

## 色氨酸复配缓蚀剂对碳钢在硫酸中的缓蚀性能

黄开宏<sup>1</sup>, 周坤<sup>2</sup>, 芮玉兰<sup>1</sup>, 曹毅<sup>1</sup>

(1. 河北联合大学 化学工程学院, 唐山 063009; 2. 河北化工医药职业技术学院 化工系, 石家庄 050026)

**[摘要]** 利用失重法、电化学法研究色氨酸及其复配缓蚀剂对 Q235 碳钢片在 0.5 mol/L 硫酸介质中的缓蚀性能,并用吸附等温模型和腐蚀动力学对缓蚀机理进行初步探讨。结果表明:单独使用色氨酸的缓蚀率不高,L-色氨酸与碘化钾有一定的协同效应,而与抗坏血酸的协同效应不显著,将三者以最佳用量复配后,缓蚀率可达 92.43%;色氨酸与抗坏血酸均为混合型缓蚀剂,而碘化钾和复配缓蚀剂均为阳极型缓蚀剂;色氨酸通过化学吸附的方式吸附于碳钢表面,符合 Langmuir 吸附等温式。

**[关键词]** 色氨酸;协同效应;缓蚀剂;吸附等温模型

**[中图分类号]** TG174.42

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2012)05-0025-05

## The Corrosion Inhibition of Tryptophan and Its Compound for Carbon Steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Solution

HUANG Kai-hong<sup>1</sup>, ZHOU Kun<sup>2</sup>, RUI Yu-lan<sup>1</sup>, CAO Yi<sup>1</sup>

(1. College of Chemical Engineering, Hebei United University, Tangshan 063009, China;

2. Department of Chemistry, Hebei Chemical & Pharmaceutical College, Shijiazhuang 050026, China)

**[Abstract]** The tryptophan and its compound were tested as corrosion inhibitors for carbon steel Q235 in an aqueous solution of 0.5 mol/L sulphuric acid by weight-loss and electrochemistry methods. The inhibitory mechanism was discussed by isothermal adsorption model and corrosion kinetics. The results show that single tryptophan has low corrosion inhibitor effect, while L-tryptophan and potassium iodide have certain synergistic effect, but synergistic effect with ascorbic acid is not significant. The three optimum amount of compound, the inhibition efficiency reaches 92.43%; The L-tryptophan and ascorbic acid are mixed type inhibitors, whereas the potassium iodide and complex inhibitors are the anodic type; Tryptophan is adsorbed on the surface of carbon steel by chemisorption adsorbed, in line with the Langmuir adsorption isotherm.

**[Key words]** tryptophan; synergistic effect; corrosion inhibitor; isothermal adsorption model

金属表面避免不了与大气、溶液,乃至腐蚀介质接触,在这些环境介质的作用下,由于化学反应、物理溶解或电化学反应等,金属易发生腐蚀<sup>[1]</sup>。在各种腐蚀防护方法中,添加缓蚀剂由于简便、适应性强且成本低廉,已广泛应用于化工、能源等行业,且效果良好,经济效益高<sup>[1-2]</sup>。

传统缓蚀剂具有毒性较强、难降解等弊端<sup>[1,3]</sup>。随着人们对环境的重视,迫切需要开发对环境无害的可降解缓蚀剂。氨基酸是动物及人类所需蛋白质的基本组成,对环境不构成影响,是一种绿色、安全、可生物降解的物质。因此,氨基酸作为缓蚀剂的应用成为了研

究热点。文中主要研究色氨酸及其复配缓蚀剂在硫酸中对 Q235 碳钢的缓蚀性能。

### 1 实验

#### 1.1 实验材料

实验材质为 Q235 碳钢片,两种规格的碳钢片表面积分别为 28 cm<sup>2</sup> 和 20 cm<sup>2</sup>,碳钢片成分(以质量分数计)为:0.017% C,0.078% Si,0.85% Mn,0.0047% P,0.017% S,剩余是 Fe。

