无磷海水缓蚀剂的开发

柳鑫华，孙彩云，王庆辉，韩婕，佟欣佳
（河北联合大学 轻工学院，唐山 063000）

[摘 要] 通过失重法测定腐蚀速率，并计算缓蚀率，确定了具有较好协同缓蚀效应的四元无磷海水缓蚀剂配方，并通过电化学极化、SEM、EDS 等分析手段，对该无磷海水复合缓蚀剂的缓蚀机理进行了研究。结果表明：配方以 40 mg/L 钨酸盐+40 mg/L 葡萄糖酸盐+4 mg/L Zn^{2+}+30 mg/L 三乙醇胺为宜，该缓蚀剂在海水中对碳钢的缓蚀率超过 90%；此无磷复合缓蚀剂为阳极型缓蚀剂，海水中添加了此缓蚀剂后，碳钢试片表面形成了以氧化铁为主要成分，同时含有钨和锌的混合型沉淀膜。

[关键词] 钨酸盐；无磷缓蚀剂；海水；缓蚀性能
[中图分类号]TG174.42 [文献标识码]A [文章编号]1001-3660(2013)01-0094-04

Development of Seawater Inhibitors without Phosphor

LIU Xin-hua, *SUN Cai-yun*, *WANG Qing-hui*, *HAN Jie*, *TONG Xin-jia*
(College of Light Industry, Hebei United University, Tangshan 063000, China)

[**Abstract**] A quaternary corrosion inhibitor formula without phosphorus, which has a good synergistic effect was conformed in natural seawater through measuring corrosion rate and corrosion rate with the weight loss method. Corrosion mechanism of the compound corrosion inhibitors was studied through the electrochemical polarization, SEM and EDS analysis method. The results indicate that the inhibition efficiency is over 90% in the proportion of 40 mg/L stungstate, 40 mg/L sodium gluconate, 4 mg/L Zn^{2+} and 30 mg/L TEA. The compound inhibitor is an anodic corrosion inhibitor which formes a compact film on carbon steel surface, the main composition of the film is iron oxide with some W and Zn.

[**Key words**] stungstate; non-phosphor corrosion inhibitor; sea water; corrosion inhibition property

海水循环冷却技术作为海水直接利用新技术，可广泛用于沿海城市和苦咸水地区的化工、石化、电力、冶金等行业，应用前景十分广阔，但是海水的强腐蚀性会导致换热设备的腐蚀。采用缓蚀剂是一种简单而有效的防腐蚀方法，在工业上已获得广泛应用[1—2]。

缓蚀剂的应用先后经历了铬酸盐时代和聚磷酸盐时代，现正处于以有机膦缓蚀剂为主的时期。磷系缓蚀剂如过量使用，会引起“富营养化”问题，而且此类缓蚀剂对铜及铜合金具有一定侵蚀性，因此无磷缓蚀剂的研究和开发日益得到了研究者的重视。国内外对钼酸盐、钨酸盐以及其它无磷或低磷缓蚀剂进行了研究，并已取得了一定的成果[3—5]，但大多数研究都不是针对天然海水的。文中开发了用于天然海水的钨酸盐复合型无磷缓蚀剂，并考察了其对海水中碳钢的缓蚀性能，探讨了缓蚀机理。

1 试验

1.1 缓蚀剂配方的确定

对缓蚀剂各组分，即钨酸钠、葡萄糖酸钠、硫酸锌、三乙醇胺（均为分析纯）进行复配，以唐山地区的天然海水为腐蚀介质，测试标准 Q235 碳钢 II 型试片在添加缓蚀剂的介质中的平均腐蚀速率，考察缓蚀剂各组分的协同缓蚀效应，从而确定无磷高效海水缓蚀剂各组分的最佳配比。平均腐蚀速率通过失重法测得，测试在 ZJ 型旋转挂片腐蚀测试仪上进行，测试条件如下：温度 40 ℃，旋转速度 75 r/min。

1.2 缓蚀机理研究

通过电化学测试，分析了适用于海水介质的缓蚀剂对阴、阳极的抑制作用。电化学测试在 IM6e 电化学测试仪上进行，采用三电极体系：饱和甘汞电极为参比

[收稿日期]2012-10-29；[修回日期]2012-11-19
[基金项目]河北省科技局科技攻关项目(06213027)
[作者简介]柳鑫华(1971—)，女，河北唐山人，硕士，副教授，主要研究方向为水处理剂。

