

# 酸性介质中曼尼希碱与 KCl 复配对 A3 钢的缓蚀性能研究

王招娣, 司云森, 余强, 陈宁

(昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 昆明 650093)

**[摘要]** 以乙醛、丙酮和二乙胺为原料合成了曼尼希碱酸化缓蚀剂 ZD-1。在加入 1 g/L 的 ZD-1 和不同浓度 KCl 的 5% (质量分数)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中, 测试了 A3 钢的缓蚀率及动电位扫描极化曲线和交流阻抗谱, 研究了 ZD-1 与 KCl 复配对 A3 钢的协同缓蚀作用。结果表明: ZD-1 与 KCl 复配是以阴极控制为主的混合型缓蚀剂, 1 g/L 的 ZD-1 和 1 mmol/L 的 KCl 复配对 A3 钢的缓蚀效果显著, 缓蚀率可达 93.84%。

**[关键词]** 缓蚀剂; 曼尼希碱; 氯化钾; 复配; A3 钢

**[中图分类号]** TG174.42

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2010)06-0044-02

## The Inhibitive Effect of a Mannich Corrosion Inhibitor and KCl Formulation on the Corrosion of A3 Steel in Acid Medium

WANG Zhao-di, SI Yun-sen, YU Qiang, CHEN Ning

(Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

**[Abstract]** A new acidizing corrosion inhibitor ZD-1 was synthesized by Mannich reaction with aldehyde, acetone and diethylamine. Tests of the corrosion inhibition efficiency, potentiodynamic polarization curve and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) were taken in the 5% (mass fraction)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution which ZD-1 (1 g/L) and KCl by different concentration were added in order to studying the synergistic corrosion inhibition of ZD-1 and KCl in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution on A3 steel. The results show that ZD-1 and KCl are cathodic-controlled mixed inhibitor. The formulation of ZD-1 (1 g/L) and KCl (1 mmol/L) have outstanding corrosion inhibition effect on A3 steel, and the corrosion inhibition efficiency can reach to 93.84%.

**[Key words]** corrosion inhibitor; Mannich; formulation; AC impedance; A3 steel

在日常生活中, 金属的腐蚀给人们的日常生活和工业生产造成了很大的经济损失, 为了抑制和减缓金属腐蚀, 可以采用添加缓蚀剂的方法。有机类缓蚀剂具有用量少、无毒、效果明显等优点, 因此得到了广泛的应用<sup>[1-2]</sup>。曼尼希碱是指由含有活泼氢化物(包括与杂原子相连的活泼氢化物)的化合物与各种醛、胺(氨)或亚胺发生缩合反应生成的  $\beta$ -氨基甲基化合物<sup>[3-6]</sup>。有研究表明, 在酸性介质中, 曼尼希碱是一种典型的吸附型缓蚀剂, 具有优异的缓蚀性能<sup>[7]</sup>。文中以丙酮、乙醛、二乙胺为原料, 合成一种曼尼希碱<sup>[6]</sup>, 研究了这种曼尼希碱缓蚀剂与 KCl 复配在 5% (质量分数, 后同) 的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中对 A3 钢的缓蚀作用, 探讨了缓蚀性能。

## 1 实验

### 1.1 曼尼希碱的合成<sup>[6]</sup>

根据曼尼希碱反应原理, 将丙酮、乙醛、二乙胺按物质的量比 1:1:1.5 依次加入反应容器, 升温至 80~100 °C, 回流反应 8 h 后, 得到棕黄色透明液体, 即为曼尼希碱, 命名为 ZD-1。

### 1.2 缓蚀率

以 A3 钢为缓蚀对象, 所用 A3 钢的化学成分(质量分数)为: 0.16% C, 0.16% Si, 0.40% Mn, 0.02% S, 0.013% P。在 20 °C 的条件下分别测得 A3 钢在未加缓蚀剂和添加缓蚀剂的 5%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中的腐蚀电流, 缓蚀率可以根据下式计算:

$$E = [(I'_{\text{corr}} - I_{\text{corr}}) / I'_{\text{corr}}] \times 100\%$$

**[收稿日期]** 2010-07-27; **[修回日期]** 2010-08-11

**[作者简介]** 王招娣(1983—), 女, 江苏盐城人, 硕士生, 主攻金属腐蚀和电化学。

式中:  $I'_{\text{corr}}$  为未加缓蚀剂时的腐蚀电流;  $I_{\text{corr}}$  为添加缓蚀剂时的腐蚀电流。

### 1.3 电化学测试

利用传统的三电极体系测量极化曲线和交流阻抗。A3 钢为工作电极, 工作面积为  $1 \text{ cm}^2$ , 其余部分用环氧树脂密封, 先用金相砂纸打磨至光亮如镜, 再用二次蒸馏水、丙酮、乙醇依次冲洗; 辅助电极为铂电极; 参比电极为饱和甘汞电极(SCE)。测试极化曲线采用 chi660b 型电化学工作站(上海辰华仪器公司产), 从阴极向阳极扫描, 扫描速率为  $5 \text{ mV/s}$ , 扫描范围为  $0.4 \sim -0.6 \text{ V}$ (相对于自腐蚀电位)。测试电化学阻抗谱采用 2263 型高级电化学系统(PARSTAT, EG&G 公司), 从高频向低频扫描, 幅值为  $\pm 5 \text{ mV}$ , 扫描频率范围为  $10 \text{ mHz} \sim 100 \text{ kHz}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 ZD-1 和 KCl 复配的缓蚀率

向  $5\% \text{ H}_2\text{SO}_4$  溶液中单独添加不同浓度的 ZD-1, 得出缓蚀率为  $23.79\% \sim 65.72\%$ 。向  $5\% \text{ H}_2\text{SO}_4$  溶液中添加  $1 \text{ g/L}$  的 ZD-1 和不同浓度的 KCl, 得到的缓蚀率见图 1。由图 1 可见, 当 KCl 浓度从  $0.25 \text{ mmol/L}$  增加至  $1.00 \text{ mmol/L}$  时, 缓蚀率增加,  $1 \text{ g/L}$  的 ZD-1 与  $1.00 \text{ mmol/L}$  的 KCl 复配时效果最好, 缓蚀率可达  $93.84\%$ , 继续增加 KCl 的浓度, 则缓蚀率降低; 此外,  $\text{Cl}^-$  与 ZD-1 复配时的缓蚀率均高于单独使用 ZD-1。说明  $\text{Cl}^-$  与 ZD-1 复配可以有效提高缓蚀率。

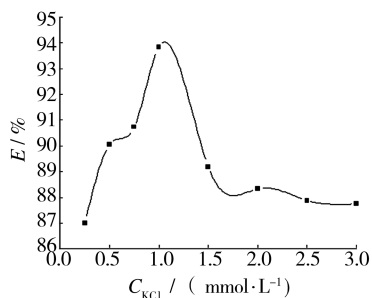


图 1 缓蚀率与 KCl 浓度的关系

Fig. 1 The relationship between inhibition efficiency and the concentration of KCl

### 2.2 动电位极化曲线扫描分析

试验温度为  $20^\circ\text{C}$ , 在  $5\% \text{ H}_2\text{SO}_4$  溶液中添加  $1 \text{ g/L}$  的 ZD-1 和不同浓度的 KCl, 测得 A3 钢的 Tafel 曲线见图 2。从图 2 可以看出, KCl 浓度从  $0.25 \text{ mmol/L}$  增加至  $1.00 \text{ mmol/L}$  时, 自腐蚀电位负移, 阴极塔菲尔曲线变化较大, 阳极塔菲尔曲线几乎不变。所以认为, 此时 ZD-1 与 KCl 复配为阴极型缓蚀剂。KCl

浓度从  $1.50 \text{ mmol/L}$  增加至  $3.00 \text{ mmol/L}$  时, 自腐蚀电位变化小, 且阴极塔菲尔曲线变化较大, 阳极塔菲尔曲线变化较小, 此时为以阴极控制为主的混合型缓蚀剂。因此得出结论, ZD-1 与 KCl 复配为阴极控制为主的混合型缓蚀剂<sup>[8-10]</sup>。