**[收稿日期]** 2012-06-18; **[修回日期]** 2012-08-10

**[基金项目]** 河北省教育厅项目(2009330)

**[作者简介]** 黄开宏(1985—),男,湖北人,硕士生,主攻金属腐蚀与防护技术。

**[通信作者]** 芮玉兰(1965—),女,沈阳人,博士,教授,主要研究方向为环境化工、金属腐蚀与防护。

## 1.2 失重法

首先配制 0.5 mol/L 的硫酸溶液,加入不同缓蚀剂(按不同浓度、不同配比,以色氨酸、抗坏血酸、碘化钾作为单一缓蚀剂或进行复配),待用。无油封装的 Q235 碳钢片用无水乙醇擦拭,并放于干燥箱中干燥,之后称取腐蚀前的质量,精确到 0.0001 g。将待用硫酸溶液放于提前半小时预热的 ZJ 型-浸渍腐蚀实验仪恒温水浴中,将碳钢片依次悬挂入硫酸溶液中,8 h 后取出,记录外观,再用无水乙醇清洗试片,用刷子除去腐蚀产物,经蒸馏水、无水乙醇清洗干净后,用滤纸吸干,放于干燥箱中干燥,称取腐蚀后的质量。根据腐蚀前后的质量,计算腐蚀速度和缓蚀率。

## 1.3 电化学实验

所用设备为德国 ZAHNER IM6e 电化学工作站。电化学测量采用三电极体系:辅助电极为 211 铂片;参比电极体系由饱和甘汞电极(SCE)和 Luggin 管组成;研究电极为暴露面积 1 cm<sup>2</sup> 的 Q235 碳钢片,非工作表面用环氧树脂封装,暴露面经 360—1000 号水磨砂纸逐级打磨,再用丙酮和蒸馏水清洗。测试介质为加入不同缓蚀剂(按不同浓度、不同配比,以色氨酸、抗坏血酸、碘化钾作为单一缓蚀剂或进行复配)的 0.5 mol/L 硫酸溶液,实验温度为常温。30 min 后,待电极电位稳定,进行电化学阻抗谱(EIS)和极化曲线测量。极化曲线的电位扫描速度为 0.5 mV/s;EIS 的测定频率范围为 100 mHz~1 kHz,交流激励信号幅值为 ±5 mV。

## 2 结果与讨论

### 2.1 各单一缓蚀剂及复配缓蚀剂的缓蚀效果

图 1 为不同浓度色氨酸在硫酸介质中对 Q235 碳钢的缓蚀情况。由图 1 可知,随着色氨酸浓度的增加,碳钢腐蚀速率逐渐减小,缓蚀率增大。但即使色氨酸质量浓度达到 2000 mg/L,缓蚀率也仅为 53.08%,用

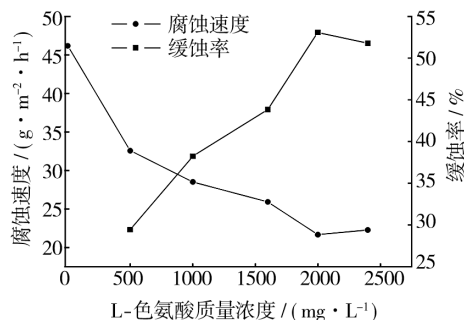


图 1 色氨酸的缓蚀效果

Fig. 1 Corrosion inhibition effect of tryptophan

量再增加,缓蚀率略有下降。可见,单组分色氨酸作为硫酸中的酸洗缓蚀剂并不理想,有必要寻找合适的添加剂来提高缓蚀效果。

图 2 是不同浓度抗坏血酸在硫酸介质中对碳钢的缓蚀情况。由图 2 可知,抗坏血酸有一定的缓蚀效果,随着其用量的逐渐增加,缓蚀率增大,当用量增加到一定值时,缓蚀率基本维持不变,这个临界用量约为 176 mg/L。抗坏血酸具有较强的还原性,是一种除氧剂,金属能够与其发生钝化反应,在表面形成薄而致密的保护性氧化物层,抑制内部金属进一步腐蚀,从而达到缓蚀的目的<sup>[6-7]</sup>。

