

二氧化氯介质中脂肪醇聚氧乙烯醚及其复配缓蚀剂对 Q235 钢的缓蚀作用

高金龙^{1,2,3}, 李文亚^{1,2,3}, 王奎涛^{1,2,3}, 张聪婧^{1,2,3}, 张炳烛^{1,2,3}

(1. 河北省药用分子化学重点实验室, 石家庄 050018; 2. 河北省药物化工工程技术研究中心, 石家庄 050018; 3. 河北科技大学 化学与制药工程学院, 石家庄 050018)

[摘 要] 通过静态失重法、动电位极化曲线法及观察显微形貌,研究了脂肪醇聚氧乙烯醚(平平加 O-20)及其复配缓蚀剂在 100 mg/L 二氧化氯介质中对 Q235 钢的缓蚀效应。结果表明:平平加 O-20 对 Q235 钢有一定的缓蚀效果,但单独使用时的用量较大;平平加 O-20 与硝酸钠、钼酸钠、苯甲酸钠均有缓蚀协同效果,与苯甲酸钠复配的缓蚀协同效应最明显;当苯甲酸钠和平平加 O-20 复配的质量浓度比为 6 : 4,总用量为 300 mg/L 时,最大缓蚀效率可达 92.55%。

[关键词] 二氧化氯; Q235 钢; 平平加 O-20; 苯甲酸钠; 缓蚀剂; 协同效应

[中图分类号] TG174.42

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2012)06-0033-04

The Corrosion Inhibition Effect of Fatty Alcohol Ethoxylates and Its Complexd Inhibitors in the Chlorine Dioxide Media for Q235 Steel

GAO Jin-long^{1,2,3}, LI Wen-ya^{1,2,3}, WANG Kui-tao^{1,2,3}, ZHANG Cong-jing^{1,2,3}, ZHANG Bing-zhu^{1,2,3}

(1. Key Laboratory of Medicinal Moleculer Chemistry in Hebei Province, Shijiazhuang 050018, China; 2. Hebei Research Center of Pharmaceutical and Chemical Engineering, Shijiazhuang 050018, China; 3. College of Chemical & Pharmaceutical Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China)

[Abstract] The static weight loss method, potentiodynamic polarization and observing microscopic appearance were used to study the synergistic effect of fatty alcohol ethoxylates (peregal O-20) and complexd inhibitors on corrosion inhibition of Q235 steel in the chlorine dioxide media of 100 mg/L. The results show that peregal O-20 has a corrosion inhibiting effect for Q235 steel, but the amount of corrosion inhibitor is large when used alone; Composite peregal O-20 with sodium nitrate or sodium molybdate or sodium benzoate can produce synergistic inhibition effect on Q235 steel, when composite with sodium benzoate can produce the most obvious synergistic inhibition effect; When the concentration ratio of sodium benzoate and peregal O-20 is 6 : 4 and the total dosage of 300 mg/L, the maximum inhibition efficiency can achieve 92.55%.

[Key words] chlorine dioxide; Q235 steel; peregal O-20; sodium benzoate; inhibitor; synergistic effect

二氧化氯是新一代杀菌保鲜剂,具有高效、广谱、安全的优点,是氯制剂最理想的替代品,在世界发达国家已得到广泛的应用。二氧化氯为第四代消毒剂,与其它消毒剂相比,它可杀灭的微生物种类更多,所需剂量更少,效果明显而持久,适应的溶液 pH 值范围较大,且无毒副作用^[1]。因此推动二氧化氯在我国的应用,前景十分广阔^[2]。但二氧化氯具有强氧化性,其溶液呈弱酸性,必然会对金属造成一定的腐蚀^[3-4],因此必须解决二氧化氯溶液中金属的腐蚀问题。普通缓蚀剂在酸性条件下无法抵抗二氧化氯的强氧化性^[5]。文中研究了 Q235 钢在二氧化氯溶液中的腐蚀情况,并探讨了脂肪醇聚氧乙烯醚平平加 O-20 及其复配缓蚀

