

过氧乙酸中硅酸钠对 Q235 钢的缓蚀影响

王奎涛^{1,2}, 孟庆来¹, 翟朋达¹, 王建勋¹, 肖蕾¹

(1. 河北科技大学 化学与制药工程学院, 石家庄 050018;

2. 河北科技大学 河北省药物化工工程技术研究中心, 石家庄 050018)

摘要:目的 研究 HEDP、十二烷基苯磺酸钠(SDBS)和硅酸钠的复配物在过氧乙酸溶液中对 Q235 钢缓蚀效率的影响。方法 采用静态失重法和动电位极化曲线法, 研究常温下在过氧乙酸质量浓度为 2000 mg/L 的体系中, 硅酸钠与 HEDP、SDBS 复配时对碳钢的缓蚀协同效应, 确定最佳配比, 分析缓蚀机理。结果 HEDP、SDBS 和硅酸钠的复配物, 在过氧乙酸溶液中对 Q235 钢均有一定的缓蚀效果, 缓蚀效率依次为: 硅酸钠与 HEDP>硅酸钠与 SDBS 硅酸钠。当硅酸钠质量浓度为 200 mg/L, HEDP 质量浓度为 100 mg/L 复配时, 缓蚀效率最高达到 90.42%。当硅酸钠质量浓度为 200 mg/L, SDBS 质量浓度为 200 mg/L 复配时, 缓蚀效率最高达到 57.76%。单一硅酸钠缓蚀剂的缓蚀效率最高达 40.53%。结论 硅酸钠能同时抑制阳极和阴极的反应, 与 HEDP 有很好的缓蚀协同效应, 硅酸钠与 HEDP 复配优于与 SDBS 复配的缓蚀效果。较优复配缓蚀剂为: 硅酸钠 200 mg/L, HEDP 100 mg/L。

关键词: 过氧乙酸; 缓蚀剂; 硅酸钠; HEDP; 十二烷基苯磺酸钠; 缓蚀效率

中图分类号: TG174.42 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2015)12-0122-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2015.12.020

Corrosion Inhibition Effect of Sodium Silicate in Peroxyacetic Acid for Q235 Steel

WANG Kui-tao^{1,2}, MENG Qing-lai¹, ZHAI Peng-da¹, WANG Jian-xun¹, XIAO Lei¹

(1. College of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Hebei University of Science and Technology,

Shijiazhuang 050018, China; 2. Hebei Research Center of Pharmaceutical and Chemical Engineering,

Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China)

ABSTRACT: **Objective** To study the effects of the composite corrosion inhibitor composed by HEDP, SDBS and sodium silicate on the corrosion inhibition efficiency of Q235 steel in peroxyacetic acid solution. **Methods** The static weight loss method and potentiodynamic polarization curve method were used to study the synergistic effect of sodium silicate and HEDP, SDBS on corrosion inhibition of Q235 steel in the system containing 2000 mg/L peroxyacetic acid at room temperature. Then the best blending formula was determined and the inhibition mechanism was analyzed. **Results** HEDP, SDBS and sodium silicate all exhibited certain corrosion-inhibition effect for Q235 steel in 2000 mg/L peroxyacetic acid. The successive order of inhibition efficiency was sodium silicate and HEDP > sodium silicate and SDBS > sodium silicate. When the mass concentration of sodium silicate was 200 mg/L and the mass concentration of HEDP was 100 mg/L, the corrosion inhibition efficiency for Q235 steel could reach 90.42%. When the mass concentration of sodium silicate was 200 mg/L and the mass concentration of SDBS was 200 mg/L, the corrosion inhibition ef-

收稿日期: 2015-09-17; 修订日期: 2015-10-08

Received: 2015-09-17; Revised: 2015-10-08

作者简介: 王奎涛(1962—), 男, 河北人, 教授, 主要研究方向为精细化学品开发与应用。

Biography: WANG Kui-tao(1962—), Male, from Hebei, Professor, Research focus: development and application of fine chemicals.

iciency for Q235 steel could reach 57.76%. The inhibition efficiency of sodium silicate was up to 40.53%. **Conclusion** Sodium silicate had both cathodic and anodic inhibition actions, and exhibited good corrosion-inhibition effect when compounded with HEDP. The inhibition efficiency of sodium silicate and HEDP was better than that of sodium silicate and SDBS. The optimal concentrations of compounded corrosion inhibitors were 200 mg/L of sodium silicate and 100 mg/L of HEDP.

