

2-巯基苯并噻唑三元复合缓蚀剂对碳钢的缓蚀作用

田会娟

(唐山学院 环境与化学工程系, 河北 唐山 063000)

摘要:首先研究了 2-巯基苯并噻唑(MBT)缓蚀率与其浓度的关系,选用碘化钾(KI)和硫脲(TU)与之进行了三元复配,并通过极化曲线和电化学阻抗研究了三元复合缓蚀剂的缓蚀机理,最后进行了热力学分析。实验结果表明,MBT,KI 和 TU 三元复合缓蚀剂其浓度最佳配比为 1 : 2 : 2;总浓度为 250 mg/L 时,在最佳配比下,缓蚀率可达 97.7%;三元复合缓蚀剂是以抑制阳极溶解反应为主的混合型缓蚀剂,在碳钢表面的吸附符合 Langmuir 等温吸附模型。

关键词:2-巯基苯并噻唑;碘化钾;硫脲;碳钢;缓蚀作用

中图分类号:TG174.42 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-349X(2020)06-0037-05

DOI:10.16160/j.cnki.tsxyxb.2020.06.008

Corrosion Inhibition of 2-Mercaptobenzothiazole Ternary Compound Inhibitor on Carbon Steel

TIAN Hui-juan

(Department of Environmental and Chemical Engineering, Tangshan University, Tangshan 063000, China)

Abstract: First of all, the relationship between the corrosion inhibition efficiency and the concentration of 2-mercaptobenzothiazole(MBT) is studied, with potassium iodide (KI) and thiourea (TU) selected for ternary compound inhibitor, whose inhibition mechanism is learned by polarization curve and electrochemical impedance. Then, the thermodynamic analysis is carried out. The experimental results show that: The optimal mass ratio of MBT, KI and TU is 1 : 2 : 2; the corrosion inhibition efficiency can reach 97.7% with the total concentration 250 mg/L and the optimal mass ratio; the ternary compound inhibitor is a mixed inhibitor, which mainly inhibits the anodic dissolution reaction; its adsorption on the carbon steel surface conforms to the Langmuir isotherm adsorption model.

Key Words: 2-mercaptobenzothiazole; potassium iodide; thiourea; carbon steel; corrosion inhibition

工业上酸洗过程中用到的清洗液会腐蚀金属设备,而酸洗缓蚀剂是一种能在酸性环境中抑制金属腐蚀的添加剂,因此在酸洗液中添加缓蚀剂既能除锈、除垢,又能保护金属设备^[1]。

常用的酸洗缓蚀剂大多数为含有 N, O, S 杂原子及芳环的有机化合物^[2-4]。2-巯基苯并噻唑(MBT)是含有一个 N 原子和两个 S 原子的苯并杂环化合物,含有丰富的电子,容易与金属离

基金项目:唐山市科技计划项目(17130256a)

作者简介:田会娟(1982-),女,河北平乡人,副教授,博士,主要从事化工材料研究。

子配位而吸附在金属表面形成保护层^[5-6]。但 MBT 的水溶性不好,且价格较高,在添加量较大时才有较高的缓蚀率。为了降低添加量,提高缓蚀率,Hu 等^[7]研究了 MBT 及其两种衍生物在 1 mol/L HCl 溶液中对碳钢的缓蚀率,结果表明:MBT 衍生物的缓蚀率高于 MBT,但是其衍生物合成步骤较多,操作复杂。因此利用其衍生物虽然提高了缓蚀率,但由于合成步骤的复杂性,反而增加了成本,并不满足工业酸洗要求。为了在减少添加量的同时提高缓蚀率并降低成本,可以利用缓蚀剂分子之间的协同作用,加入与 MBT 有协同作用的廉价缓蚀剂进行多元缓蚀剂的复配^[8-11]。

本实验以 MBT 为主剂,与硫脲(TU)和碘化钾(KI)复配形成三元复合缓蚀剂,采用失重法研究该缓蚀剂对 A3 碳钢在硫酸溶液中的缓蚀性能,通过正交实验获得缓蚀率高、成本低、用量小的三元复合缓蚀剂的最佳浓度配比,并进行电化学研究及热力学分析。

1 实验

主要药品:2-巯基苯并噻唑(MBT)、硫脲(TU)及碘化钾(KI)均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;试片为 72.4 mm×11.5 mm×2.0 mm 的 A3 碳钢片,表面积为 20 cm²。