电极;铂电极为辅助电极;工作电极为 Q235 碳钢,其测试面积为 1 cm^2,其余部分用环氧树脂封嵌。动电位扫描范围为-150 ~ +150 mV,扫描速度为 0.2 mV/s。

采用 S-250 型扫描电子显微镜与 X-射线色散能谱联用仪(河北联合大学测试中心),对被海水腐蚀前后的碳钢表面进行微观形貌和成分分析,讨论海水缓蚀剂的缓蚀机理。

2　结果与分析

2.1　平均腐蚀速率

2.1.1　钨酸盐在海水中的临界缓蚀浓度

Robertson 于 1951 年首次研究了钨酸盐在空气饱和的中性水介质中对钢铁的缓蚀机理[6],发现在该条件下,当钨酸盐浓度超过一定值(0.0001 mol/ L)时,具有与铬酸盐相当的缓蚀作用,同时他还发现在同样条件下,WO_4^{2-}不能氧化 Fe^{2+}。另外,与浓度低的铬酸盐溶液相似,当钨酸盐浓度低于一定值(临界浓度)时,也会加快金属的腐蚀速度,他认为这是由于钝化膜不完整,形成了"活化-钝化"电池,造成局部腐蚀而引起的。根据文献[7]报道,单一钨酸盐作为缓蚀剂,在自来水中使用的临界质量浓度为 10 mg/L。而海水中含有大量侵蚀性 Cl^-,对金属的腐蚀性很强,电导率又远远大于自来水,加之其它离子的含量也与自来水不同,所以临界浓度会发生一定变化。因此,首先进行了单一钨酸盐在海水中的临界缓蚀浓度测试,结果如图 1 所示。

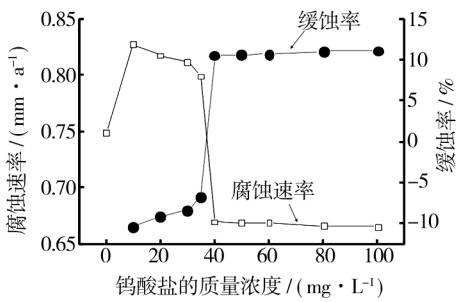


图 1　单一钨酸盐质量浓度对其缓蚀效果的影响

Fig. 1 Effect of concentration of single tungstate on corrosion rates and inhibition rates

由图 1 可知,在天然海水中,钨酸盐质量浓度低于 40 mg/L 时,腐蚀速率在 0.75 ~ 0.83 mm/a 之间,缓蚀率比未加钨酸盐时还低,即钨酸盐不但没有起到缓蚀保护的作用,反而加速了腐蚀。钨酸盐质量浓度≥ 40 mg/L 时,腐蚀速率降到了 0.66 mm/a 以下,从缓蚀率看,具有了一定的缓蚀性。这与 Robertson 关于在中性水中的实验结果[6]相一致。从电化学角度分析,钨酸盐浓度低时,Q235 钢表面形成了氧化膜,但是不致密,即有一定的部位处于裸露状态,从而形成了局部"活化-钝化"电池,所以加速了碳钢的腐蚀;但随着钨酸盐浓度的增大,碳钢表面形成的氧化膜越来越致密,所以表现出一定的缓蚀性。不过,钨酸盐的质量浓度在 60 ~ 100 mg/L 的范围内继续增大时,缓蚀率的变化不太明显。

2.1.2　三元复合缓蚀剂的缓蚀性能

葡萄糖酸钠含有羧酸根(COO—)和大量的羟基(—OH),因此作为水处理剂使用具有缓蚀性能,而且和 Zn^{2+}配合呈现协同效应的特点[8],因此考察了钨酸盐、葡萄糖酸钠与 Zn^{2+}之间的协同效应。从单一钨酸盐缓蚀性能的研究结果及环境保护等方面考虑,固定钨酸钠质量浓度为 40 mg/L、Zn^{2+}质量浓度为 4 mg/L,改变葡萄糖酸钠的浓度,研究缓蚀率的变化。

由图 2 可知,当只有钨酸盐与 Zn^{2+}复配时,腐蚀速率高达 0.65 mm/a,随着葡萄糖酸钠的加入,腐蚀速率明显降低。葡萄糖酸钠的质量浓度从 10 mg/L 增至 40 mg/L 时,腐蚀速率从 0.5 mm/a 降至 0.15 mm/a;从 40 mg/L 增至 70 mg/L 时,缓蚀率的增加有所减缓。从以上分析得知:三种物质之间存在很好的协同效应,而非三种物质的简单代数加和关系。当葡萄糖酸钠、钨酸盐的质量浓度均为 40 mg/L,Zn^{2+}的质量浓度为 4 mg/L 时,该三元缓蚀剂在天然海水中对 Q235 钢的缓蚀率达到了 78.0%。