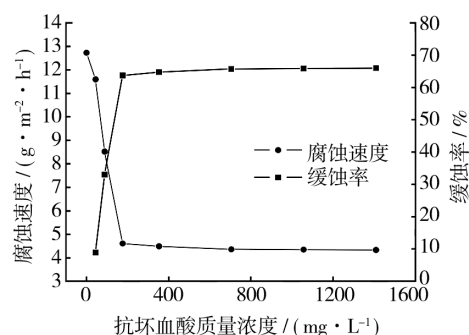


图 2 抗坏血酸的缓蚀效果

Fig. 2 Corrosion inhibition effect of ascorbic acid

图 3 是不同浓度碘化钾在硫酸介质中对碳钢的缓蚀情况。由图 3 可知,随着碘化钾用量的逐渐增加,缓蚀率明显增大,单组分碘化钾作为缓蚀剂有较好的缓蚀效果。这是由于活性卤素阴离子 I<sup>-</sup> 容易吸附在金属碳钢表面,形成吸附保护膜,从而达到保护金属、抑制腐蚀的目的。

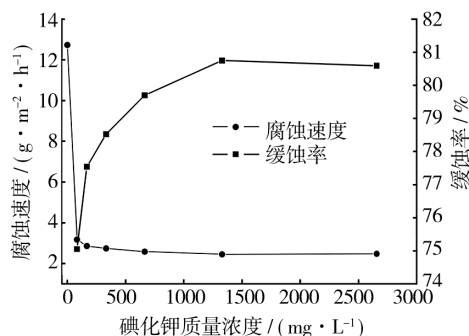


图 3 碘化钾的缓蚀效果

Fig. 3 Corrosion inhibition effect of potassium iodide

表 1 给出了色氨酸与碘化钾复配在 0.5 mol/L 硫酸介质中对碳钢的缓蚀情况。由表 1 可知,两者对碳钢的缓蚀有很好的协同效应,缓蚀率达到 90% 左右,大大提高了缓蚀效果,是很好的复配缓蚀剂。通常认为,在酸性溶液中,碳钢表面带部分正电荷<sup>[8-9]</sup>,以质子化形式存在的氨基酸不易吸附于金属碳钢表面,而活性卤素阴离子 I<sup>-</sup> 能优先以共价键与铁结合,吸附于

金属表面,然后质子化的氨基酸吸附在碘负离子覆盖的铁表面, $I^-$ 起到了中间桥梁的作用,使得去极化剂与水分子更不易接近金属表面,达到很好的缓蚀目的。

上述二元复配的研究发现,缓蚀剂的用量较高,为了降低成本,有必要进行三元复配实验。通过研究在酸性介质中,几种物质与色氨酸的三元复配情况,得知在硫酸介质中,碘化钾、抗坏血酸与色氨酸有较好的协同缓蚀效果。以用量为水平、缓蚀剂种类为因素进行正交实验,得到正交实验分析表(表 2),其中各水平用量值由各单一缓蚀剂使用量及缓蚀效果决定。

由表 2 数据可知,C 为主要影响因素,即抗坏血酸的用量为主要控制因素;观察因素 A 的数据,其水平 1 的平均缓蚀率更大,故选择 40 mg/L;因素 B 是水平 2

的平均缓蚀率较大,应该选择 255 mg/L。

表 1 碘化钾与色氨酸复配的缓蚀效果

Tab.1 Corrosion inhibition effect of compound of potassium iodide and tryptophan

色氨酸质量浓度 $/(mg \cdot L^{-1})$	碘化钾质量浓度 $/(mg \cdot L^{-1})$	腐蚀速度 $/(g \cdot m^{-2} \cdot h^{-1})$	缓蚀率 $\%$
500	0	8.98	29.458
	83	3.02	76.277
	166	2.55	79.969
	332	1.54	87.903
1500	0	6.92	45.640
	83	1.74	86.332
	166	1.32	89.631
	332	0.84	93.401