剂对 Q235 钢缓蚀的协同作用。

1 实验

1.1 静态失重法评定缓蚀性能

所用 Q235 钢的化学成分(质量分数)见表 1。Q235 钢挂片依次经丙酮脱脂、蒸馏水冲洗、乙醇二次

表 1 Q235 钢的成分

Tab.1 The component content of Q235 steel

元素	C	Si	Mn	S	P	Fe
质量分 数/%	0.14 ~ 0.22	≤0.30	0.30 ~ 0.65	≤0.05	≤0.045	余量

[收稿日期] 2012-08-08; [修回日期] 2012-09-11

[作者简介] 高金龙(1978—),男,黑龙江双鸭山人,硕士,讲师,主要研究方向为制药过程污染控制。

脱脂后,精密称量(± 0.1 mg),悬挂于不加或加入缓蚀剂的 100 mg/L 二氧化氯溶液中,溶液恒温(20 ± 0.1) $^{\circ}\text{C}$,并置于暗处 72 h。二氧化氯溶液由二氧化氯质量分数为 12% 的泡腾片和去离子水配制。取出挂片并去除表面腐蚀产物,经蒸馏水清洗、乙醇脱脂,用滤纸包裹,置于 50 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中烘烤 1 h,取出,待冷却后再次精密称量。由(1)式计算缓蚀效率 η :

$$\eta = \frac{\Delta m_0 - \Delta m}{\Delta m_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: Δm_0 , Δm 分别为不加和加入缓蚀剂时金属的质量损失。

1.2 极化曲线法评定缓蚀性能

Q235 钢用环氧树脂灌封,暴露面积为 7 mm²,作为工作电极。实验前,以 1200# 金相砂纸打磨工作电极暴露面至光亮无痕,再用无水乙醇脱脂,浸泡于不加或加入缓蚀剂的 100 mg/L 二氧化氯溶液中,溶液恒温(20 ± 0.1) $^{\circ}\text{C}$,极化 2 h 使电位稳定。辅助电极为铂电极,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),所有电位均为相对于 SCE 的电位。测试极化曲线采用 CHI660B 电化学工作站(上海辰华仪器公司),参数设置为:扫描速度 0.5 mV/s,电位扫描范围 $E_{\text{corr}} \pm 300$ mV。由(2)式计算金属的缓蚀效率 η :

$$\eta = \frac{J_0 - J_{\text{corr}}}{J_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: J_0 , J_{corr} 分别为不加和加入缓蚀剂时的自腐蚀电流密度。

2 结果与讨论

2.1 平平加 O-20 的缓蚀性能

平平加 O-20 是聚乙二醇型非离子表面活性剂中比较有代表性的一种。它由月桂醇(十二烷基醇)与环氧乙烷缩合而成,易溶于水,在硬水、酸液、碱液中都很稳定,且无毒,易生物降解,是一种性能优良的环保型缓蚀剂^[6]。

图 1 为由静态失重法得出的平平加 O-20 质量浓度 ρ 与缓蚀效率的关系。从图 1 可看出,在 100 mg/L 二氧化氯溶液中,平平加 O-20 对 Q235 钢有一定的缓蚀作用。缓蚀效率随平平加 O-20 用量的增大而逐渐升高,当平平加 O-20 质量浓度高于 400 mg/L 时,缓蚀效率的变化趋于平缓。当平平加 O-20 的质量浓度为 600 mg/L 时,缓蚀效率达到 81.37%。分析原因可能是^[7]:在二氧化氯溶液中,平平加 O-20 的亲水基,即聚氧乙烯醚基($-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$)由于电负性较大,因此容易吸附在带正电荷的钢表面,而亲油基 $-\text{C}_{12}\text{H}_{26}$

伸向溶液中,形成了一道斥水屏障,有效隔离了腐蚀介质。另一方面,聚氧乙烯链中醚键氧原子的孤对电子与钢表面原子的空 d 轨道键合,形成配位键而发生化学吸附,随着平平加 O-20 用量的增加, Q235 钢表面的吸附量逐渐增大,因此缓蚀效率出现上升趋势。当平平加 O-20 的浓度达到一定程度时,吸附趋于饱和,因此缓蚀效率的变化趋于平缓。

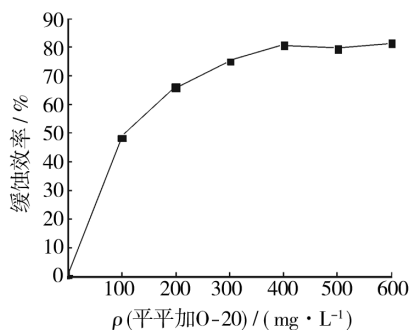


图 1 平平加 O-20 对 Q235 钢的缓蚀性能

Fig. 1 The corrosion inhibition performance of Peregol O-20 for Q235 steel

2.2 平平加 O-20 及其复配缓蚀剂的缓蚀性能对比

单独使用平平加 O-20 时,用量达到 600 mg/L,缓蚀效率才能达到 81.37%,投加量较大。平平加 O-20 可以与氧化膜型缓蚀剂产生缓蚀协同效应,因此进行了复配研究。在 100 mg/L 二氧化氯溶液中,保持缓蚀剂总量 300 mg/L,两种缓蚀剂质量浓度比为 1:1 不变,分别用硝酸钠、钼酸钠、苯甲酸钠与平平加 O-20 进行复配,静态失重法测定结果见表 2。