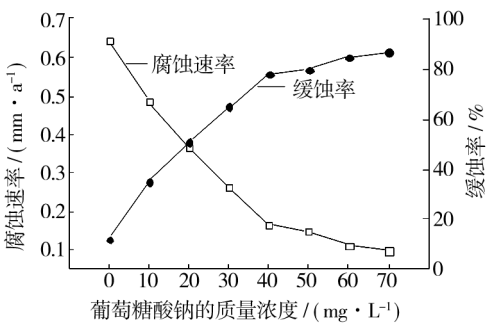


图 2　葡萄糖酸钠质量浓度对缓蚀效果的影响

Fig. 2 Effect of concentration of sodium gluconate on corrosion rates and inhibition rates

2.1.3　四元复合缓蚀剂的缓蚀性能

根据文献[9]报道,电负性较大的氮原子具有很好的缓蚀作用,因此为了进一步提高无磷海水缓蚀剂的缓蚀率,在三元复配的基础上添加了三乙醇胺,并研究其协同缓蚀作用。固定葡萄糖酸钠、钨酸盐的质量浓度均为 40 mg/L,Zn^{2+}的质量浓度为 4 mg/L,改变三乙醇胺的质量浓度,研究缓蚀率的变化。

从图 3 可以看出:三乙醇胺的质量浓度从 0 增至 30 mg/L 时,Q235 钢的腐蚀速率从 0.164 mm/a 下降到 0.073 mm/a;从 30 mg/L 增至 60 mg/L 时,腐蚀速

率从 0.073 mm/a 下降到 0.056 mm/a,下降得比较缓慢。与 2.1.2 中的分析对比可见,三乙醇胺与其它盐之间存在协同增效作用。从经济和缓蚀率综合考虑,三乙醇胺的质量浓度以 30 mg/L 为宜,此时缓蚀率可达 90% 以上。王督等人[10]研究过有机膦酸盐类复合缓蚀剂,由有机膦酸盐类和磷酸二氢锌组成,当二者用量比为 3 ∶ 1 时,对 3%(质量分数)NaCl 水溶液中 P110 钢的缓蚀率达到 90%,与之相比,文中开发的四元复合缓蚀剂有明显的优越性。

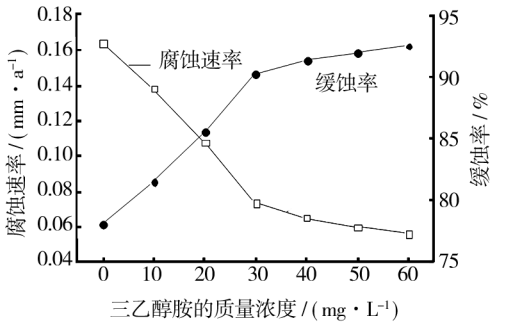


图 3　三乙醇胺质量浓度对缓蚀效果的影响

Fig. 3 Effect of concentration of TEA on corrosion rates and inhibition rates

2.2　缓蚀机理分析

2.2.1　电化学方法

图 4 为 40 ℃时,Q235 钢在空白海水以及分别添加单一钨酸盐(40 mg/L)、三元钨酸盐体系(钨酸钠 40 mg/L+Zn^{2+} 4 mg/L+葡萄糖酸钠 40 mg/L)和四元钨酸盐体系(钨酸钠 40 mg/L+Zn^{2+} 4 mg/L+葡萄糖酸钠 40 mg/L+三乙醇胺 30 mg/L)的海水中的极化曲线,可以看出,Q235 钢的自腐蚀电位依次逐渐正移。表 1 为根据极化曲线得出的参数,可见 Q235 钢在空白海水中的自腐蚀电位为-0.85 V 左右,在加入四元体系的海水中的自腐蚀电位为-0.69 V,说明四元体系在很大程度上抑制了腐蚀。