表 2 正交实验极差分析

Tab.2 Range analysis of orthogonal test

编号	A $/(mg \cdot L^{-1})$	B $/(mg \cdot L^{-1})$	C $/(mg \cdot L^{-1})$	D	腐蚀速度 $/(g \cdot m^{-2} \cdot h^{-1})$	缓蚀率 $\%$
1	40(1)	350(1)	50(1)	1	0.866	93.20
2	40(1)	255(2)	100(2)	2	0.962	92.45
3	40(1)	170(3)	200(3)	3	0.906	92.88
4	60(2)	350(1)	100(2)	3	0.795	93.76
5	60(2)	255(2)	200(3)	1	0.933	92.67
6	60(2)	170(3)	50(1)	2	1.123	91.18
7	80(3)	350(1)	200(3)	2	0.714	94.39
8	80(3)	255(2)	50(1)	3	0.975	92.34
9	80(3)	170(3)	100(2)	1	1.109	91.29
$K_1/\%$	278.53	275.35	276.72	277.16		
$K_2/\%$	277.61	277.46	277.50	278.02		
$K_3/\%$	278.02	275.35	279.94	278.98		
$k_1/\%$	92.84	91.78	92.24	92.39		
$k_2/\%$	92.54	92.49	92.50	92.67		
$k_3/\%$	92.67	91.78	93.31	92.99		
$R/\%$	0.30	0.71	1.07	0.60		

注:A,B,C 分别代表碘化钾、抗坏血酸、色氨酸,D 为空列。

表 3 为固定因素 A 与 B,即碘化钾 40 mg/L,抗坏血酸 255 mg/L,对 C 进行实验研究的结果。根据缓蚀率以及腐蚀后的表面光洁度,得到三元复配缓蚀剂的最佳配比为:碘化钾 40 mg/L,抗坏血酸 255 mg/L,L-色氨酸 200 mg/L。

表 3 三元复配缓蚀剂中 KI 用量对缓蚀效果的影响

Tab.3 Effect of KI concentration on the corrosion inhibition of ernary compound corrosion inhibitor

色氨酸质量浓度 $/(mg \cdot L^{-1})$	腐蚀速度 $/(g \cdot m^{-2} \cdot h^{-1})$	缓蚀率 $\%$	腐蚀后金属 表面状况
50	0.9658	92.42	暗淡
100	0.9705	92.38	暗淡
150	0.9882	92.24	光亮
200	0.9641	92.43	光亮

## 2.2 吸附热力学计算

拟合失重法所得的数据,对照几种基本吸附等温模型对缓蚀机理进行初步阐述。通过各种吸附等温公式模拟,所拟合的直线基本符合 Langmuir 吸附等温式。文中的 Langmuir 吸附等温式是以  $\rho/\theta$  作为纵坐标<sup>[10-11]</sup>,以色氨酸质量浓度  $\rho$  为横坐标进行直线拟合,拟合结果见图 4。

由图 4 得知, $\rho/\theta$  与色氨酸质量浓度  $\rho$  的相关系数为 0.999 81,说明基本符合 Langmuir 吸附等温式。拟合直线的截距为 0.022 63,可以算得热力学吸附平衡常数  $K=9.01 \times 10^6$  L/mol,根据吸附平衡常数与标准吸附自由能的关系式,可算得吸附自由能  $\Delta G_{ads}^0 = -49.65$  kJ/mol。查阅表面吸附自由能数据表知道,