表 2 几种缓蚀剂对 Q235 钢的缓蚀效率

Tab.2 The inhibition efficiency of inhibitors for Q235 steel

缓蚀剂	$\eta/\%$	缓蚀剂	$\eta/\%$
平平加 O-20	75.15	硝酸钠+平平加 O-20	79.51
硝酸钠	42.56	钼酸钠+平平加 O-20	84.43
钼酸钠	47.79	苯甲酸钠+平平加 O-20	87.55
苯甲酸钠	52.34		

由表 2 可见,平平加 O-20 与三种氧化膜型缓蚀剂复配的缓蚀效率都比其单一使用时明显提高,与苯甲酸钠复配的缓蚀效率最高,达 87.55%。由此可知,苯甲酸钠可以与表面活性剂复配用于二氧化氯介质中,与平平加 O-20 复配能产生明显的缓蚀协同作用。

2.3 苯甲酸钠与平平加 O-20 的缓蚀协同效应

苯甲酸钠可以依靠介质中的溶解氧,使金属表面形成钝态的氧化膜,造成金属离子化过程受阻,从而减轻金属的腐蚀^[8]。它作为一种环境友好型缓蚀剂,已被广泛应用于抑制锌、钢铁、铝合金等多种金属材料的腐蚀^[9-11],但其在二氧化氯介质中的缓蚀能力却鲜见

报道。在 100 mg/L 二氧化氯溶液中,保持缓蚀剂总量 300 mg/L 不变,改变苯甲酸钠与平平加 O-20 的质量浓度比,进行静态失重实验,对其缓蚀协同作用进行进一步探讨,结果如图 2 所示。

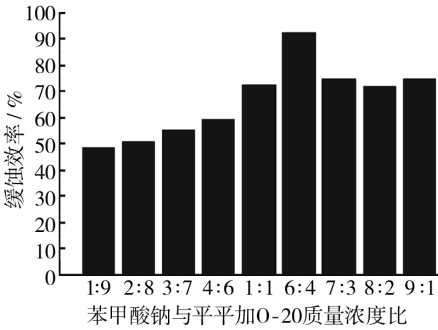


图 2 苯甲酸钠和平平加 O-20 复配对 Q235 钢的缓蚀效率
Fig. 2 The inhibition efficiency of sodium benzoate and peregaldiol O-20 for Q235 steel

由图 2 可以看出,当苯甲酸钠和平平加 O-20 的质量浓度比为 6 : 4 时,缓蚀效果最好,对 Q235 钢的缓蚀率可达 92.55%,而缓蚀剂用量仅为 300 mg/L。二者复配的缓蚀效果明显优于单一缓蚀剂,说明苯甲酸钠和平平加 O-20 有显著的协同效应。分析其原因可能

表 3 极化曲线拟合数据

Tab. 3 The polarization curve fitting data

缓蚀剂	$E_{\text{corr}}/\text{mV}$	$\beta_c/(\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1})$	$\beta_a/(\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1})$	$J_{\text{corr}}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	$\eta/\%$
未加	-656.82	33.25	28.41	2.75×10^{-4}	
苯甲酸钠	-631.82	45.51	56.97	8.25×10^{-5}	70.00
平平加 O-20	-598.90	49.94	75.63	4.13×10^{-5}	84.98
苯甲酸钠+平平加 O-20	-577.84	73.09	101.29	1.94×10^{-5}	92.95

的自腐蚀电位正移,自腐蚀电流密度降低,阴、阳极塔菲尔斜率均增大,这说明苯甲酸钠为混合抑制型缓蚀剂。推测其原因为:苯甲酸钠使 Q235 钢表面形成氧化膜,阻碍了阳极的离子化过程,同时提高了阴极析氢反应的过电位,从而减轻了 Q235 钢的腐蚀。加入平平加 O-20 则使 Q235 钢自腐蚀电位明显正移,自腐蚀电流密度显著下降,阴、阳极塔菲尔斜率也均增大,说明平平加 O-20 也为混合抑制型缓蚀剂。其缓蚀机理可认为是:平平加 O-20 吸附在 Q235 钢表面,抑制了阴极去极化进程,使得阴极还原析氢反应受阻,同时减慢了 Fe 的阳极活化溶解速度,从而减轻了 Q235 钢的腐蚀。当苯甲酸钠与平平加 O-20 以质量浓度比 6 : 4 复配时,与加入单一缓蚀剂的极化曲线相比,自腐蚀电位显著正移,腐蚀电流密度明显降低,说明两种缓蚀剂复配使用后,产生了良好的协同作用。这与静态失重法得出的结果一致。

