

柚子皮提取物对 C38 的缓蚀作用

张世红¹, 齐振伟¹, 王梦迪¹, 陈艳芬²

(1. 西南石油大学 化学化工学院, 成都 610500; 2. 淮安自来水有限公司, 淮安 223001)

摘要: **目的** 研究柚子皮提取物对 C38 钢在 1 mol/L HCl 中的缓蚀作用。**方法** 通过索氏提取器从柚子皮中提取天然绿色缓蚀剂, 进而与 0.01 mol/L KI 进行复配, 采用失重法和电化学测试法分析柚子皮提取物的缓蚀作用机理。**结果** 失重实验表明, 柚子皮提取物对 C38 钢的缓蚀作用最高达 93%, 而与 0.01 mol/L KI 复配使用后缓蚀效率最高达 98% 以上。同时表明其在碳钢表面的吸附符合 Langmuir 吸附等温式; Tafel 极化曲线表明其能同时抑制碳钢腐蚀的阴、阳极过程; 碳钢的阻抗值随着柚子皮提取物浓度的增加而增大。**结论** 柚子皮提取物是很好的缓蚀剂, 与卤素离子复配后效果更佳。

关键词: 柚子皮提取物; 天然绿色缓蚀剂; KI; 电化学测试

中图分类号: TG174.42

文献标识码: A

文章编号: 1001-3660(2014)01-0050-05

Corrosion Inhibition of C38 by Pomelo Peel Extract

ZHANG Shi-hong¹, QI Zhen-wei¹, WANG Meng-di¹, CHEN Yan-fen²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China;

2. Huai'an Tap Water Co., Ltd, Huai'an 223001, China)

ABSTRACT: **Objective** To investigate the performance of pomelo peel extract in corrosion inhibition in 1 mol/L HCl. **Methods** A natural green corrosion inhibitor was extracted from pomelo peel using soxhlet extraction method, and the mechanism of corrosion inhibition of the extract was analyzed in a complex with 0.01 mol/L KI. Weight-loss and Electrochemical tests were used. **Results** The result of weight-loss test showed that the corrosion inhibition of the extract to C38 steel was up to 93%, and it reached up to over 98% when used in a complex with 0.01 mol/L KI. It was also shown that the adsorption of the inhibitor molecules on the surface of C38 steel obeyed Langmuir isotherm. The Tafel polarization curves indicated that both anodic and cathodic corrosion processes were suppressed by the inhibitor. The EIS indicated that the charge transfer resistance increased with the increase of the inhibitor concentration. **Conclusion** Pomelo peel extract is a good corrosion inhibitor and the effect enhanced by the addition of halogen ions.

KEY WORDS: pomelo peel extract; natural green inhibitor; KI; electrochemical test

缓蚀剂被广泛应用于金属酸洗、酸浸、油井酸化等各个方面^[1], 特别是在酸洗过程中, 使用缓蚀剂来防止碳钢及酸液的过度消耗是最实用的方法。大多工业用缓蚀剂主要是包含 N, O 和 S 原子的杂环有机化合物, 其含有的双键或三键在促进缓蚀剂吸附在碳

钢表面起着很关键的作用^[2]。虽然这些化合物中大多数都有很好的缓蚀作用, 甚至有少许化合物在用量很低的情况下就能达到很高的缓蚀效果, 但是大多有毒, 对环境有害, 难降解且费用高等^[3], 使其应用受到越来越多的限制。

收稿日期: 2013-11-04; 修订日期: 2014-01-16

Received: 2013-11-04; Revised: 2014-01-16

作者简介: 张世红(1969—), 女, 硕士, 副教授, 主要研究方向为腐蚀电化学。

Biography: ZHANG Shi-hong(1969—), Female, Master, Professor, Research focus: electrochemical corrosion.

