

两性水处理剂CGAC在1mol/LHCl中的缓蚀性能研究

晏晓敏¹, 周彤²

(1. 华南理工大学环境科学与工程学院, 广州 510640;

2. 广东省电力学校, 广州 510520)

摘要: 研究了天然高分子改性两性水处理剂CGAC在1mol/LHCl中对A3钢的缓蚀性能, 讨论了药剂投加量、温度和药剂在酸中存放时间对缓蚀性能的影响。结果表明药剂CGAC具有较好的缓蚀性能, 在CGAC投加量为60mg/L时, 缓蚀率达96.6%, 且具有长效缓蚀性能。初步分析CGAC是吸附成膜型缓蚀剂, 其吸附在金属表面后增大了腐蚀的表观活化能。

关键词: 两性水处理剂; 缓蚀; 盐酸; 红外光谱图

中图分类号: TG 174.42 **文献标识码:** A

Corrosion Inhibition of Amphoteric Water Treatment Agent CGAC in 1mol/L Hcl

YAN Xiao-min¹, ZHOU Tong²

(1. College of Environmental Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou, 510640, 2. Guangdong Province Electric Power School)

ABSTRACT: The corrosion inhibition of a natural molecular grafted amphoteric water treatment agent CGAC for A3 steel in 1mol/LHCl media was studied. Factors, such as concentration, temperature and storage time in HCl, were discussed. The results indicate that CGAC has good corrosion inhibition performance. When 60mg/L CGAC was used, the inhibition efficiency was up to 96.6%, and it has long time corrosion inhibition performance in 1mol/L HCl media. CGAC is an adsorption-membrane formed-inhibitor. when it adsorbs on metals' surface, it increases the apparent activated energy of corrosion.

KEYWORDS: amphoteric water treatment agent; corrosion inhibition; HCl; infrared spectrogram

酸洗广泛应用于各个工业部门中的换热设备、传热设备和冷却设备等水垢的清洗^[1]。在工业清洗过程中, 盐酸是应用较为广泛的清洗剂之一。但盐酸是强酸, 对钢铁腐蚀性较强。因此在酸洗过程中必须添加高效缓蚀剂以减缓金属材料表面坑蚀、氢脆及失重腐蚀^[2]。目前普遍采用的酸洗缓蚀剂为有机缓蚀剂, 且大多数为有机合成类缓蚀剂^[1,3-5], 利用天然高分子改性的缓蚀剂的报道较少^[6-8], 而两性缓蚀剂的则尚未见报道。

本文以天然高分子植物胶粉 F₆₉₁为原料, 对其进行化学改性, 研制出具有絮凝、缓蚀作用的两性水处理剂CGAC, 研究CGAC在1mol/L盐酸介质中对A3钢的缓蚀性能, 并对其缓蚀机理进行初步分析。

1 实验方法

1.1 主要药剂

两性水处理剂CGAC采用实验室自制(将F₆₉₁粉先后

与氯乙酸和3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵进行接枝共聚制得), 使用时配成0.5%的浓度(以F₆₉₁粉计); 盐酸(AR)。

1.2 实验方法

采用静态挂片失重法测定药剂CGAC的缓蚀效果。实验材质为A3钢。将试片打磨, 经石油醚、无水乙醇清洗, 恒重后称重。然后将试片悬挂在盛有浓度为1mol/L Hcl介质的烧杯中, 于恒温水浴中腐蚀一定时间后, 取出试片再依次用蒸馏水、石油醚、无水乙醇洗涤, 干燥恒重后称重, 计算腐蚀速率及缓蚀率。

2 结果与讨论

2.1 投药量对缓蚀性能的影响

研究CGAC投加量对A3在1mol/L盐酸的缓蚀效果。实验温度为27℃, 挂片时间6小时。实验中可以观察到, 不加CGAC的空白样一直有大量气泡冒出, 挂片表面逐渐变

收稿日期: 2005-06-28

作者简介: 晏晓敏(1980-), 男, 江西新余人, 华南理工大学硕士研究生, 主要从事水处理技术研究。

黑,最后还可观察到挂片发生了氢脆现象,而加了药剂的挂片除在挂片刚放下去的片刻可以观察到较多气泡外,以后只能偶尔看到有少数几个气泡冒出,并且挂片表面光亮如初,未发生氢脆现象。