2.5 SEM 分析

图 4 是 Q235 钢片未腐蚀时和浸泡于 100 mg/L 二

是:脂肪醇聚氧乙烯醚分子吸附在苯甲酸钠形成氧化膜的缺陷处,使其更加致密,有效减轻了 Cl^- 对 Q235 钢的点蚀。

2.4 极化曲线法分析

Q235 钢在二氧化氯溶液中的极化曲线见图 3。缓蚀剂总的质量浓度均为 300 mg/L,苯甲酸钠和平平加 O-20 以质量浓度比 6 : 4 复配。拟合数据见表 3。

由图 3 和表 3 可以看出,在 100 mg/L 二氧化氯溶液中,与未加缓蚀剂时相比,加入苯甲酸钠使 Q235 钢

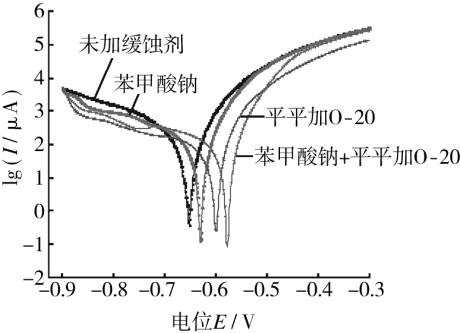


图 3 Q235 钢电极的极化曲线
Fig. 3 The potentiodynamic polarization curves of the Q235 steel electrode

氧化氯溶液中 24 h 后,用扫描电子显微镜放大 800 倍的形貌图。由图 4a 可见,Q235 钢片浸泡前,表面平整,有一定程度的打磨痕迹。由图 4b 可见,溶液中未

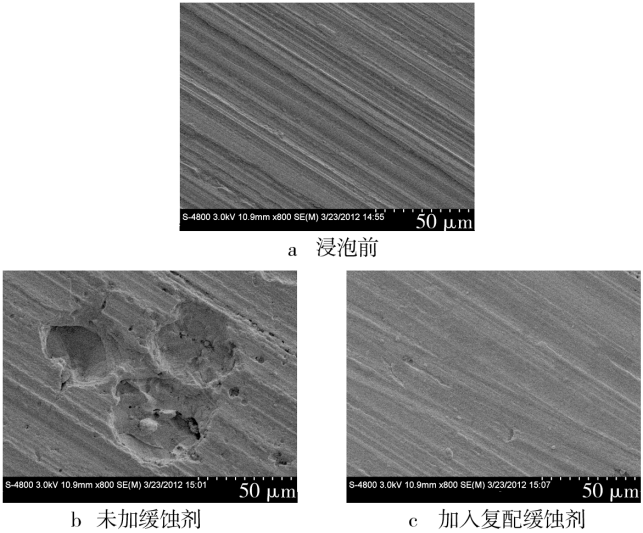


图 4 Q235 钢的 SEM 形貌
Fig. 4 The SEM of Q235 steel

加缓蚀剂时, Q235 钢表面发生了严重腐蚀, 这可能是由于二氧化氯溶液中存在的 Cl^- 使 Q235 钢表面发生了点蚀。图 4c 是溶液中加入 300 mg/L 以苯甲酸钠与平平加 O-20 质量浓度比 6:4 复配的缓蚀剂时的形貌, 可见 Q235 钢表面较为平整, 与图 4b 相比, 腐蚀程度明显减轻。SEM 验证的结果与静态失重法和极化曲线法获得的结果一致, 即苯甲酸钠与平平加 O-20 以质量浓度比 6:4 复配时, 对 Q235 钢产生了明显的缓蚀协同效应。

3 结论

1) 在 100 mg/L 二氧化氯介质中, 单一的平平加 O-20 对 Q235 钢有一定的缓蚀作用, 与之相比, 平平加 O-20 与硝酸钠、钼酸钠及苯甲酸钠复配, 缓蚀效果均有所提高, 与苯甲酸钠复配时的缓蚀协同效应最明显。

2) 当苯甲酸钠和平平加 O-20 的质量浓度比为 6:4, 缓蚀剂总量为 300 mg/L 时, 静态失重实验测得对 Q235 钢的缓蚀效率可达 92.55%。与单独使用缓蚀剂平平加 O-20 相比, 该复合缓蚀剂可在较低的用量下达到较高的缓蚀效率。