近年来,随着各国对环境及人体无危害的要求越来越高,环境友好型缓蚀剂的研究和开发已成为了目前缓蚀剂研究领域的一个重要的方向^[4]。

M. Lebrini 等^[5]和 M. Dahmani 等^[6]分别研究了番荔枝植物和黑胡椒的提取物对 C38 在 1 mol/L HCl 中的缓蚀作用,结果表明两种物质的提取物都有很好的缓蚀作用。同时,Simone Santana de Assuncao Araujo Pereira 等^[7]和 Mohd Hazwan Hussin 等^[8]分别研究了大蒜皮提取物和 Uncaria gambir 提取物对碳钢的缓蚀作用,结果表明它们也有很好的缓蚀性能。在国内也有从黄连^[9]、海带^[10]、滑竹叶^[11]、大蒜^[12]等植物中提取天然缓蚀成分的报道,但对柚子皮提取物作为天然缓蚀剂,且进一步的与卤素离子复配后的效果还很少有报道。

我国柚类栽培历史悠久、资源丰富、品种繁多、价格便宜。柚皮中主要含有黄酮类、甾醇类、脂肪酸类、糖类、柠檬苦素类等,它们富含大量的杂环、羟基、羰基等活性基团。这些基团带有较多负电荷,可以向金属的空轨道提供电子,吸附在金属表面,在金属表面形成保护膜,从而使金属表面和腐蚀介质隔开,减缓金属表面的化学腐蚀而达到缓蚀作用,而且,碘离子的加入对缓蚀具有很好的协同作用。因此,文中通过失重试验、电化学测试方法研究了柚子皮提取物在 1 mol/L 盐酸中和 0.01 mol/L KI 复配后对碳钢的缓蚀作用。

1 实验方法

1.1 柚子皮提取物的制备

将新鲜的柚子皮在 60 ℃ 下干燥至质量恒定,用豆浆机打成粉末,称取 5 g 装入索氏提取器,用 70% 的乙醇溶液提取 3 h。将提取液蒸发浓缩至淡黄色,后放入电热鼓风干燥箱,在 60 ℃ 下干燥 5 h,得到缓蚀剂粉末,收率为 10.4%。

1.2 试片的制备

试样所用碳钢为 C38,成分(以质量分数计)为:C 0.36%,Mn 0.66%,Si 0.27%,S 0.02%,P 0.015%,Cr 0.21%,Mo 0.02%,Cu 0.22%,Al 0.06%,其余为 Fe。失重试样尺寸为 50 mm×10 mm×3 mm,依次用 600#,800#,1000#,1200#金相砂纸打磨抛光后,用大量去离子水冲洗,丙酮除酯,冷风吹干,称重。电化学测

试所用直径为 10 mm 的圆柱型试样,以环氧树脂封装,工作面依次用 600#,800#,1000#,1200#金相砂纸打磨剖光,用大量去离子水冲洗,丙酮除酯,冷风吹干备用。

1.3 失重测试

失重试验参照 GB10124—88 执行,分别配制含有 0.01 mol/L 的 KI 和柚子皮提取物质量浓度为 0.1000,0.2000,0.3000,0.4000,0.5000 g/L 的 1 mol/L HCl 溶液,并以未添加柚子皮提取物的酸液作为空白对照。试验温度为 25 ℃,碳钢试样在酸液中浸泡 6 h 后取出,先用自来水冲洗,再用去离子水冲洗,无水乙醇中脱水,冷风吹干后称重。缓蚀效率 η 和表面覆盖率 θ 根据以下公式计算:

$$\eta=\frac{W_0-W}{W_0}\times100\% \tag{1}$$

$$\theta=\frac{W_0-W}{W_0} \tag{2}$$

其中: W_0 和 W 分别是未加入和加入缓蚀剂时的腐蚀速率。

1.4 电化学测试

电化学测试使用上海辰华 CHI604D 电化学工作站。试验采用传统的三电极体系,碳钢为工作电极,碳棒电极为辅助电极,饱和甘汞电极为参比电极。工作电极在含不同浓度缓蚀剂的盐酸中浸泡 30 min 后,首先测定开路电位,随后进行交流阻抗测试,扰动电位为 10 mV,频率范围为 100 kHz~0.01 Hz。Tafel 极化测试采用的扫描速度为 10 mV/s,扫描范围为-1.0~0 V。缓蚀效率 η 可由公式(3),(4)计算:

$$\eta=\frac{J_0-J_{\text{corr}}}{J_0}\times100\% \tag{3}$$

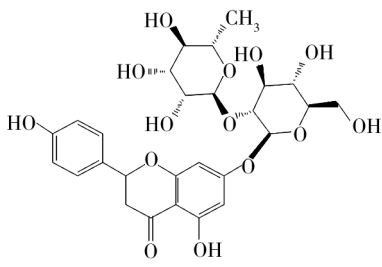
$$\eta=\frac{R_{\text{ct}}-R_0}{R_{\text{ct}}}\times100\% \tag{4}$$