采用静态失重法对缓蚀剂的性能进行评价。温度为 40 ℃,酸洗介质为 0.5 mol/L 的硫酸,酸洗时间为 8 h。

电化学测试采用三电极体系测试,碳钢试片为工作电极,饱和甘汞电极为参比电极,铂电极为辅助电极。使用 AB 胶对碳钢试片进行封涂,确保工作电极与溶液接触的面积为(1×1)cm²。

2 结果与讨论

2.1 失重法

采用失重法分别研究了 MET, KI 和 TU 的缓蚀性能,并进行了三元复配。缓蚀剂的腐蚀速率和缓蚀率利用式(1)和式(2)进行计算。

$$v = \frac{\Delta m}{A \times t}; \quad (1)$$

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

式中, Δm 为试片腐蚀前后的质量差(g); A 为试片表面积(cm²),即 20 cm²; t 为试片腐蚀时间(h), η 为缓蚀率(%); v_0 为空白条件下的腐蚀速率(g·cm⁻²·h⁻¹); v 为添加缓蚀剂条件下的腐蚀速率(g·cm⁻²·h⁻¹)。

MBT 浓度对 A3 碳钢在 0.5 mol/L 硫酸溶液中缓蚀性能的影响如图 1 所示。从图 1 可以看出,缓蚀率随 MBT 浓度的升高而升高,而腐蚀速率变化趋势则相反。当 MBT 浓度为 100 mg/L 时,缓蚀率为 92% 左右,之后趋于稳定。但 MBT 价格比较高,水溶性不好,因此本实验根据缓蚀剂协同效应,利用其他价格相对低廉的缓蚀剂与其进行复配。

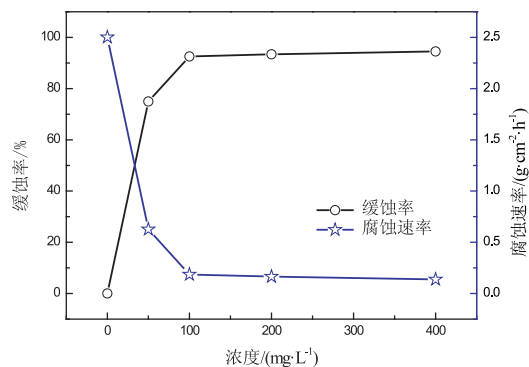


图 1 MBT 浓度对 A3 碳钢在 0.5 mol/L 硫酸溶液中缓蚀性能的影响

考虑缓蚀率、水溶性、毒性、价格等因素以及缓蚀协同效应^[12-14],本实验选用 KI, TU 与 MBT 进行三元复配。KI 与 TU 单独使用时对 A3 碳钢在 0.5 mol/L 硫酸溶液中的缓蚀效果如图 2 所示。

从图 2 可看出, KI 和 TU 的缓蚀率均随着浓度的升高而增大。当缓蚀剂浓度为 100 mg/L 时, KI 和 TU 的缓蚀率分别为 72% 和 44%。当 KI 浓度为 200 mg/L 时,缓蚀率可达 92%,可见 KI 对碳钢具有良好的缓蚀性能,但单独使用时容易发生点蚀。TU 的缓蚀性能较差,在浓度为 400 mg/L 时,缓蚀率为 83%。其缓蚀率虽不算太高,但价格相对较低,考虑到缓蚀剂成本问题, TU 可进入下一步的复配实验。

对 MBT, KI, TU 进行三元复配,通过正交实验选出最佳浓度配比。从缓蚀率、价格、水溶

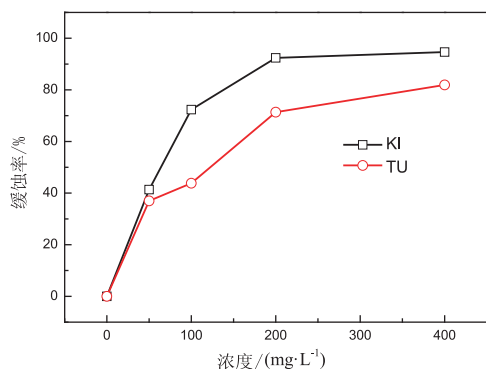


图 2 KI 和 TU 浓度对 A3 碳钢在 0.5 mol/L 硫酸溶液中的缓蚀效果

性等综合考虑,每个因素选取三个水平,如表 1 所示。根据表 1 的因素及水平数,选择 $L_9(3^4)$ 正交表,将实验各因素安排到前三列,第四列作为空列未列出,如表 2 所示。

