环的骨架吸收振动峰。波数在 702.38 cm^{-1} 附近时,出现了苯环 C—H 面弯曲振动吸收峰,说明了苯环结构的存在。通过对峰的归属可知,产物结构与目标产物分子相符,即所合成产物为双曼尼希碱 (DM)。

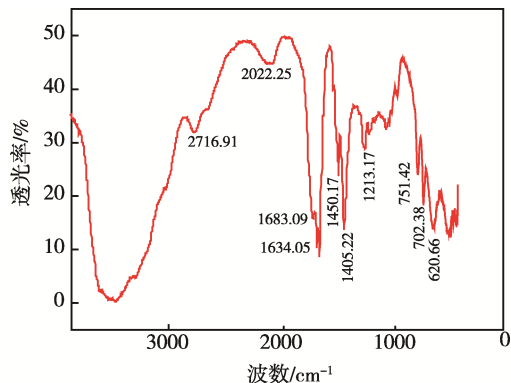


图 2 双曼尼希碱红外光谱
Fig.2 IR spectral of double Mannich bases (DM)

2.2 Fe^{3+} 对 DM 缓蚀性能的影响

在 250 mL 60 °C 含 1% DM 的 20% 盐酸溶液中浸泡 4 h,通过实验测定 N80 钢片在不同 Fe^{3+} 浓度下的腐蚀速率,实验结果如图 3 所示。由图 3 可知,随着 Fe^{3+} 浓度的增大, N80 钢的腐蚀速率也随之增大。当 Fe^{3+} 质量浓度小于 900 mg/L 时,对 DM 的缓蚀性能影响较小,其腐蚀速率小于 4 $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,满足 SY/T 5405—1996 对盐酸酸化缓蚀剂一级品的评价指标^[13];当 Fe^{3+} 质量浓度大于 900 mg/L 时, Fe^{3+} 对双曼

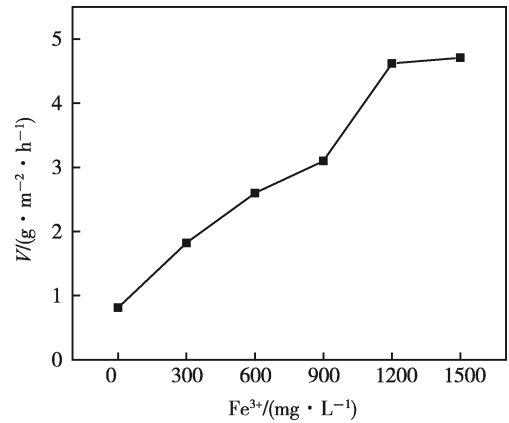


图 3 Fe³⁺浓度对腐蚀速率的影响
Fig.3 Effects of Fe³⁺ concentration on corrosion rate

尼希碱的缓蚀性能影响增大,但其腐蚀速率仍然小于 5 g/(m²·h),满足盐酸酸化缓蚀剂二级品的评价指标。

2.3 Fe³⁺对 DM 吸附行为的影响

为研究 Fe³⁺对 DM 吸附行为的影响,实验测试了不同浓度的 DM 分别在 60 ℃的 20%盐酸和 60 ℃含 600 mg/L Fe³⁺的 20%盐酸溶液中的表面覆盖度 θ (缓蚀效率/100%),并利用 Langmuir、Temkin 和 Frumkin 吸附等温式来分析 DM 在 N80 钢表面的吸附行为^[14-15]。结果表明,DM 在 N80 钢表面的吸附服从 Langmuir 等温吸附模型。以 c/θ 对 c 作图,结果见图 4。吸附平衡常数 K_{ads} 可由图 4 中直线的截距计算,并结合式 (3) 进一步计算该吸附反应的 ΔG_{ads} 值,见表 2。

$$\frac{c}{\theta} = \frac{1}{K_{\text{ads}}} + c \tag{6}$$

式中: c 为缓蚀剂浓度; K_{ads} 为吸附平衡常数。

由表 2 可得, ΔG_{ads} 为负值,表明 DM 分子在 N80 钢表面的吸附为自发吸附,且能生成稳定的吸附膜。已有研究表明,若 $|\Delta G_{\text{ads}}| \geq 40 \text{ kJ/mol}$,则认为吸附类型为化学吸附,且 ΔG_{ads} 越负,则在金属表面的吸