[参 考 文 献]

- [1] 闭武勤, 邹爱鑫, 徐旺生. 二氧化氯的性能、应用及生产新技术[J]. 湖北化工, 1998(6): 11—12.
- [2] 毛成坤, 王业玺. 二氧化氯生产应用及开发前景[J]. 广西化工, 2000, 29(2): 37—40, 49.
- [3] 马春梅, 刘翠梅, 袁慎坡. 3 种高效消毒剂对牙科器械腐蚀性研究[J]. 中华医院感染学杂志, 2008, 18(2): 218—220.
- [4] 宋鸿, 奚旦立. 二氧化氯的腐蚀性研究[J]. 中国纺织大学学报, 1998, 24(6): 83—86.
- [5] 王奎涛, 鲁楠, 高金龙, 等. 硝酸钠和十二烷基苯磺酸钠在二氧化氯介质中对铝合金的协同缓蚀作用研究[J]. 河北科技大学学报, 2012, 33(3): 215—219.
- [6] 谷宁. 无机缓蚀剂与表面活性剂对碳钢的协同缓蚀作用[J]. 河北省科学院学报, 2002, 19(3): 178—180.
- [7] 白玮, 李向红, 邓书端, 等. HCl 中吐温 40 在冷轧钢表面的缓蚀和吸附作用[J]. 腐蚀与防护, 2010, 31(2): 100—102.
- [8] 张天胜, 张浩, 高红, 等. 缓蚀剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 94—106.
- [9] ARAMAKI K. Effect of Organic Inhibitors on Corrosion of Zinc in an Aerated 0.5 M NaCl Solution[J]. Corrosion Science, 2001, 43(10): 1985—2000.
- [10] JHA G S, CHOUDHARY B P, SANYL S. Inhibition by Benzoate on Corrosion of Mild Steel in Binary Mixture of Aggressive Ions[J]. Transactions of the SAEST, 2006, 41(1): 18—26.
- [11] ROSLIZA R, SENIN H B, WAN N W B. Electrochemical Properties and Corrosion Inhibition of AA6061 in Tropical Seawater[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2008, 312(2/3): 185—189.

“第十届广州国际表面处理、电镀、涂装展览会”

2013 年 5 月 · 广州

“第十届广州国际表面处理、电镀、涂装展览会”由中国表面工程协会电镀分会、中国表面工程协会涂装分会、美国粉末涂料涂装协会、广东电镀协会、广东智展展览有限公司共同主办, 将于 2013 年 5 月 21—23 日在广州隆重举行。本展会于 2012 年 5 月被国际展览业协会(UFI)认证通过, 是全球表面处理行业唯一获得该认证的专业性展会。同期将举办第十届广州国际涂料、油墨、胶粘剂展览会。表面处理馆共设电镀、涂装、机械式表面处理、真空镀膜、表面处理加工五大展区, 预计总规模将达到 550 个展位。

SF EXPO 自 2011 年 7 月份开始筹备及推广以来, 获得了海内外广大协会、媒体、企业的支持与参与。美国表面处理协会、新加坡表面处理协会、印度表面保护涂层协会、印度金属表面处理协会、巴西表面工程协会、韩国镀金工业协同组合等国外协会均表示支持 SF EXPO, 届时将组团参观展会。瑞士《金属精饰资讯》(MFN) 与意大利《涂料涂装杂志》(IPCM) 作为展会的官方合作伙伴, 负责展会在海外的推广及招展工作, 通过各合作伙伴的推广, 加上加入国际展览业协会的大家庭, 纳入 UFI 的全球宣传推广系统, 展会将吸引和促进境外企业参展及参观。

SF EXPO 同期还将举办“第二届国际表面处理发展高峰论坛暨国际表面处理行业协会联谊会”、“中国表面工程协会电镀分会理事会议暨全国各地协会理事长秘书长联席会议”、“第三届亚太制造业表面工程及涂装涂料峰会”、“表面处理新技术、新产品推广会”、“表面处理名优企业评选颁奖活动”等。

经过一年多的筹备, 展会已经得到内业大部分企业的认可, 安美特、上村旭光、永星化工、超邦化工、诺里尔斯克、亚特、三孚化工、二轻、瓦格纳尔、诺信、金马、环裕、新力光、宏亚、大奇、鑫陈氏等一百多家知名企业已定参展。更多表面处理知名企业正在落实展位和洽谈当中, 随着展会宣传推广的进一步推进, 将有更多的企业加入到 SF EXPO 中来。

2013 年 5 月, 让我们相聚广州, 出席这两年一届的表面处理行业盛会。