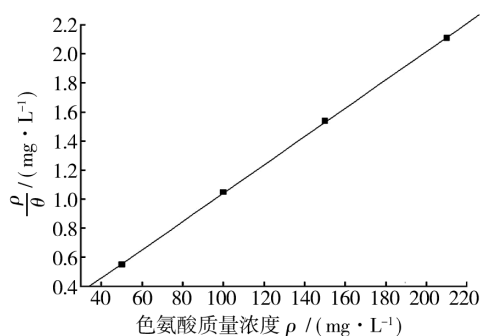


图4 添加复合缓蚀剂的碳钢表面 Langmuir 吸附等温模型

Fig. 4 Langmuir isotherm adsorption model  
with compound inhibitors

当  $|\Delta C_{\text{ads}}^0| \geq 40 \text{ kJ/mol}$  时为化学吸附, 吸附自由能为负值则表明缓蚀剂的吸附是自发、有效地进行的<sup>[12]</sup>。所以, 复配缓蚀剂在硫酸介质中为化学吸附, 并且这种吸附为自发、有效的吸附, 能够很好地保护碳钢, 抑制腐蚀。

### 2.3 腐蚀动力学计算

腐蚀与缓蚀的本质都是电化学性质, 根据电化学理论可知, 腐蚀过程也满足 Arrhenius 公式。这个公式是瑞典化学家 Arrhenius 根据实验结果, 提出的化学反应速率(文中指腐蚀速度  $v$ )与温度间的关系式, 即  $\ln v = -E_a/(RT) + \ln A$ <sup>[11]</sup>。根据公式, 通过软件对  $\ln v$  和  $1/T$  进行线性回归分析(见图 5), 并计算得到碳钢在空白溶液和添加复合缓蚀剂的溶液中, 腐蚀反应的活化能和反应指前因子, 数据列于表 4。

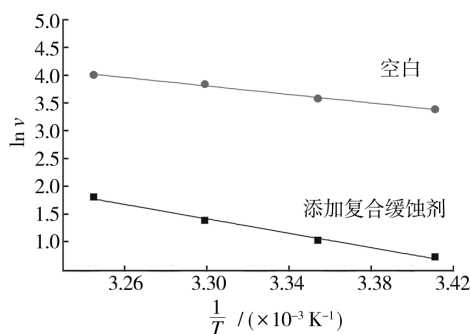


图5 碳钢在空白和添加复合缓蚀剂的硫酸溶液中的 Arrhenius 图

Fig. 5 Arrhenius plots of carbon steel in  
 $\text{H}_2\text{SO}_4$  without and with compound inhibitors

表4 腐蚀动力学分析结果

Tab. 4 Analysis result of corrosion kinetics

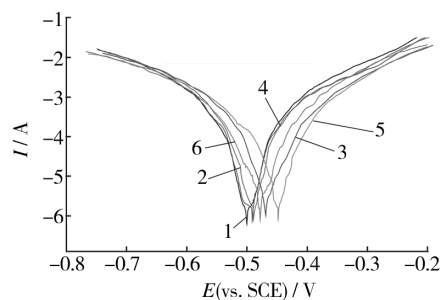
硫酸溶液	$E_a$ $/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$A$ $/(\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1})$	相关 系数 $r$
未加缓蚀剂	31.80	$1.3619 \times 10^7$	0.9910
加入复合缓蚀剂	54.00	$8.3537 \times 10^9$	0.9878

从图 5 可以看出,  $\ln v$  和  $1000/T$  的线性相关性较好。表 4 显示相关系数分别为 0.9910 和 0.9878, 都

接近于 1。空白硫酸溶液中的反应表观活化能  $E_{a1} = 31.80 \text{ kJ/mol}$ , 添加复合缓蚀剂后的表观活化能  $E_{a2} = 54.00 \text{ kJ/mol}$ 。根据经验知, 某反应活化能减小  $10 \text{ kJ/mol}$ , 则其反应速率可增大 50 倍, 而添加缓蚀剂后的腐蚀反应表观活化能增幅较大, 说明腐蚀反应速度极大减小, 腐蚀反应将更难进行, 表明复合缓蚀剂抑制金属腐蚀反应的能力较强。