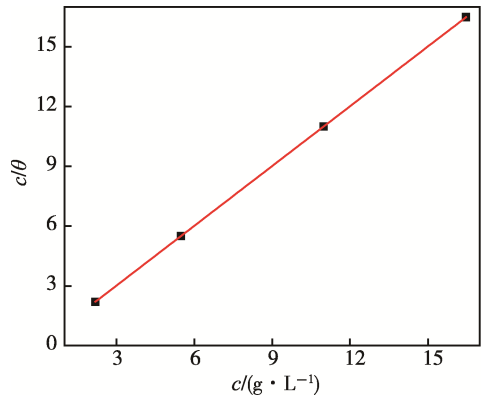


图 4 DM 分子在 N80 钢表面的 Langmuir 吸附等温线
Fig.4 Langmuir adsorption isotherm of DM molecules on N80 steel

表 2 DM 分子在 N80 钢表面的吸附热力学参数
Tab.2 Adsorption thermodynamic parameters of DM molecules on N80 steel

	$K_{\text{ads}}/(\text{mol}^{-1})$	$\Delta G_{\text{ads}}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	R^2
1%DM	124.86	-44.86	0.999
1%DM+600 mg/L Fe ³⁺	3.03	-43.56	1

附力越强,缓蚀率越高^[16]。实验表明,在 1%DM 的缓蚀溶液中, $\Delta G_{\text{ads}} = -44.86 \text{ kJ/mol}$,故 DM 在 N80 钢表面的吸附为化学吸附,其本质是双曼尼希碱分子中含有 N、O 原子,且 N、O 原子存在孤对电子,它可与金属铁的空轨道形成配位键,有较强的化学作用力,从而双曼尼希碱分子可以牢牢吸附在金属表面。当溶液中存在 Fe³⁺时, $\Delta G_{\text{ads}} = -42.56 \text{ kJ/mol}$,与未加 Fe³⁺的相比, ΔG_{ads} 更趋向于 -40 kJ/mol,表明 Fe³⁺的存在使 DM 分子在 N80 钢表面的化学吸附力变弱。其可能原因是 Fe³⁺与 DM 分子生成的螯合物降低了吸附基团在金属表面的覆盖度,使吸附力变弱,缓蚀性能降低,这与失重法得到结果一致。

2.4 Fe³⁺对动力学参数的影响

实验测试了 N80 钢在 60 ℃的 20%盐酸溶液中加入 1%DM 和 1%DM+600 mg/L Fe³⁺时的动力学参数。由式 (4) 以 $\ln V_{\text{corr}}$ 对 $1000/T$ 作图,如图 5 所示,通过直线斜率求出表观活化能 E_a 。由式 (5) 以 $\ln(V_{\text{corr}}/T)$ 对 $1000/T$ 作图,如图 6 所示,通过直线斜率和截距分别求出活化焓 (ΔH^*) 和活化熵 (ΔS^*),结果见表 3。

图 5、图 6 显示的拟合相关系数及值较好,说明实验数据与 Arrhenius 公式能够很好地拟合。由表 3 可以看出, N80 钢在 20%盐酸溶液中的 E_a 值为 7.10 kJ/mol,加入 1%DM 和 1%DM+600 mg/L Fe³⁺时的 E_a 值分别为 25.45、23.90 kJ/mol。 E_a 增大,表明反应所需的能量增加。活化焓 $\Delta H^* > 0$,说明 N80 钢在盐酸溶液中的溶解过程是吸热反应。加入 1%DM, ΔH^* 的

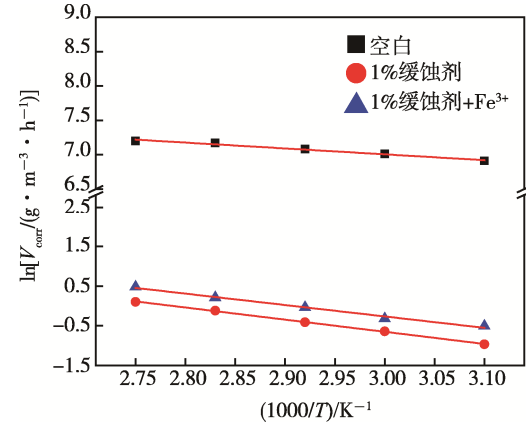


图 5 $\ln V_{\text{corr}}-1000/T$ 关系曲线
Fig.5 Relation curves of $\ln V_{\text{corr}}$ vs $1000/T$