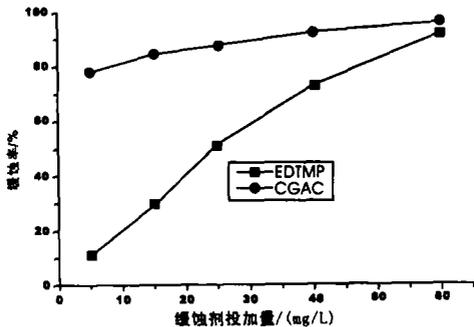


图1 CGAC投加量对缓蚀率的影响

从图1中可以看出,CGAC在低投加量5mg/L时就具有较好的缓蚀效果,缓蚀率为78.4%,且缓蚀率随着药剂投加量的增大而增大,在投药量为60mg/L时,缓蚀率达到96.6%,但再投加药剂后,缓蚀率增加不是很明显。在同等药剂投加量的情况下,工业上常用的EDTMP(乙二胺三甲叉膦酸盐)缓蚀效率都低于CGAC,尤其在低药剂投加量(小于40mg/L)时EDTMP的缓蚀率远低于CGAC。

2.2 温度对药剂缓蚀性能的影响

在1mol/L 盐酸中,研究了药剂浓度为25mg/L时,温度对缓蚀率的影响。

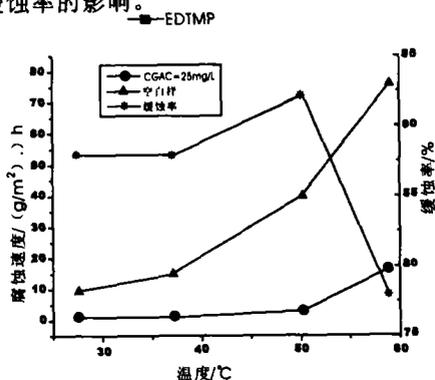


图2 温度对腐蚀速度的影响

由图2可以知,温度影响反应速率,随着温度的升高,空白样和加药样的腐蚀速度都将增大。但在较低温度下(小于50℃)时,温度对空白样的影响比加药样要大得多,这可在50℃时,药剂的缓蚀率不仅没有下降,反而有所上升看出。当温度超过50℃时,药剂的缓蚀效果迅速下降。温度升高一方面增大了酸腐蚀的速度和增大药剂在金属表面的脱吸速度,另一方面,又增大了药剂

的分子扩散速度,使药剂能更好地吸附在金属表面。温度对CGAC的缓蚀效果,是这两个方面综合起来的结果。

2.3 CGAC在盐酸中的长效缓蚀性能

CGAC为天然高分子改性水处理剂,其高分子链在酸中将不可避免发生酸降解反应。为了研究药剂在酸中酸降解后对其缓蚀能力的影响,本文研究了CGAC在1mol/LHCl中的长效缓蚀性能。即是预先将CGAC加入1mol/LHCl中,投加量为15mg/L,然后测定药剂在酸中放置不同时间后的缓蚀性能。

从图3中可以看到,药剂在酸中存放的前11天,缓蚀率不仅没有下降,反而缓慢有所上升,然后缓蚀率才开始下降。在存放一个月后,缓蚀率也并没有很大的下降,与当天配制的药剂相比,缓蚀率仅下降3.8%。这是作为酸缓蚀剂的非常优越的性能,在实际应用中非常重要。

一般地,天然高分子有机物在酸中都会发生酸降解,使大分子变为小分子。文献^[9]指出,药剂GMT-A₂较低分子量组分具有较好的缓蚀性能,而分子量较高组分具有较好的絮凝性能。这也就是说药剂CGAC在酸中发生酸降解后,生成的低分子量物质具有缓蚀效果,使得CGAC在酸中具有长效缓蚀性能。

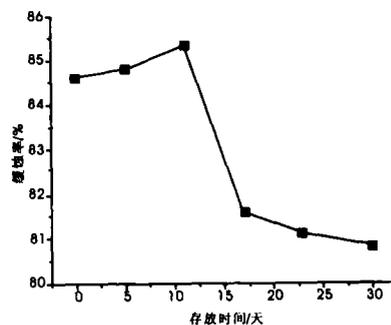


图3 药剂在酸中存放时间对缓蚀率的影响

2.4 药剂CGAC在酸中的缓蚀机理分析

2.4.1 CGAC分子结构对缓蚀行为的影响

根据CGAC的分子结构特点,即既含有阴离子基团-COO⁻(在1mol/L的HCl中-COO⁻变为-COOH)又含有阳离子季铵盐基团。季铵盐基团通过静电引力而物理吸附于金属表面的阴极区,增大析氢反应的过电位,从而减缓阴极反应,而药剂中羧基和/或羟基,由于具有孤对电子,可以与金属Fe的空d轨道形成配位键,从而增大了药剂在金属表面的吸附强度,减缓了金属离子的析出,从而减缓阳极反应。并由于药剂CGAC的分子链上含有-CH₂-等疏水基团,隔离了水介质中O₂和H⁺与金属表面的直接接触,从而抑制了金属的腐蚀。