表 1 因素水平表

因素水平	A	B	C
1	20	20	50
2	35	50	100
3	50	100	200

注:A 为 MBT 浓度;B 为 KI 浓度;C 为 TU 浓度

表 2 正交实验极差分析

序号	A/ (mg · L ⁻¹)	B/ (mg · L ⁻¹)	C/ (mg · L ⁻¹)	η / %	θ
1	20	20	50	93.25	0.93
2	35	20	100	95.25	0.95
3	50	20	200	96.85	0.97
4	20	50	100	94.95	0.95
5	35	50	200	96.40	0.96
6	50	50	50	94.20	0.94
7	20	100	200	94.65	0.95
8	35	100	50	95.95	0.96
9	50	100	100	97.70	0.98
K_{j1}	282.85	285.35	283.40		
K_{j2}	287.60	285.55	287.90		
K_{j3}	288.75	288.30	287.90		
k_{j1}	94.28	95.12	94.47		
k_{j2}	95.87	95.18	95.97		
k_{j3}	96.25	96.10	95.97		
R_j	1.97	0.98	1.50		

注:A,B,C 意义同表 1

由表 2 可看出,因 $k_{A1} < k_{A2} < k_{A3}$,MBT 的浓度选取 50 mg/L;同理,因 $k_{B1} < k_{B2} < k_{B3}$,KI 的浓度选取 100 mg/L; $k_{C1} < k_{C2} = k_{C3}$,说明 TU 的浓度为 100 mg/L 与为 200 mg/L 时效果是相同的,考虑经济因素,TU 的浓度选取 100 mg/L。极差 $R_A > R_B > R_C$,说明 MBT 浓度为控制因素。综上可得出三元复合缓蚀剂的最佳浓度配比:MBT 浓度为 50 mg/L,KI 浓度为 100 mg/L,TU 浓度为 100 mg/L,即三者浓度之比为 1:2:2,总浓度为 250 mg/L 时,缓蚀率为 97.70%。而且在此配比下,从硫酸溶液中取出的试片无明显的局部腐蚀现象,无点蚀现象,表面光滑,说明最佳浓度配比的三元复合缓蚀剂是符合要求的,并且性价比最高。

2.2 电化学方法

采用极化曲线和电化学阻抗谱对缓蚀机理进行研究。极化曲线法的缓蚀率通过腐蚀电流密度进行计算,如式(3)所示。

$$\eta = \frac{I_{\text{corr}}^0 - I_{\text{corr}}}{I_{\text{corr}}^0} \times 100\% \quad (3)$$

式中, I_{corr}^0 为空白实验的腐蚀电流密度 ($A \cdot \text{cm}^{-2}$), I_{corr} 为缓蚀剂存在时的腐蚀电流密度 ($A \cdot \text{cm}^{-2}$)。

图 3 为 A3 碳钢在含不同缓蚀剂的 0.5 mol/L 硫酸溶液中的极化曲线。表 3 为通过拟合得到的电化学参数。从图 3 及表 3 可知,TU,KI,MBT 三种缓蚀剂单独使用时均能起到一定缓蚀作用,与空白实验相比,加入缓蚀剂后腐蚀电位小幅度正移,其幅值在 30 mV 以内,阴极和阳极的电流密度均有相同程度的减小,说明对阳极溶解和阴极析氢过程都有抑制作用,属于混合型缓蚀剂。添加三元复合缓蚀剂后,极化曲线的腐蚀电位正移幅度较大,幅值约为 68 mV,阳极电流密度减小程度较大,说明三元复合缓蚀剂在碳钢表面形成的保护膜更为致密,是以抑制阳极溶解反应为主的混合型缓蚀剂。由腐蚀电流密度计算得到三元复合缓蚀剂的缓蚀率为 97.42%,结果与失重法大致相同。