值明显增大,说明腐蚀反应所需要的能量增加,即腐蚀反应的阻力增加。金属的腐蚀速率降低,Fe³⁺的加入降低了 N80 钢的腐蚀反应阻力,故 ΔH^* 较未加 Fe³⁺的小。活化熵 (ΔS^*) 为负值,且加入缓蚀剂后, ΔS^* 的值往正方向移动,说明在速率决定步骤中 DM 分子的吸附大于脱吸,吸附物质增加导致溶液混乱度降

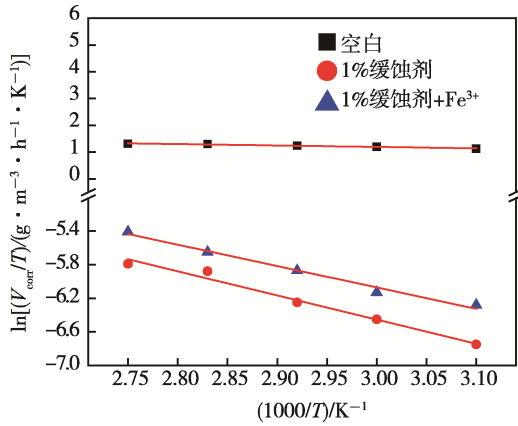


图 6 $\ln(V_{\text{corr}}/T)$ - $1000/T$ 关系曲线
Fig.6 Relation curves of $\ln(V_{\text{corr}}/T)$ vs $1000/T$

表 3 N80 钢在 60 ℃ 的 20%盐酸溶液中的动力学参数
Tab.3 Dynamic parameters of N80 steel in 20% HCl at 60 ℃

	$E_a/$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$\Delta H^*/$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$\Delta S^*/$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
Blank	7.10	4.42	-174.36
1%DM	25.45	23.86	-18.40
1%DM+600 mg/L Fe ³⁺	23.90	21.13	-68.56

表 4 N80 钢在 60℃、20%HCl 中的极化参数及缓蚀效率

Tab. 4 Tafel polarization parameters and corrosion inhibition efficiency of N80 steel in 20% HCl at 60℃

	$E_{\text{corr}}(\text{vs.SCE})/\text{V}$	$J_{\text{corr}}/(\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	$b_a/(\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1})$	$b_c/(\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1})$	$V/(\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1})$	$\eta/\%$
Blank	-0.41	21.20	77.28	102.32	248.73	
1%DM	-0.46	0.04	94.87	82.15	0.5084	99.8
1%DM+600 mg/L Fe ³⁺	-0.44	0.05	94.16	82.69	0.6454	99.7

由表 4 可知,加入 1%DM, J_{corr} 明显降低,表明 DM 在 20%盐酸溶液中对 N80 钢有良好的缓蚀性能。Fe³⁺使得 J_{corr} 出现上升趋势,表明 Fe³⁺能促进 N80 钢在盐酸溶液中的腐蚀反应。加入 DM 后,阳极塔菲尔斜率 (b_a) 和阴极塔菲尔斜率 (b_c) 发生变化,说明 DM 吸附在 N80 钢表面,通过阻滞金属表面的活性点来控制金属的阳极溶解和阴极析氢反应^[19]。查阅相关文献可知,若 $\Delta E_{\text{corr}} \geq 85 \text{ mV}$, 则所加缓蚀剂为阴极或阳极类型缓蚀剂;若 $\Delta E_{\text{corr}} < 85 \text{ mV}$, 则所加缓蚀剂为混合型缓蚀剂^[20-22]。实验表明,加入 1%DM, $\Delta E_{\text{corr}} = 50 \text{ mV}$; 加入 1%DM+600 mg/L Fe³⁺, $\Delta E_{\text{corr}} = 30$