利用红外光谱图(未给出图谱),对比了CGAC在投加前的特征吸收峰和CGAC投加到1mol/L HCl后A3钢表面的特征吸收峰。单独CGAC有特征吸收峰1606.16 cm⁻¹ (-COO⁻)。A3钢表面有特征峰1649.81cm⁻¹ (-COO⁻)和1699.40cm⁻¹ (-COOH),这证实CGAC确实吸附在A3钢的表面。与CGAC的特征吸收峰相比,金属表面-COO⁻的特征吸收峰向高频发生了偏移,这是由于-COO⁻吸附A3钢表面后,将降低-COO⁻本身的电子云密度,文献^[10]指出当两原子之间的电子云密度增大时,振动能量降低,吸收峰向低频率移动。

2.4.2 CGAC在A3钢片上的吸附行为

对吸附成膜型缓蚀剂,其缓蚀作用的大小与金属表面被缓蚀剂分子吸附的覆盖程度相关。被缓蚀剂分子覆盖的金属表面部分 θ ,由于缓蚀剂分子的保护将其与周围环境介质隔离而不被腐蚀,而没有被缓蚀剂分子覆盖的(1- θ)由于裸露在环境介质中,仍按照原来的腐蚀速率进行腐蚀反应。由此可推出缓蚀剂的缓蚀率R等于金属表面被缓蚀剂吸附的覆盖度 θ ^[11]。

若两性高分子CGAC在金属铁表面的吸附服从Langmuir等温吸附规律,即服从

$$\theta / (1 - \theta) = KC \quad (1)$$

由于假定 $R = \theta$,则上式即是

$$R / (1 - R) = KC \quad (2)$$

式中: θ —吸附覆盖度;

K—吸附平衡常数;

C—CGAC浓度;

R—药剂的缓蚀率。

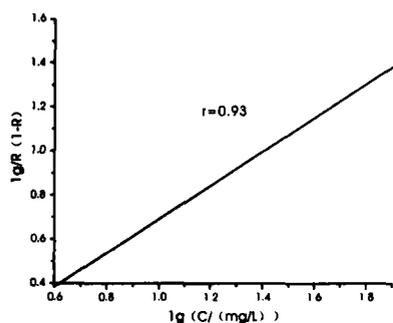


图4 CGAC在1mol/L HCl中的吸附规律

以lg(R/(1-R))对lgC作图,如图4所示,线性拟合直线的斜率为0.93,这说明CGAC在金属表面的吸附符合Langmuir吸附等温规律。可以推断CGAC在金属表面的吸附为单分子层吸附。

阿累尼乌斯活化能公式为:

$$V = A \cdot \exp(-E_a/RT) \quad (3)$$

式中:V—反应速率;

A—指前因子;

E_a—反应活化能;

kJ/mol;

R—气体状态常数;

T—绝对温度,K。

根据不同温度时测定的A3钢在酸中及投加缓蚀剂后酸中的腐蚀速度,可以计算铁在酸中的溶解表观活化能E_{a1}和在投加药剂后酸中的表观活化能E_{a2}。根据图2中的数据,作lgV-1/T关系的线性拟合图,见图5。

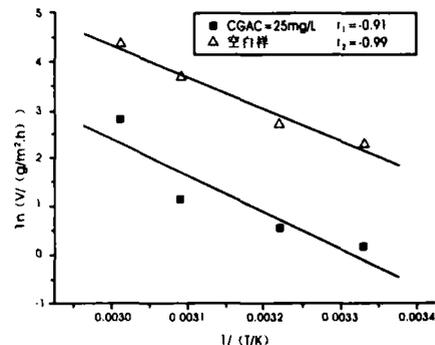


图5 在1mol/L HCl中lnV-1/T关系图

根据图5,可算出A3钢在1mol/L HCl中及投加缓蚀剂后的1mol/L HCl中的表观活化能分别为E_{a1}=54.3 kJ/mol和E_{a2}=62.6 kJ/mol。这表明在酸中投加缓蚀剂CGAC后,增加了腐蚀反应的表观活化能。这是由于CGAC吸附在金属铁表面,使腐蚀反应的活化区减少,从而减缓金属铁的腐蚀反应。

3 CGAC的应用经济分析

生产每吨CGAC(有效物含量6%)的原料成本约3500元人民币,产品售价可定为7000元/吨。在作为盐酸的酸洗缓蚀剂时,当腐蚀速率低于2g/m²·h时,CGAC投加5~15mg/L即可,即商品投加量为80~250mg/L,故每吨1mol/L盐酸中投加CGAC需要0.56~1.75元。

4 结论

(1)两性水处理剂CGAC在1mol/L HCl中对A3钢具有较好的缓蚀效果,在投药量60mg/L时,缓蚀率达96.6%,缓蚀效果优于工业上常用的EDTMP。

(2)两性水处理剂CGAC在1mol/L HCl中具有长效缓蚀作用。

(3)两性水处理剂CGAC在1mol/L HCl中的缓蚀机理为CGAC吸附在A3钢表面,其吸附模型符合Langmuir吸附等温模型。还可以得出CGAC的投加增加了钢析氢反应的表观活化能。