### 2.4 电化学实验数据分析

电化学测试在室温、敞开体系的条件下进行。测量极化曲线时, 先测开路电位, 再取开路电位的  $\pm 500 \text{ mV}$  作为测试范围。图 6 给出了碳钢在不同硫酸溶液中的极化曲线。由图 6 可知, 加入色氨酸或抗坏血酸时, 腐蚀电位没有明显移动, 所以色氨酸和抗坏血酸为同时抑制阴、阳极反应的混合型缓蚀剂; 而加入碘化钾或复配缓蚀剂时, 腐蚀电位向着阳极方向移动, 说明复配缓蚀剂为阳极型缓蚀剂。



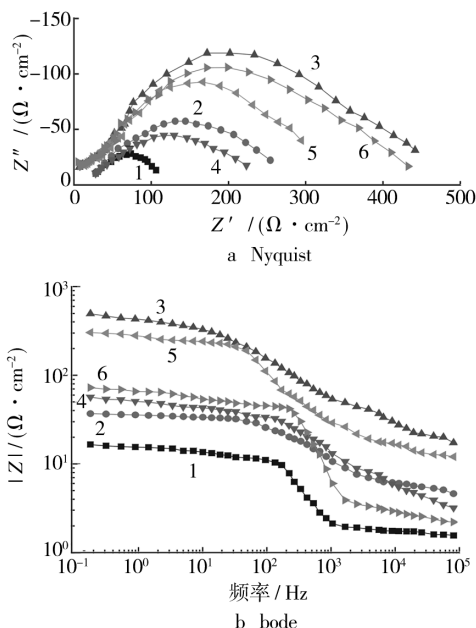
1—空白溶液; 2— $2 \times 10^3 \text{ mg/L}$  色氨酸; 3— $1 \times 10^2 \text{ mg/L}$  碘化钾;  
4— $2 \times 10^2 \text{ mg/L}$  抗坏血酸; 5— $40 \text{ mg/L}$  碘化钾+ $255 \text{ mg/L}$  抗坏  
血酸+ $200 \text{ mg/L}$  色氨酸; 6— $10^3 \text{ mg/L}$  色氨酸+ $80 \text{ mg/L}$  碘化钾

图6 碳钢在硫酸溶液中的极化曲线

Fig. 6 Polarization curves of carbon steel in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution

图 7 给出了碳钢在不同硫酸溶液中的电化学阻抗谱图, 对照几种等效电路以及阻抗图谱, 认为其恰好符合吸附型缓蚀剂体系。Nyquist 图(图 7a)为一半圆弧, 按照阻抗模值公式  $|Z|^2 = (Z' + Z'')^2$ , 可计算出 Q235 碳钢电极的阻抗模值  $Z$ ,  $Z$  越大, 耐蚀效果越好。未添加缓蚀剂时, Nyquist 图中相应的弦长最短, 阻抗膜值  $|Z|$  最小, 抗腐蚀效果最差。将阻抗膜值对频率作图, 得到 bode 图(图 7b)。由阻抗图知, 三元复配缓蚀剂具有更好的缓蚀效果, 与失重法得到结论具有很好的一致性<sup>[12]</sup>。

对于三元复配缓蚀剂, 色氨酸侧链含有  $\beta$ -吡啶基, 其上的 N 原子以及氨基  $-\text{NH}_2$  上的 N 原子皆含有孤对电子, 孤对电子与金属铁上的空轨道进行配位结合, 使得金属铁原子形成较稳定的电子层排布结构, 从而吸附在金属铁上面形成保护膜, 使得腐蚀介质与金属隔开, 保护了金属; 同时, KI 中的活性阴离子  $\text{I}^-$  起到了色氨酸与金属铁之间的过渡桥梁作用; 此外, 抗坏血



1—空白;2—单剂色氨酸;3—三元复配缓蚀剂;4—单剂抗坏血酸;  
5—单剂碘化钾;6—二元复配缓蚀剂

图 7 碳钢在硫酸溶液中的电化学阻抗谱

Fig. 7 Electrochemical impedance plots of carbon steel in  $H_2SO_4$  solution

酸作为强还原剂,可以使得部分金属钝化。这三种物质共同作用,协同缓蚀碳钢,因此缓蚀效果好于三者单独使用或二元复配使用。

### 3 结论

1) 碘化钾或抗坏血酸单独使用时,在 0.5 mol/L 硫酸溶液中对 Q235 碳钢有一定的缓蚀作用,而色氨酸的缓蚀效果不理想。缓蚀效果由好至差依次为碘化钾、抗坏血酸、色氨酸,缓蚀率则均随着用量的增加而增大,增大到一定程度后基本不变。