低,活性物质取代水分子吸附在 N80 钢表面形成吸附层,抑制了 N80 钢的腐蚀,而 Fe³⁺使得溶液混乱度升高,故 ΔS^* 往负方向移动^[17-18]。

2.5 动电位极化测试

实验测试 N80 钢在 60 ℃ 的 20%盐酸溶液中分别加入 1%DM 和 1%DM+600 mg/L Fe³⁺时的极化曲线,如图 7 所示。由图 7 可知,加入 1%DM, N80 钢在腐蚀溶液中的阴极和阳极反应均得到有效抑制,腐蚀体系的自腐蚀电位 (E_{corr}) 向负方向移动。Fe³⁺的加入使 DM 的腐蚀抑制效果减弱,但阴极大化曲线与未加入 Fe³⁺的几乎平行,表明 Fe³⁺的加入并没有影响 DM 在腐蚀介质中的阴极析氢反应过程。通过阴极和阳极塔菲尔曲线外推法可求得腐蚀电流密度 (J_{corr})、阴极和阳极塔菲尔斜率 (b_a 和 b_c)、自腐蚀电位 (E_{corr}),结果见表 4。

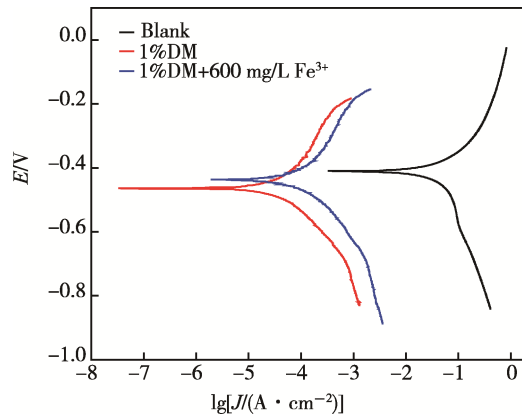


图 7 N80 钢在 60 ℃ 的 20%HCl 中的极化曲线
Fig.7 Polarization curves of N80 steel in 20% HCl at 60℃

mV。故 DM 为混合型缓蚀剂,且 Fe³⁺的加入不会改变缓蚀剂的类型。

2.6 Fe³⁺对 N80 钢表面形貌的影响

N80 钢分别在 60 ℃ 含 1%DM 和不同浓度 Fe³⁺的 20%盐酸中浸泡 4 h,取出后放在电子扫描显微镜 (SEM) 下观察,表面腐蚀形貌如图 8 所示。当腐蚀溶液不含 Fe³⁺时, N80 钢表面光滑,如图 8a 所示;加入 600 mg/L Fe³⁺, N80 钢表面仍较为光滑,但局部存在腐蚀斑,如图 8b 所示;当 Fe³⁺的质量浓度增加到 1200 mg/L 后, N80 钢表面被严重腐蚀,可看到明

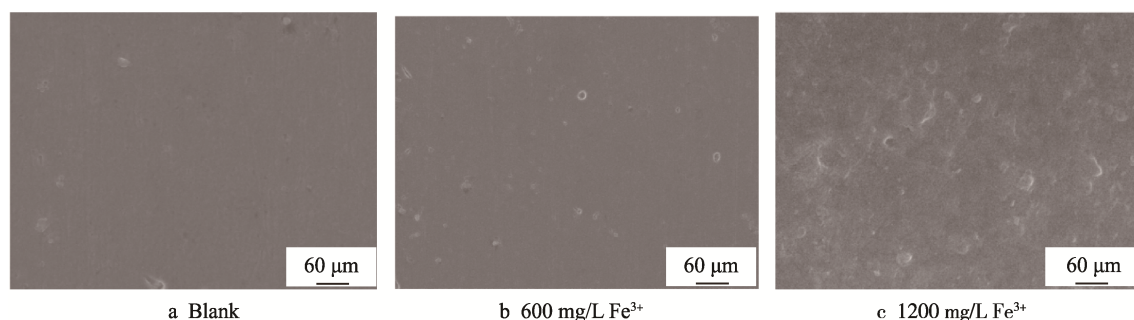


图 8 N80 钢在 Fe^{3+} 浓度不同溶液中的 SEM 图
Fig.8 SEM images of N80 steel in different Fe^{3+} solution

显的腐蚀坑,如图 8c 所示。这表明 Fe^{3+} 能够破坏 DM 在 N80 钢表面的保护膜,促进 N80 钢的腐蚀,且随着 Fe^{3+} 浓度的增大,DM 的缓蚀效果降低,与失重法得到结论一致。

3 结论

1) 吸附热力学和动力学表明,DM 在 N80 钢表面的吸附为混合型吸附,且吸附过程是一个自发、放热、混乱程度减小的过程,吸附规律服从 Langmuir 吸附等温式。