式中: J_{corr} 为加入缓蚀剂时的腐蚀电流密度; J_0 为空白时的腐蚀电流密度; R_{ct} 为加入缓蚀剂时的电荷转移电阻; R_0 为空白时的电荷转移电阻。

2 结果与讨论

2.1 柚子皮提取物

柚子皮提取物的主要成分为柚皮苷,其结构式如下:



柚子皮提取物的红外光谱如图 1 所示,可以看出:在 3400 cm⁻¹为羟基峰,在 2900 cm⁻¹为甲基峰,在 1600 ~ 1700 cm⁻¹为酮峰,在 1400 ~ 1600 cm⁻¹为苯环峰,在 1000 ~ 1200 cm⁻¹为醚峰等。由此能很好地验证柚皮苷的结构。

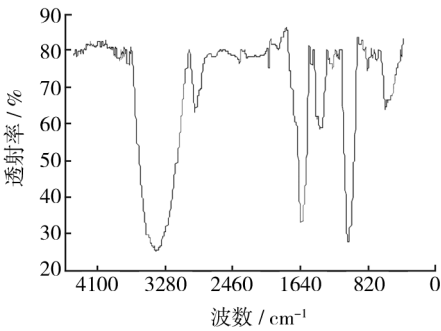


图 1 柚子皮提取物的红外光谱

Fig. 1 The infrared spectrum for pomelo peel extract

2.2 失重实验

C38 在不同缓蚀剂浓度下不含和含 0.01 mol/L KI 的 1 mol/L HCl 中的失重试验数据分别见表 1、表 2。

由表 1 可看出,柚子皮提取物是一种高效的缓蚀剂:在质量浓度为 0.1 g/L 时,缓蚀效率已经在 80% 以上,说明提取物的加入能有效地保护金属机体,阻滞 C38 钢的腐蚀,提取物分子吸附在金属表面,减少金属表面的活性点面积,形成稳定的保护膜^[13];在质量浓度为 0.5 g/L 时缓蚀效率最高,为 93% 以上;再增加缓

表 1 不同浓度柚子皮提取物对 C38 碳钢在 1 mol/L HCl 溶液中的缓蚀效率

Tab.1 Inhibition efficiency of pomelo peel extract for C38 steel in 1 mol/L HCl

质量浓度 /(g · L ⁻¹)	腐蚀速率 W /(mg · h ⁻¹ · cm ⁻²)	缓蚀效率 η/%	表面覆盖度 θ
未加缓蚀剂	0.889 297		
0.1	0.155 637	82.49	0.8294
0.3	0.073 529	91.73	0.9173
0.5	0.056 373	93.66	0.9366
1.0	0.065 768	92.60	0.9260

表 2 不同浓度柚子皮提取物对 C38 碳钢在含有 0.01 mol/L KI 的 1 mol/L HCl 溶液中的缓蚀效率

Tab.2 Inhibition efficiency of pomelo peel extract for mild steel in 1 mol/L HCl when in a complex with 0.01 mol/L KI

质量浓度 /(g · L ⁻¹)	腐蚀速率 W/ (mg · h ⁻¹ · cm ⁻²)	缓蚀效率 η/%	表面覆盖度 θ
未加缓蚀剂	0.889 297		
0	0.217 888	75.50	0.7550
0.1	0.039 624	95.54	0.9554
0.3	0.025 735	97.10	0.9710
0.5	0.011 029	98.75	0.9875
1.0	0.015 931	98.20	0.9820