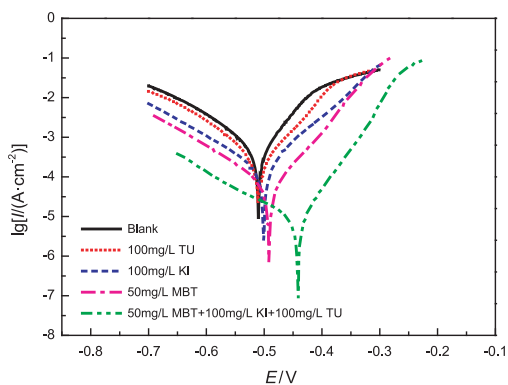


图 3 A3 碳钢在含不同缓蚀剂的 0.5 mol/L 硫酸溶液中的极化曲线

表 3 极化曲线的电化学参数

缓蚀剂	E_{corr}/V	$I_{corr}/(A \cdot cm^{-2})$	$\eta/\%$
Blank	-0.508	3.02×10^{-4}	—
100 mg/L TU	-0.506	2.14×10^{-4}	29.13
100 mg/L KI	-0.502	1.58×10^{-4}	47.52
50 mg/L MBT	-0.488	5.62×10^{-5}	81.38
50 mg/L MBT+			
100 mg/L KI+	-0.440	7.83×10^{-6}	97.41
100 mg/L TU			

A3 碳钢在含不同缓蚀剂的 0.5 mol/L 硫酸溶液中的电化学阻抗谱见图 4。从图 4 可知,所有阻抗谱均为一个被压缩的半圆形容抗弧,这主要是由于电极界面的粗糙度和不均一性等引起的弥散效应造成的。添加缓蚀剂后并没有改变容抗弧的形状,只改变了其大小,说明缓蚀剂的加入未改变反应机理,只是通过抑制腐蚀反应过程中的电荷转移来延缓腐蚀。容抗弧的直径越大,表明电极表面电荷转移电阻越大^[15]。在添加三元复合缓蚀剂的溶液中,碳钢的容抗弧直径最大,说明三元复合缓蚀剂通过协同效应被有效地吸附在了碳钢表面,抑制了腐蚀的发生。

2.3 吸附热力学分析

通过对缓蚀剂进行吸附热力学研究可以得出缓蚀剂吸附的方式。Langmuir 吸附模型作为酸洗缓蚀剂常见的等温吸附模型,能够描述一定温度下缓蚀剂的吸附规律^[16-17]。Langmuir 吸附方程如式(4)所示。

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C_0 \quad (4)$$

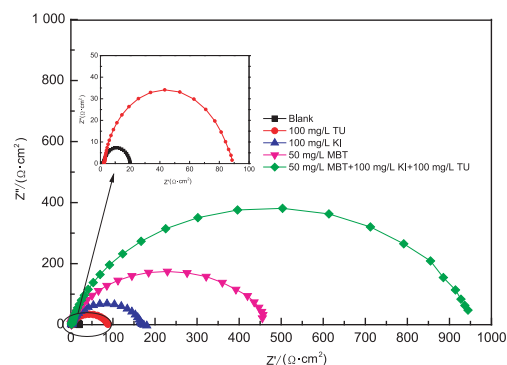


图 4 A3 碳钢在含不同缓蚀剂的 0.5 mol/L 硫酸溶液中的电化学阻抗谱

式中, C 为三元复合缓蚀剂浓度, θ 为碳钢表面的覆盖率(由正交实验数据计算得出), K 为吸附平衡常数。

对三元复合缓蚀剂的浓度与覆盖率进行线性拟合,得到 Langmuir 等温吸附线,如图 5 所示。拟合直线的线性系数 $R^2 = 0.999$,说明三元复合缓蚀剂符合 Langmuir 吸附模型。由拟合直线的截距可算出 $K = 4.473 \times 10^4$ (L/mol)。吸附平衡常数 K 与标准吸附自由能 ΔG_{ads} 又存在以下关系。

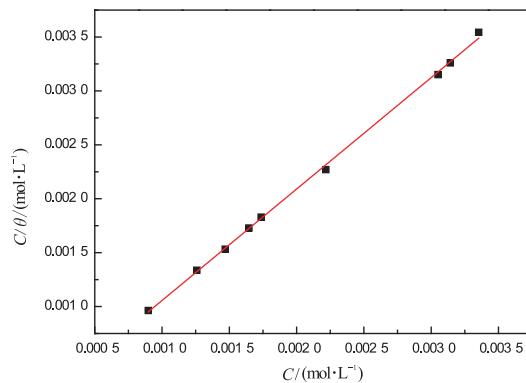


图 5 三元复合缓蚀剂在 A3 碳钢表面的 Langmuir 等温吸附线

$$K = (1/55.5) \exp(-\Delta G_{ads}/RT) \quad (5)$$

式中, R 为气体常数($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$), T 为实验温度(K)。