2) Fe^{3+} 的存在使 DM 分子在 N80 钢表面的化学吸附力变弱,其原因是 Fe^{3+} 与 DM 分子生成螯合物,破坏 DM 在 N80 钢表面的化学吸附键,降低了吸附基团在金属表面的覆盖度,使吸附力变弱,缓蚀性能降低。

3) 电化学测试表明,DM 为混合型缓蚀剂,能同时抑制 N80 钢在盐酸溶液中的阴极和阳极反应。 Fe^{3+} 的存在能降低 DM 缓蚀效率,但不能改变缓蚀剂类型。

4) DM 在 20% 盐酸溶液中对 N80 钢具有较高的缓蚀性能。 Fe^{3+} 对 DM 缓蚀性能的影响较小,当 Fe^{3+} 的质量浓度小于 900 mg/L 时,腐蚀速率小于 4 g/(m²·h),DM 满足 SY/T 5405—1996 对盐酸酸化缓蚀剂一级品的评价指标;当 Fe^{3+} 的质量浓度大于 900 mg/L 时,腐蚀速率仍然小于 5 g/(m²·h),DM 满足盐酸酸化缓蚀剂二级品的评价指标。

参考文献:

- [1] SADEQ H Z, MAJID S, DAVOOD Z, et al. Application of Eco-friendly Products as Corrosion Inhibitors for Metals in Acid Pickling Processes—A Review [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2013, 1(4): 652-657.
- [2] MORAD M S. Effect of Amino Acids Containing Sulfur on the Corrosion of Mild Steel in Phosphoric Acid Solutions Containing Cl^- , F^- and Fe^{3+} Ions: Behavior under Polarization Conditions[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2005, 35(9): 889-895.
- [3] 肖鹏, 李克华, 吴兰兰, 等. 新型双曼尼希碱缓蚀剂的合成及性能评价[J]. 精细石油化工, 2012, 29(6): 25-29.
XIAO Peng, LI Ke-hua, WU Lan-lan, et al. Synthesis and Performance Evaluation of a New Double Mannich Base Corrosion Inhibitor[J]. Speciality Petrochemicals, 2012, 29(6): 25-29.
- [4] RYBKA S, OBNISKA J, RAPACZ A, et al. Synthesis and Evaluation of Anticonvulsant Properties of New N-Mannich Bases Derived from 3-(1-phenylethyl)- and 3-benzyl-pyrrolidine-2,5-dione[J]. Bioorg Med Chem Lett, 2016, 26(9): 2147-2151.
- [5] MAHBOOBE G, ABBAS A J. Efficient Synthesis of Mannich Bases by Sonication in Sodium Dodecyl Sulfate Micellar Media[J]. Environmental Chemistry Letters, 2015, 13(2): 191-196.
- [6] 尹成先, 张军平, 李小龙, 等. Cu^+ 对曼尼希碱缓蚀剂缓蚀性能的影响研究[J]. 当代化工, 2012, 42(12): 1628-1629.
YIN Cheng-xian, ZHANG Jun-ping, LI Xiao-long, et al. Effect of Cu^+ on the Corrosion Inhibition Performance of Mannish Base[J]. Contemporary Chemical Industry, 2012, 42(12): 1628-1629.
- [7] MANI J, VENKATESA P G, MARIA S B, et al. Interactions and Inhibition Effect of UrEa-derived Mannich Bases on a Mild Steel Surface in HCl[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2015, 119(38): 22025-22043.
- [8] FOUDA A S. Mannich Base as Corrosion Inhibitors for Aluminum Dissolution in Acidic solutions[J]. Chemical Engineering, Communications, 2010, 197(3): 366-376.
- [9] 王霞, 陈月峰, 刘志辉. 曼尼希碱季铵盐 J-01 的合成及其对 P110 钢的缓蚀性能研究[J]. 材料导报, 2015, 29(A2): 275-279.
WANG Xia, CHEN Yue-feng, LIU Zhi-hui. Synthesis and Inhibitive Evaluation of Mannich Base Quaternary Ammonium Salt J-01 as Corrosion Inhibitor on P110 Steel[J]. Material Review, 2015, 29(A2): 275-279.
- [10] THIIRAVIYAM P, KANNAN K. A Study of Synthesized Mannich Base Inhibition on Mild Steel Corrosion