2) 色氨酸与碘化钾复配具有协同效应,复配后的缓蚀率高于单独使用色氨酸或碘化钾;色氨酸、抗坏血酸和碘化钾复配的用量分别为 200 mg/L,255 mg/L,40 mg/L 时,缓蚀效果最佳,缓蚀率达到 90% 以上。

3) 色氨酸与抗坏血酸都属于混合型缓蚀剂,碘化

钾与复配缓蚀剂则都属于阳极抑制型缓蚀剂。热力学和动力学数据表明,色氨酸吸附符合 Langmuir 等温式,并通过化学吸附的方式有效、自发地吸附于 Q235 碳钢表面。

### [参 考 文 献]

- [1] 张天胜. 缓蚀剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [2] 刘福国, 杜敏. 新型复配缓蚀剂对 G105 钢在 NaCl 溶液中缓蚀行为的影响[J]. 金属学报, 2007, 43(9): 989—993.
- [3] 柳鑫华, 于静敏. 海水介质中绿色缓蚀剂的研究进展[J]. 材料保护, 2007, 40(4): 42—46.
- [4] 曹毅, 芮玉兰, 黄开宏. HCl 溶液中氨基酸复合缓蚀剂对碳钢的缓蚀作用[J]. 表面技术, 2011, 40(5): 13—17.
- [5] GHASEMI Z, TIZPAR A. The Inhibition Effect of Some Amino Acids Towards Pb-Sb-Se-As Alloy Corrosion in Sulfuric Acid Solution[J]. Applied Surface Science, 2006, 252(8): 3667—3672.
- [6] 郑红艾, 张大全, 沈莉莉. 盐酸介质中精氨酸与抗坏血酸复配对铜的缓蚀作用[J]. 腐蚀与防护, 2010, 31(5): 342—348.
- [7] 郑红艾, 沈莉莉. 盐酸介质中组氨酸与抗坏血酸复配对铜的缓蚀作用[J]. 上海电力学院学报, 2010, 26(2): 148—150.
- [8] POPOVA A, SOKOLOVA E, RAICHEVA S, et al. AC and DC Study of the Temperature Effect on Mild Steel Corrosion in Acid Media in the Presence of Benzimidazole Derivatives[J]. Corrosion Science, 2003, 45: 33—58.
- [9] MU G N, ZHAO T P, LIU M, et al. Effect of Metallic Cations on Corrosion Inhibition of an Anionic Surfactant for Mild Steel[J]. Corrosion, 1996, 52: 853—856.
- [10] 龚敏, 张豫, 郑兴文, 等. 硫酸介质中含巯基缓蚀剂性能研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2011, 31(5): 341—347.
- [11] 王倩. 松香基咪唑啉季铵盐的合成及其缓蚀性能研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2009: 32—45.
- [12] 曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论[M]. 北京: 科学出版社, 2002.

(上接第 13 页)

- [9] TAKASHI T J, MITSUJI H H. Influence of Oxygen Partial Pressure on Transparency and Conductivity of RF Sputtered Al-doped ZnO Thin Film[J]. Applied Surface Science, 2000, 157: 47—51.
- [10] FANG G J, LI D J, YAO B L. Fabrication and Vacuum

Annealing of Transparent Conductive AZO Thin Films Prepared by DC Magnetron Sputtering [J]. Vacuum, 2006, 68: 363—372.

- [11] 王晶, 张希清, 梅增霞, 等. ZnO 薄膜制备及其发光特性研究[J]. 光电子·激光, 2002, 13(11): 1116—1119.