由式(5)可计算出 $G_{ads} = -38.32$ kJ/mol, G_{ads} 为负值,说明吸附过程为自发过程。当 $|G_{ads}| < 20$ kJ/mol 时,吸附方式为物理吸附,缓蚀剂与碳钢表面之间主要为静电作用;当 $|G_{ads}| > 40$ kJ/mol 时,主要以化学吸附为主,缓

蚀剂与碳钢表面发生了电荷转移过程^[18-19]。由于三元复合缓蚀剂 $|G_{ads}| = 38.32 < 40$ kJ/mol, 因此三元复合缓蚀剂的吸附过程既存在化学吸附, 又存在物理吸附, 是以化学吸附为主的混合吸附过程。

3 结论

(1) 当 MBT 浓度为 100 mg/L 时, 其对 A3 碳钢的缓蚀率为 92% 左右, 但是单独使用 MBT 成本较高。利用缓蚀剂组分之间的缓蚀协同效应, 通过正交实验得出最佳浓度配比的 MBT, KI, TU 三元复合缓蚀剂, 即浓度分别为 50 mg/L, 100 mg/L 和 100 mg/L 时, 缓蚀率达到了 97.70%, 且成本低廉。

(2) 三元复合缓蚀剂是一种以控制阳极溶解过程为主的混合型缓蚀剂, 通过在碳钢表面自发吸附而产生缓蚀作用, 且复合缓蚀剂在钢表面的吸附满足 Langmuir 吸附模型, 吸附过程是以化学吸附为主的混合吸附过程。

参考文献:

- [1] 张天胜. 缓蚀剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 160 - 161.
- [2] 张军, 任振甲, 燕友果, 等. 2-巯基苯并咪唑缓蚀剂对 Q235 钢的缓蚀性能研究[J]. 青岛大学学报(工程技术版), 2010, 25(1): 76 - 80.
- [3] 连辉青, 刘瑞泉, 朱丽琴, 等. 噻唑衍生物在酸性介质中对 A3 钢的缓蚀性能[J]. 应用化学, 2006, 23(6): 676 - 681.
- [4] MAHDAVIAN M, NADERI R, MARKHALI B P, et al. Corrosion Inhibition of some azole derivatives on carbon steel in hydrochloric acid solution[J]. Anti-Corrosion Methods and Materials, 2014, 61(5): 300 - 306.
- [5] 崔胜峰, 王艳, 吕敬松, 等. 噻唑类化合物应用研究新进展[J]. 中国科学: 化学, 2012, 42(8): 1105 - 1131.
- [6] SALARVAND Z, AMIRNASR M, TALEBIAN M, et al. Enhanced corrosion resistance of mild steel in 1 M HCl Solution by trace amount of 2-phenyl-benzothiazole derivatives: experimental, quantum chemical calculations and molecular dynamics (MD) simulation studies[J]. Corrosion Science, 2017, 114: 133 - 145.
- [7] HU Z, MENG Y, MA X, et al. Experimental and theoretical studies of benzothiazole derivatives as corrosion inhibitors for carbon steel in 1 M HCl[J]. Corrosion Science, 2016, 112: 563 - 575.
- [8] 田会娟. 三元复合硫酸酸洗缓蚀剂对碳钢缓蚀性能的研究[J]. 工业水处理, 2016, 36(7): 82 - 85.
- [9] 文家新, 刘云霞, 刘克建, 等. 六次甲基四胺与羧甲基纤维素钠的缓蚀协同效应研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2018, 30(6): 601 - 606.
- [10] 胡松青, 张晓东, 胡建春, 等. 月桂基咪唑啉与 2-氨基噻唑对碳钢的协同缓蚀作用[J]. 石油学报(石油加工), 2011, 27(5): 766 - 772.
- [11] ROY P, PAL A, SUKUL D. Origin of the synergistic effect between polysaccharide and thiourea towards adsorption and corrosion inhibition for mild steel in sulphuric acid[J]. Rsc Advances, 2014, 21(4): 10607 - 10613.
- [12] 张漫路, 赵景茂. 缓蚀剂协同效应与协同机理的研究进展[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2016, 36(1): 1 - 10.
- [13] LARABI L, HAREK Y, TRAISNEL M, et al. Synergistic influence of poly(4-vinylpyridine) and potassium iodide on inhibition of corrosion of mild steel in 1 M HCl[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2004, 34(8): 833 - 839.
- [14] 杜娟, 刘艳艳, 刘青茂, 等. 酸性盐溶液中复合缓蚀剂对 304 不锈钢缓蚀作用的研究[J]. 材料科学与工艺, 2018, 26(4): 20 - 27.
- [15] 刘红. 一种双席夫碱对 N80 钢在盐酸介质中的吸附缓蚀性能[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2018, 30(6): 613 - 619. (下转第 60 页)