- in Acid Medium[J]. Iranian Chemical Society, 2012(9): 911-921.
- [11] 潘原, 战风涛, 杨震, 等. 曼尼希碱 1-苯基-3-吗啉基-1-丙酮的合成及其对 N80 钢的缓蚀吸附行为[J]. 材料保护, 2015, 48(3): 23-26.
PAN Yuan, ZHAN Feng-tao, YANG Zhen, et al. The Synthesis of Mannich Base 1-phenyl-3-morpholine-1-acetone and Adsorption Behavior of N80 Steel[J]. Material protection, 2015, 48(3): 23-26.
- [12] SHADAB M S. Mannich Base Derivatives of 1,3,4-oxadiazole: Synthesis and Screening Against Entamoeba Histolytica[J]. Chemistry Research, 2012, 222(3): 1313-1319.
- [13] HUSSEIN E M, MASARET G S, KHAIROU K S. Efficient Synthesis and Antimicrobial Evaluation of Some Mannich Bases from 2-arylidine-1-thia-4-azaspiro[4.5]decan-3-ones[J]. Chemistry Central Journal, 2015, 9(1): 1-10.
- [14] 王慧龙, 辛剑, 袁万钟, 等. 盐酸介质中 Mannich 碱缓蚀剂在碳钢表面的吸附热力学研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2001, 21(3): 144-148.
WANG Hui-long, XIN Jian, YUAN Wan-zhong, et al. Thermodynamics of the Inhibiting Process of Mannich Bases on A3 Carbon Steel in Hydrochloric Acid[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2001, 21(3): 144-148.
- [15] 卢永周, 李海娟, 马智国, 等. 影响曼尼希碱型酸化缓蚀剂性能的因素[J]. 石化技术与应用, 2014, 32(4): 303-306.
LU Yong-zhou, LI Hai-juan, MA Zhi-guo, et al. Research on Effect Factors of Performance of Mannich Base Corrosion Inhibitor[J]. Petrochemical Technology & Application, 2014, 32(4): 303-306.
- [16] BHUPENDRA M, YOUNG-SOO K, RAFI N. Synthesis of Piperazine Based N-Mannich Bases of Berberine and Their Antioxidant and Anticancer Evaluations[J]. Journal of the Iranian Chemical Society, 2016, 13(3): 531-539.
- [17] REHMAN W. The Biologically Potent Mannich Bases [M]. US: Vdmverleg Dr Mullere K, 2010.
- [18] RAMESH K S, DANAEI I, RASHVAND A M, et al. Quantum Chemical and Experimental Investigations on Equipotent Effects of (+) R and (-) S Enantiomers of Racemic Amisulpride as Eco-friendly Corrosion Inhibitors for Mild Steel in Acidic Solution[J]. Journal of Molecular Liquids, 2015, 12(2): 168-186.
- [19] 刘峥, 刘洁, 陈世亮, 等. 盐酸溶液中取代吡啶甲酰胺席夫碱缓蚀剂在 Q235 碳钢表面吸附的热力学和动力学行为[J]. 材料保护, 2012, 45(6): 29-31.
LIU Zheng, LIU Jie, CHEN Shi-liang, et al. Adsorption Thermodynamics and Adsorption Kinetics of Substituted Pyridine Formyl Hydrazone Schiff Base Inhibitors on Q235 Carbon Steel Surface in Hydrochloric Acid[J]. Materials Protection, 2012, 45(6): 29-31.
- [20] MORAD M S, HERMAS A E, AAL M S. Effect of Amino Acids Containing Sulfur on the Corrosion of Mild Steel in Phosphoric Acid Solutions Polluted with Cl^- , F^- and Fe^{3+} Ions-behaviour Near and at the Corrosion Potential[J]. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2002, 77(4): 486-494.
- [21] QIN H, YU B Q, GUO A Z, et al. Capsella Bursa-pastoris Extract as an Eco-friendly Inhibitor on the Corrosion of Q235 Carbon Steels in $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Hydrochloric Acid[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2015, 23(8): 1408-1414.
- [22] KHADRAOUI A, KHELIFA A. Ethanolic Extract of Ruta Chalepensis as an Eco-friendly Inhibitor of Acid Corrosion of Steel[J]. Res Chem Intermed, 2013, 39: 3937-3948.