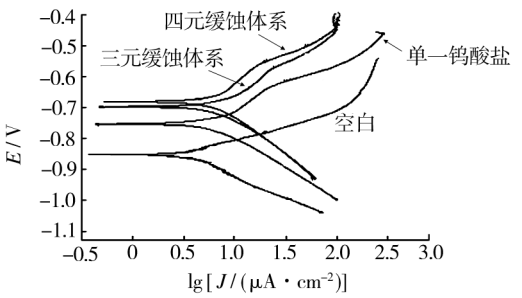


图 4　添加不同缓蚀剂体系的海水中的极化曲线

Fig. 4 Polarization curves adding the different inhititors in saewater

表 1　不同缓蚀剂体系的动电位极化参数

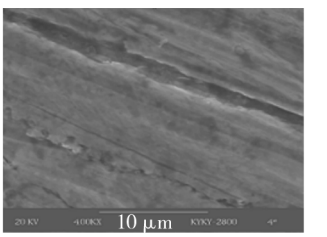
Tab.1 Electrochemical parameters in different inhititors systems

缓蚀体系	自腐蚀电位/V	自腐蚀电流密度/(μA·cm⁻²)
空白海水	-0.85	0.480
单一钨酸盐	-0.73	0.461
三元缓蚀体系	-0.70	0.403
四元缓蚀体系	-0.69	0.401

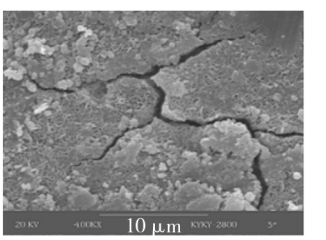
与空白海水中的极化曲线相比,其它的阴极极化曲线和阳极极化曲线都向低电流密度方向移动,而且阳极极化曲线移动较多,表明钨酸盐缓蚀剂体系为抑制阳极为主的阳极型缓蚀剂。此外,阳极极化曲线明显出现了钝化区。钨酸盐、葡萄糖酸盐、锌盐、三乙醇胺有很好的协同效应,因此四元缓蚀体系中的自腐蚀电流密度最低。

2.2.2　SEM 及 EDS 能谱分析法

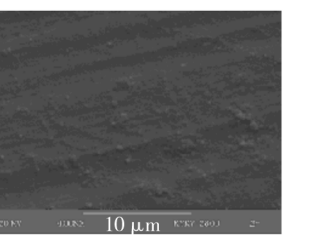
图 4 为试片浸泡前后的 SEM 照片。浸泡前,除机械加工痕迹外,试片表面光洁平整。在空白海水中浸泡后,试片表面变得粗糙,有明显的均匀腐蚀痕迹。海水经四元体系缓蚀剂处理,试片浸泡后,表面存在一层膜,但膜较薄,因此仍能看到机械打磨的痕迹;不过已经没有明显的腐蚀裂痕,也未发现缝隙腐蚀和点蚀,这与上述"腐蚀速率下降"相吻合,说明四元缓蚀剂起到了很好的保护作用。



a 新碳钢试片



b 空白海水中



c 加入四元体系缓蚀剂的海水中

图 5　碳钢浸泡前后的表面 SEM 照片

Fig. 5 SEM images of carbon steel before and after soaking

表 2 和表 3 分别为 Q235 钢在空白海水、添加四元缓蚀剂的海水中浸泡后,对表面进行 EDS 元素分析的结果。由表 2 可见,在空白海水中浸泡后,碳钢表面存在 Fe,O,Ca,Al,Cl,Si 等元素;由表 3 可见,在添加四元缓蚀剂的海水中浸泡后,碳钢表面除含有 Fe,O,Al,Si 等元素外,还增加了 Zn 和 W,尤其 Cl 元素的含量明显降低,这可能是由于缓蚀剂分子与 Cl^- 在碳钢表面竞争吸附的缘故。分析认为,海水中添加了此缓蚀剂后,碳钢试片表面形成了以氧化铁为主要成分,同时含有钨和锌的混合型沉淀膜,抑制了 Cl^- 对碳钢表面的侵蚀,保护了碳钢表面。

表 2　在空白海水中浸泡后的 EDS 测试结果

Tab. 2 The results of EDS of metal surface after soaking in blak sea-water

元素	原子数分数/%	质量分数/%	化合物	化合物质量分数/%
Al-k	1.90	1.66	Al_2O_3	3.15
Si-k	2.10	1.92	SiO_2	4.09
Cl-k	0.90	0.90	Cl	0.90
K-k	0.10	0.11	K_2O	0.14
Ca-k	0.80	1.07	CaO	1.47
Mn-k	0.32	0.57	MnO	0.72
Fe-k	35.60	64.46	Fe_2O_3	92.15
O-k	58.28	29.31		