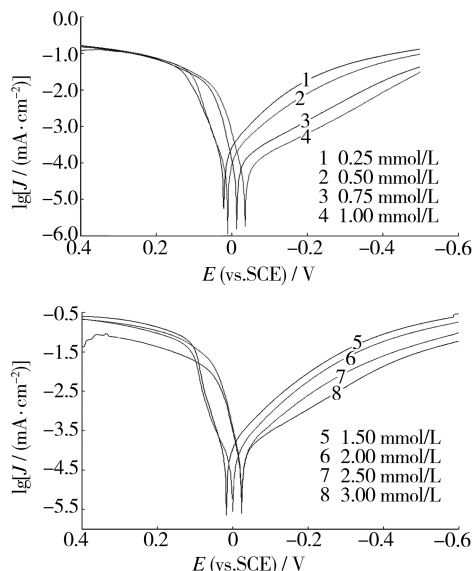


图 2 A3 钢在不同介质中的极化曲线

Fig. 2 Polarization curves for A3 steel in different systems

### 2.3 交流阻抗图谱分析

试验温度为  $20^\circ\text{C}$ ,  $5\% \text{ H}_2\text{SO}_4$  溶液中添加  $1 \text{ g/L}$  的 ZD-1 和不同浓度的 KCl, 测得 A3 钢的 Nyquist 图, 如图 3 所示。图 3 的 2 个图中, Nyquist 图在第一象限高频端都出现了比较规则的压扁的半圆容抗弧。a 图中, 随着 KCl 的浓度从  $0.25 \text{ mmol/L}$  增加至  $1.00 \text{ mmol/L}$ ,

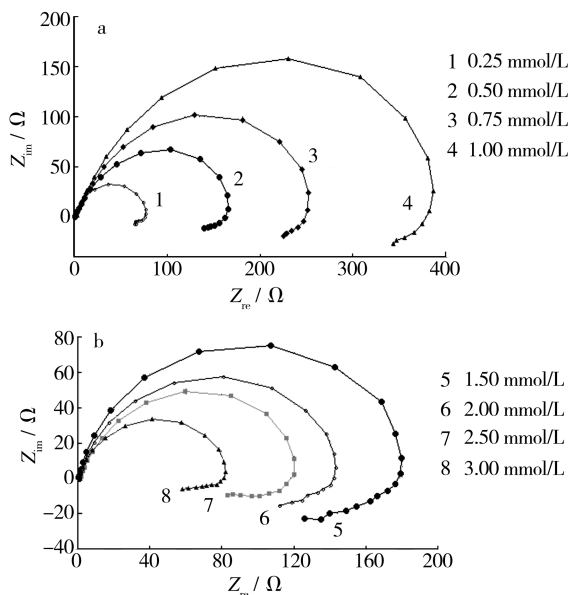


图 3 A3 钢在不同介质中的 Nyquist 图谱

Fig. 3 Nyquist figures for A3 steel in different systems

### 3 结论

1) ATA 在 3.5%NaCl 溶液中对碳钢具有缓蚀作用,其添加量为 25 mg/L 时的缓蚀效果最佳,缓蚀率可达 93.51%。ATA 在碳钢表面的吸附是一种自发的化学吸附,并且符合 Langmuir 等温吸附式。

2) ATA 和 PASP 复配在 3.5%NaCl 溶液中对碳钢具有较明显的协同缓蚀作用,并且 15 mg/L ATA 和 10 mg/L PASP 复配时的缓蚀效果最好,缓蚀率高达 99.89%。ATA 和 PASP 在 3.5%NaCl 溶液中对碳钢均为阳极型缓蚀剂,它们复配时,PASP 增大了 ATA 对阳极的极化程度,使阳极过程的阻力更大,从而起到了协同缓蚀的作用。

3) 找到一种阻碍碳钢在 3.5%NaCl 溶液中腐蚀的新型缓蚀剂,为解决碳钢的腐蚀问题提供了参考。

#### [参 考 文 献]

- [1] Gökhan Gece, Semra Bilgiç. Quantum Chemical Study of Some Cyclic Nitrogen Compounds as Corrosion Inhibitors of Steel in NaCl Media[J]. Corrosion Science, 2009, 51: 1876—1878.
- [2] Zhang Da-quan, An Zhong-xun, Pan Qing-yi. Comparative Study of Bis-piperidiniummethyl-urea and Mono-pip-

eridiniummethyl-urea as Volatile Corrosion Inhibitors for Mild Steel[J]. Corrosion Science, 2006, 48: 1437—1448.