蚀剂的浓度,缓蚀效率基本不变且有少许下降的趋势,这可能是缓蚀剂分子在金属表面的脱附速率大于吸附速率所致。由表 2 可知,单独 0.01 mol/L KI 时缓蚀效率为 75%,而随着缓蚀剂浓度的增加,在质量浓度为 0.5 g/L 时缓蚀效率最高,为 98% 以上,可见缓蚀剂与 KI 复配后的效果极好。拟合的 Langmuir 吸附等温式为式(5),等温线如图 2 所示。

C / θ = 1 / K + C (5)

式中:C 为提取物浓度,g/L;K 为吸附平衡常数,这表明柚子皮提取物在碳钢表面的吸附是比较典型的单分子层吸附^[7]。

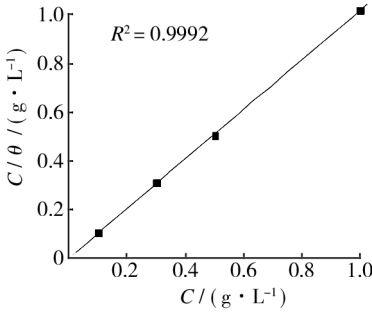


图 2 柚子皮提取物对碳钢在 1 mol/L HCl 中拟合的 Langmuir 吸附等温线

Fig. 2 Langmuir adsorption isotherm for pomelo peel extract on mild steel in 1 mol/L HCl

2.3 电化学实验

在不同浓度柚子皮提取物与 0.01 mol/L KI 复配的条件下,碳钢试样在 1 mol/L HCl 中的极化曲线如图 3 所示,极化参数见表 3。

表 3 C38 碳钢在含和不含缓蚀剂的 1 mol/L HCl 溶液中的塔菲尔极化曲线参数

Tab.3 Tafel polarization parameters for C38 steel in 1 mol/L HCl with and without inhibitor

提取物质量浓度 /(g · L ⁻¹)	腐蚀电位 E_{corr} (vs. SCE)/ mV	腐蚀电流密度 J_{corr} /($\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)	阳极塔菲尔斜率 β_e /(mV · dec ⁻¹)	阴极塔菲尔斜率 β_a /(mV · dec ⁻¹)	η /%
未加缓蚀剂	518	135.90	9.558	12.140	
0	504	36.25	8.591	11.442	73.33
0.1	500	29.38	8.737	10.325	78.38
0.3	507	25.79	9.244	7.621	81.02
0.5	517	16.30	9.554	8.869	88.08
1.0	520	17.65	8.754	9.407	87.01

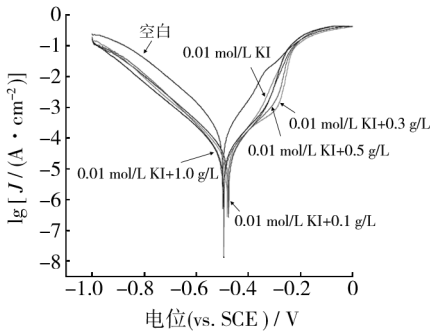


图 3 C38 碳钢在含有不同浓度柚子皮提取物和 0.01 mol/L KI 的 1 mol/L HCl 溶液中的极化曲线

Fig.3 Polarization curves for C38 steel in 1 mol/L HCl containing different concentrations of pomelo peel extract and 0.01 mol/L KI

由图 3 可以看出,随着柚子皮提取物浓度的增加,碳钢阴阳极反应得到很好的抑制,意味着柚子皮提取物的加入减小了阳极的溶解过程,同时对阴极的析氢反应也有很好的减缓作用。由表 3 可以看出,加入缓蚀剂后腐蚀电位变化不是很明显,因此,柚子皮提取物表现为良好的混合型缓蚀剂。阴极斜率几乎恒定不变,由此能表明柚子皮提取物的加入并没有改变质子放电反应的机制^[5]。阳极 Tafel 斜率越大,说明反应电流密度越大,即耐腐蚀性越差;反之,斜率越小,则耐腐蚀性越好^[14]。从表 3 还可以看出,随着缓蚀剂的加入,阳极斜率减小,在刚加入 KI 和柚子皮提取物时,碳钢的腐蚀电流明显减小。随着柚子皮提取物浓度的增加腐蚀电流继续减小,在 0.5 g/L 的浓度下,腐蚀电流最小,为 16.30 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$,此时缓蚀效率达到 88% 以上,与失重试验相一致。