表 3　在添加四元缓蚀剂的海水中浸泡后的 EDS 测试结果

Tab. 3 Test results of EDS with quaternionic inhibitor after soaking in seawater

元素	原子数分数/%	质量分数/%	化合物	化合物质量分数/%
Al-k	1.70	1.50	Al_2O_3	2.89
Si-k	1.67	1.52	SiO_2	3.96
Cl-k	0.02	0.02	Cl	0.02
K-k	0.08	0.09	K_2O	0.11
Ca-k	0.06	0.08	CaO	0.19
Mn-k	0.25	0.41	MnO	0.56
Fe-k	34.85	63.08	Fe_2O_3	90.59
Zn-k	0.05	0.10	ZnO	0.13
W-k	0.22	1.23	WO_3	1.55
O-k	61.10	31.97		

3　结论

1）当钨酸盐质量浓度低于 40 mg/L 时，Q235 钢表面形成了氧化膜，但是不致密，有一定的部位处于裸露状态，从而形成局部“活化-钝化”电池，所以加速了碳钢的腐蚀；钨酸盐质量浓度≥40 mg/L 时，表现出缓蚀性。

2）四元钨系缓蚀剂的较佳配方如下：钨酸盐和葡萄糖酸钠质量浓度为 40 mg/L，Zn^{2+} 质量浓度为 4 mg/L，三乙醇胺质量浓度为 30 mg/L。此配方的复配缓蚀剂在天然海水中对 Q235 钢的缓蚀率可达 90.2%。

3）此缓蚀剂体系为以抑制阳极为主的阳极型缓蚀剂。加入缓蚀剂后，碳钢表面增加了 Zn 和 W 等元素，而且 Cl^- 的含量明显降低，这可能是缓蚀剂分子与 Cl^- 在碳钢表面竞争吸附的结果。

[参 考 文 献]

[1] 邵丽艳，周玉波，李言涛，等. 绿色海水缓蚀剂的研究进展[J]. 海洋科学，2005，29(7)：84—86.
[2] 杨朝晖，王庆璋. 海水介质中碳钢缓蚀剂的研究[J]. 海洋科学，1998(1)：62—64.
[3] 陆柱，李燕. 钨酸盐与聚天冬氨酸对碳钢协同缓蚀作用的研究[J]. 腐蚀与防护，2001，22(9)：371—374.
[4] 李清. 低磷阻垢缓蚀剂的试验研究与工业应用[J]. 工业水处理，2011，31(3)：88—90.
[5] 陈博武. 无磷循环冷却水处理药剂的研究与开发[J]. 石油化工技术与经济，2011，21(1)：28—32.
[6] ROBERTSON W D. Molybdate and Tung State as Corrosion Inhibitors and the Mechanism of Inhibition[J]. J Electrochem Soc，1951，98(3)：94—99.
[7] 李燕，陆柱. 钨酸盐缓蚀机理的研究进展[J]. 材料保护，2000，33(11)：29—31.
[8] 徐仲斌，张天红. 有关锌盐缓蚀剂的进一步探讨[J]. 腐蚀与防护，2000，21(9)：398—401.
[9] 俞敦义. 钨酸钠与醇胺的协同作用[J]. 化工腐蚀与防护，1990，18(4)：16—21.
[10] 王督，张辉，黄志宇. 有机膦酸类缓蚀剂和磷酸二氢锌复配体系的效果评价[J]. 精细石油化工进展，2005，2(2)：28—30.

(上接第 90 页)

表面形貌中的一种特定类型，但实际上受加工因素等的影响，表面形貌可能存在凹坑、划痕、裂纹等各种类型的奇异特征，需进行进一步的深入研究，使模拟的粗糙表面形貌更加符合实际。

[参 考 文 献]

[1] WU Jiunn-jong. Simulation of Rough Surfaces with FFT[J]. Tribology International，2000，33：47—58.
[2] WU Jiunn-jong. Simulation of Non-gaussian Surfaces with FFT[J]. Tribology International，2004，37：339—346.
[3] PAWLUS Pawel. Simulation of Stratified Surface Topographies[J]. Wear，2008，264：457—463.
[4] REIZER R. Simulation of 3D Gaussian Surface Topography Wear，2011，271：539—543.
[5] 田爱玲，孙钊，于洵，等. 非高斯随机粗糙表面的数字模拟[J]. 系统仿真学报，2009，21(10)：2840—2842.
[6] 陈辉，胡元中，王慧，等. 粗糙表面计算机模拟[J]. 润滑与密封，2006(10)：52—55.
[7] 宋俊杰，田爱玲. 非高斯随机粗糙表面计算机仿真的研究[J]. 计算机仿真，2008，25(6)：308—311.