15.4℃以下,阴天时只有 14.6℃,且温度波动幅度达到 6.6℃以上,热稳定性和热舒适性较差;晴、阴天条件对试验建筑的内墙壁温度影响很小,且温度波动幅度较小,在 1.0℃左右,而对比建筑的内墙壁温度受室外温度影响较大,平均温度较低,为 8.5℃,且波动幅度达到 5.0℃以上,热稳定性和热舒适性较差。对试验建筑和对比建筑的冬季室内空气质量进行测试,结果显示,试验建筑室内空气质量较好,对比建筑在燃煤炉使用期间室内空气的 PM_{2.5} 和 CO₂ 浓度都超出了《室内空气质量标准》要求的限值。另外人对室内环境的舒适性评价结果也表明,无论是热舒适性和还是空气质量,试验建筑都优于对比建筑。

对试验建筑和对比建筑进行能耗对比分析,结果显示,试验建筑的节能环保效益显著,比对比建筑节省电能 3 390 kW·h,减少 CO₂ 排放量 79.4%。

参考文献:

- [1] HE B, YANG L, YE M. Building energy efficiency in China rural areas: situation, drawbacks, challenges, corresponding measures and policies[J]. Sustainable Cities and Society, 2014, 11: 7-15.
- [2] 刘慧芳,张时聪,姜益强,等.严寒地区太阳能热利用系统防冻实验研究[J].暖通空调, 2014, 44(4): 27-31.
- [3] 张叶,陈超,王万江,等.太阳能相变蓄热地板辐射供暖系统应用于乌鲁木齐地区办公建筑的实验研究[J].暖通空调, 2016, 46(6): 101-109.
- [4] 李金平,王磊,李修真,等.西北新农村建筑太阳能主动供暖试验研究[J].可再生能源, 2016, 34(11): 1680-1685.
- [5] 郑豪放.太阳能炕主被动复合采暖系统在青海的应用研究[D].合肥:中国科学技术大学, 2016.
- [6] 邓杰,杨旭东,王鹏苏.幕墙式太阳能供暖系统热性能测试与分析[J].暖通空调, 2014, 44(10): 84-88.
- [7] 陈震,王冠,王丹.唐山市太阳总辐射变化特征分析[J].现代农业科技, 2017(16): 187-188.
- [8] 朱颖心.建筑环境学[M].北京:中国建筑工业出版社, 2010: 142-146.
- [9] 郭强强,田会娟,王丽红.氨基酸复配酸洗缓蚀剂的研究[J].表面技术, 2016, 45(7): 46-50.
- [10] 潘杰,严志轩,张黎,等.咪唑啉类化合物在 HCl 溶液中对碳钢的缓蚀机理分析[J].表面技术, 2018, 47(10): 211-218.
- [11] YADAV M, KUMAR S, KUMARI N, et al. Experimental and theoretical studies on corrosion inhibition effect of synthesized benzothiazole derivatives on mild steel in 15% HCl solution[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2015, 10(1): 602-624.
- [12] 王锦昌,林元华,孙志鹏,等.一种新型的咪唑啉类缓蚀剂 CPA-1 对 N80 钢在 CO₂ 环境下的缓蚀性能评价[J].表面技术, 2018, 47(6): 1-7.

(责任编辑:李秀荣)

(责任编辑:李秀荣)