从图 4 中阻抗测试数据可知,C38 在含有不同浓度柚子皮提取物的 1 mol/L HCl 中与 0.01 mol/L KI 复配后的谱图表现为单一时间常数的半圆容抗弧。随浓度增加,电极表面的阻抗值逐渐变大,表明腐蚀速率变慢。此电化学体系为典型的酸中金属腐蚀体系。可用

图 5 所示等效电路来表示^[15],拟合数据见表 4。可以看出,电荷转移电阻 R_{ct} 随着缓蚀剂浓度的增加而变

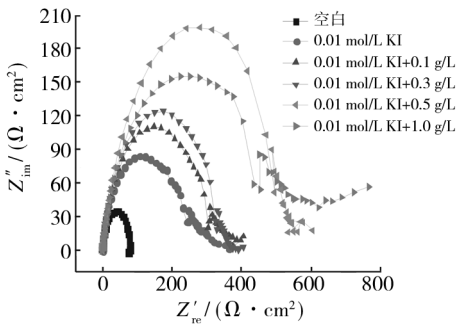


图 4 C38 碳钢在含有不同浓度柚子皮提取物和 0.01 mol/L KI 的 1 mol/L HCl 溶液中的 Nyquist 图

Fig.4 Nyquist diagram of pomelo peel extract for C38 steel in 1 mol/L HCl together with 0.01 mol/L KI

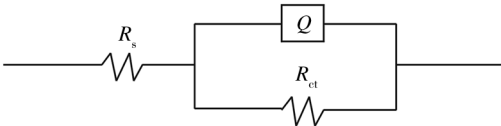


图 5 对所研究系统拟合的等效电路

Fig.5 Equivalent circuit model for the studied system

表 4 C38 碳钢在含和不含缓蚀剂的 1 mol/L HCl 溶液中的阻抗值

Tab.4 Impedence data of C38 steel in 1 mol/L HCl with and without inhibitor

提取物质量浓度 /(g · L ⁻¹)	电荷转移电阻 R_{ct} /($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	电容 C_{dl} /($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	η /%
未加缓蚀剂	60.88	81.53	—
0	248.5	43.44	75.50
0.1	324.2	40.83	81.22
0.3	352.4	54.01	82.72
0.5	537.8	53.12	88.68
1.0	474	52.17	87.18

大,而 C_{dl} 则减小,最高缓蚀率在88%以上,与极化曲线和失重数据相吻合。在最高浓度1.0 g/L时,容抗弧下偏,而 C_{dl} 也变大,这可能因为浓度高时的浓差极化较大造成的^[7]。

3 结论

柚子皮的固体提取物可以作为一种优良的吸附型天然绿色缓蚀剂。它在1 mol/L HCl中对碳钢有高达93%的缓蚀率,与卤素离子复配后缓蚀效率可达98%以上,与卤素离子有很好的协同作用。失重数据表明其吸附符合Langmuir等温式,是比较典型的单分子层吸附。电化学测试结果表明其缓蚀机理为阴阳极同时被抑制,为良好的混合型缓蚀剂,碳钢的阻抗值随柚子皮提取物浓度增加而变大,表现为良好的抗腐蚀性。失重和电化学测试方法得到的结果具有较好的一致性。