(下转第31页)

用)。2004年1月的修改版中即时禁用包装材料、荧光灯、印刷线路板、钟表等中的镉、六价铬、铅、汞及其化合物。另外还制定了“绿色伙伴环境品质认定制度”，对国内外采购的所有物资，在采购前都要进行环境品质监督检查，对部件中含有的化学物质进行数据库管理。开发了可以把握产品生命周期中环境负荷的体系，运用于各个产品设计部门。即通过输入产品的基本信息及零部件构成、产品运输条件等，可以算出产品的CO₂排放量、能源消耗量、资源消费量等，可以掌握环境负荷大的产品应改善的重点课题，有效地制定目标等。在商品计划设计阶段实施产品评价，制定与环境相关的目标，确认在产品出厂前几个阶段的目标达成情况。对于新设计的产品，可以通过在线数据库从设计部门收集耗电量、重量、再生材料、环保材料、使用量、管理对象有无使用有害物质等环境数据。另外，还可以从公司内的其它数据库中获取必要的信息，算出包括库存产品在内的产品的环境负荷总量等。

为应对WEEE指令，2002年在欧洲与德国Braun、瑞典Elec-trolux、美国惠普三家公司共同成立全欧洲再循环平台(ERP)，以使各国的法律与欧盟指令相一致，有效地运作再循环制度。四家公司为执行WEEE指令而达成的原则如下：

1. 执行根据WEEE指令确立的各企业制造者责任的原则。

2. 确立记录在欧盟市场上销售产品的企业及其责任等级的登记制度。
3. 制定对将来废弃物的资金安排的控制线。
4. 设立公共的物流据点，以实施具竞争力的交易体制。

三 结束语：

从上述东芝、松下、索尼公司为应对欧盟两大指令所采取的措施中，可以归纳出这三大公司所具有的共同特点：

1. 适时修改或重新制定公司计划及管理规范，确立阶段性目标。
2. 在产品的计划、设计、采购、生产各个阶段都进行环境评价，以减轻环境负荷。
3. 自行建立或联合设立回收、处理厂，形成较完善的回收再循环体系。
4. 加强替代物的研究开发。

这些措施使日本公司能够尽快、尽早地适应欧盟市场的要求，使公司能够较顺利地继续发展。现在两个欧盟指令的实施迫在眉睫，我国企业也应尽快制定切实可行的应对措施，以符合欧盟市场的要求，使企业与环境共生共存、协调发展，使我们的社会成为循环型社会、可持续发展的社会，为保护地球环境尽一份力。

(上接第18页)

参考文献

- [1] 周晓湘, 刘建平. 酸洗缓蚀剂的应用研究现状及发展趋势[J]. 工业水处理, 2002, 22 (1) : 16-18.
- [2] 倪怀英. 酸化缓蚀剂现状及发展动向[J]. 化工腐蚀与防护, 1994, 1: 29.
- [3] F. Touhami, A. Aouniti, Y. Abed et al. Corrosion inhibition of armo iron in 1M HCl media by new bipyrazolic derivatives[J]. Corrosion science 42(2000)929-940.
- [4] 潘献辉, 魏宝明. 盐酸中BMP T对不锈钢缓蚀性能的探讨[J]. 腐蚀与防护, 1999, 20(4) : 156~159.
- [5] 王延, 周永红, 宋湛谦等. 盐酸介质中脱氢松香味唑啉缓蚀剂对Q235钢缓蚀性的研究[J]. 腐蚀与防护, 1998, 19(6) : 247~249.
- [6] 潘碌亭, 肖锦. 异噻咪季铵盐在盐酸中对A3钢的吸附及其缓蚀作用[J]. 环境污染治理技术与设备, 2001, 2(3) : 56-58.
- [7] 张光华, 李祥, 沈良骥. 水解油菜籽饼粕制取酸洗缓蚀剂[J]. 精细化工, 1996, 13(1) : 18-27.
- [8] A. Y. El-Etre, M. Abdallah. Natural honey as corrosion inhibitor for metals and alloys II. C-steel in high saline water[J]. Corrosion science 42(2000)731-738.
- [9] 肖锦, 吴友明, 潘碌亭. GMT-A2的缓蚀性能与其分子量大小的关系[J]. 化学清洗, 2000, 16(1) : 1-3.
- [10] 何书美, 刘彦钦, 韩士田等. 新型尾式卟啉-三乙胺何吡啉季铵盐的红外光谱研究[J]. 光谱实验室, 2000, 17(1) : 61-64.
- [11] 王文佳. 含氮杂环的有机膦酸TATMP缓蚀性能研究[J]. 腐蚀与防护, 1990, 3: 143-148.