- [3] 徐群杰,李春香,周国定. 3-氨基-1,2,4-三氮唑对铜的缓蚀性能和吸附行为[J]. 物理化学学报, 2009, 25(1): 86—90.
- [4] Diana Darlings. Green Chemistry Applied to Corrosion and Scale Inhibitors[J]. Materials Performance, 1998, 37(12): 42—46.
- [5] 催荣静,谷宁,李春梅. 硫酸溶液中聚天冬氨酸对碳钢的吸附缓蚀性能[J]. 电化学, 2005, 11(3): 294—297.
- [6] 田昭武. 电化学研究方法[M]. 北京: 科学出版社, 1984: 15—18.
- [7] 曹楚南. 腐蚀电化学原理[M]. 第 2 版. 北京: 化学工业出版社, 2004: 207—217, 246—250.
- [8] Xu Feng-ling, Duan Ji-zhou, Zhang Shu-fang. The Inhibition of Mild Steel Corrosion in 1 M Hydrochloric Acid Solutions by Triazole Derivative[J]. Materials Letters, 2008, 62: 4072—4074.
- [9] Hong H G, Wonchoul P. A Study of Adsorption Kinetics and Thermodynamics of  $\omega$ -Mercaptoalkylhydroquinone Self-Assembled Monolayer on a Gold Electrode[J]. Electrochimica Acta, 2005, 51(4): 579—587.
- [10] Lalitha A, Ramesh S, Rajeswari S. Surface Protection of Copper in Acid Medium by Azoles and Surfactants[J]. Electrochimica Acta, 2005, 51: 47—55.

(上接第 45 页)

半圆直径(即极化电阻)增大,说明腐蚀得以减缓;b 图中,随 KCl 浓度从 1.50 mmol/L 增至 3.00 mmol/L,半圆直径减小,说明腐蚀加快了。此结论与图 1 相吻合。随着频率降低,在第四象限均出现了感抗弧,说明缓蚀剂分子在碳钢表面发生了吸附<sup>[8]</sup>。

### 3 结论

1) 自制的曼尼希碱 ZD-1 与 KCl 复配对 A3 钢有良好的缓蚀作用,1 g/L 的 ZD-1 与 1 mmol/L 的 KCl 复配时,缓蚀效果较好,缓蚀率最高达到 93.84%,比单独使用 ZD-1 时提高了近 25%。

2) ZD-1 与 KCl 复配时是以阴极控制为主的混合型缓蚀剂。

#### [参 考 文 献]

- [1] 赵福榜. 缓蚀剂的研究与发展[J]. 油田化学, 1999, 11(8): 230—234.

- [2] 郑家巢. 缓蚀剂的研究现状及其应用[J]. 腐蚀与防护, 1997, 18(3): 132—136.
- [3] 张天胜. 缓蚀剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 389—390.
- [4] 邱海燕,李建波. 酸化缓蚀剂的发展现状及展望[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2005, 17(4): 255—258.
- [5] 孙铭勤,张贵才,葛际江,等. 盐酸酸化缓蚀剂 DS-1 的合成及性能评价[J]. 钻采工艺, 2005(11): 90—93.
- [6] 胡跃飞,林国强. 现代有机反应(第二卷)[M]. 第 1 版. 北京: 化学工业出版社, 2008: 96—134.
- [7] Majmal A, Jrawat, Aquraishi M. Thioamidines as Novel Class of Corrosion Inhibitors[J]. British Corrosion Journal, 1999, 34: 253—257.
- [8] 曹楚南. 腐蚀电化学原理[M]. 第 2 版. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [9] 陈明焱,吴伟明,刘鹤鸣,等. 氨基酸缓蚀剂在盐酸溶液中对钢的缓蚀作用[J]. 电化学, 2008, 14(2): 200—204.
- [10] 陈言光,董泽华. 含氮杂化双季铵盐在高温酸性溶液中的缓蚀性能[J]. 腐蚀与防护, 2007, 28(6): 282—285.