参考文献

- [1] 张天胜. 缓蚀剂[M]. 北京: 化工出版社, 2002.
ZHANG Tian-sheng. Corrosion Inhibitor [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002.
- [2] VANESSA V T, ROBERTO S A, CAMILA F de S, et al. Inhibitory Action of Aqueous Coffee Ground Extracts on the Corrosion of Carbon Steel in HCl Solution [J]. Corrosion Science, 2011, 53(7): 2385—2392.
- [3] PARIKH K S, JOSHI K J, TRANS. Natural Compounds Onion (Allium Cepa), Garlic (Allium Sativum) and Bitter Gourd (Momordica Charantia) as Corrosion Inhibitors for Mild Steel in Hydrochloric Acid [J]. Transactions of the SAEST, 2004, 39: 29—35.
- [4] PANDIAN B R, MATHUR G S. Natural Products as Corrosion Inhibitor for Metals in Corrosive Media—A Review [J]. Materials Letters, 2008, 62(1): 113—116.
- [5] LEBRINI M, ROBERT F, ROOS C. Inhibition Effect of Alkaloids Extract from Annona Squamosa Plant on the Corrosion of C38 Steel in Normal Hydrochloric Acid Medium [J]. Int J Electrochem Sci, 2010, 5: 1698—1712.
- [6] DAHMANI M, ET-TOUHAMI A, AL-DEYAB S S, et al. Corrosion Inhibition of C38 Steel in 1 M HCl: A Comparative Study of Black Pepper Extract and Its Isolated Piperine [J]. Int J Electrochem Sci, 2010, 5: 1060—1069.
- [7] SIMONE S de A A P, MICHELLE M P, TATIANA L F, et al. Inhibitory Action of Aqueous Garlic Peel Extract on the Corrosion of Carbon Steel in HCl Solution [J]. Corrosion Science, 2012, 65: 360—366.
- [8] HUSSIN M H, KASSIM M J. Electrochemical Studies of Mild Steel Corrosion Inhibition in Aqueous Solution by Uncaria gambir Extract [J]. Journal of Physical Science, 2010, 21(1): 1—13.
- [9] 李焰, 赵澎, 侯保荣. 黄连提取物在1 mol/L HCl中对Q235的缓蚀作用[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2006, 18(1): 1—4.
LI Yan, ZHAO Peng, HOU Bao-rong. Corrosion Inhibition of Mild Steel by Goldthread Extractive in 1 mol/L HCl Solution [J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2006, 18(1): 1—4.
- [10] 刘学虎, 辛剑, 马伟. 海带提取液作为酸洗缓蚀剂的研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2003, 15(3): 172—174.
LIU Xue-hu, XIN Jian, MA Wei. Corrosion Inhibition of Kelp Extractive in Acid Solutions [J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2003, 15(3): 172—174.
- [11] 李向红, 邓书端, 付惠. 滑竹叶提取物在盐酸介质中对的缓蚀性能[J]. 应用化学, 2012, 29(8): 962—968.
LI Xiang-hong, DENG Shu-duan, FU Hui. Corrosion Inhibition of Yushania Polytricha Leaves Extract for Aluminum in Hydrochloric Acid Media [J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2012, 29(8): 962—968.
- [12] 龚敏, 蒋伟, 曾宪光, 等. 从大蒜中提取酸洗缓蚀剂[J]. 清洗世界, 2007, 23(8): 1—5
GONG Min, JIANG Wei, ZENG Xian-guang, et al. Acid Corrosion Inhibitor Picked from Garlic [J]. Cleaning World, 2007, 23(8): 1—5.
- [13] 王秀梅, 万晔, 杨怀玉. 双苯并咪唑化合物对碳钢在H₂SO₄溶液中的缓蚀作用[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2012, 24(4): 296—300.
WANG Xiu-mei, WAN Ye, YANG Huai-yu. Corrosion Inhibition of Mild Steel in H₂SO₄ Solution by Bis-benzimidazole Compound [J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2012, 24(4): 296—300.
- [14] 马欢, 戴亚堂, 李常雄, 等. 聚噻吩的电化学合成及其对不锈钢的抗腐蚀性研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2013, 33(2): 148—152.
MA Huan, DAI Ya-tang, LI Chang-xiong, et al. Electrochemical Synthesis of Polythiophene Film and Its Effect on Corrosion Resistance of Stainless Steel [J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2013, 33(2): 148—152.
- [15] KHALED K F. The Inhibition of Benzimidazole Derivatives on Corrosion of Iron in 1 mol/L HCl Solutions [J]. Electrochimica Acta, 2003, 48(17): 2493.