KEY WORDS: peroxyacetic acid; corrosion inhibitor; sodium silicate; HEDP; SDBS; corrosion inhibition efficiency

过氧乙酸具有广泛用途,用做纺织品、纸张、油脂、石蜡和淀粉的漂白剂以及有机合成中的氧化剂、杀虫剂、杀菌剂和聚合促进剂等^[1-2],但存在不稳定、常温下易分解、易腐蚀金属等缺点。

目前,工业中多采用在腐蚀体系中添加缓蚀剂的方式控制腐蚀^[3]。硅酸钠有良好的缓蚀效果,并且符合工业化的要求^[4]。HEDP 是酸性介质中常用的金属缓蚀剂,使用较为广泛^[5-7]。研究表明,在软水介质中两者复配对 Q235 钢有良好的缓蚀协同作用^[8]。部分表面活性剂同样有缓蚀作用,其中十二烷基苯磺酸钠有较好的缓蚀效果^[9-11],并且展现了较好的复配性和协同作用^[12]。但是,以上对三者过氧乙酸介质中的缓蚀研究较少,本文通过静态失重法和动电位极化曲线法研究其在过氧乙酸介质中对 Q235 钢的缓蚀效率,并探讨缓蚀机理。

1 实验

实验所用硅酸钠、无水乙醇、SDBS 均为分析纯, HEDP 为工业级,过氧乙酸体积分数大于 15%,标准 Q235 钢挂片规格为 50 mm×25 mm×2 mm,成分(以质量分数计)如下: C 0.14% ~ 0.22%, Si 0.30%, Mn 0.30% ~ 0.65%, S 0.05%, P 0.045%, Fe 余量。

采用冷却水化学处理 Q235 钢标准腐蚀片,用不同规格的水砂纸打磨抛光,去污粉擦洗,无水酒精去除表面油脂,蒸馏水洗净后置于 50 ℃烘箱中干燥 1 h 后,取出挂片待其冷却后称量(精确至 0.1 mg)。常温(25±0.1) ℃下,将其浸泡于质量浓度为 2000 mg/L 的过氧乙酸溶液中 72 h,然后取出试片,去除表面腐蚀产物,干燥称量,由式(1)计算缓蚀效率 η :

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

式中: Δm_0 , Δm 分别为不含和含缓蚀剂时金属的质量损失。

以环氧树脂灌封工作电极,保持最终暴露面积为 7 mm²。实验前,以 1200# 金相砂纸打磨金属暴露面至光亮无痕,再用无水乙醇脱脂,浸泡于 2000 mg/L、温

度为(25±0.1) ℃的过氧乙酸溶液中,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),所有电位均相对于 SCE。参数设置为:扫描速度 0.5 mV/s,电位扫描幅度范围 $E_{\text{corr}} \pm 300$ mV。由式(2)计算金属的缓蚀效率 η :

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

式中: J_0 , J_{corr} 分别为不含和含缓蚀剂时所得极化曲线的自腐蚀电流密度。

2 结果与讨论

2.1 硅酸钠的缓蚀效率

常温下,在 2000 mg/L 过氧乙酸溶液中加入不同质量浓度的硅酸钠,观察腐蚀效果,并计算缓蚀效率。

从图 1 可以看出,硅酸钠单独作为缓蚀剂时,缓蚀效率随着用量的增加而增加。当硅酸钠的质量浓度为 200 mg/L 时,缓蚀效率为 40.53%,继续增加则对缓蚀效率影响不大。分析原因为:硅酸钠在水溶液中以带负电荷离子及带负电荷胶体离子形式存在,且由于静电吸附效应,形成不溶性的硅酸铁保护膜,作为铁表面的保护层,可同时抑制碳钢的阴阳极反应^[13]。而增加到一定值后,保护层不随硅酸钠的增加而增加。

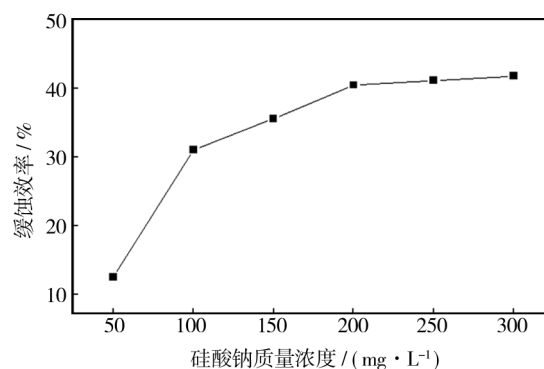


图 1 硅酸钠质量浓度与缓蚀效率关系曲线

Fig.1 Relationship between concentration of sodium silicate and corrosion inhibition efficiency

2.2 硅酸钠与 SDBS 复配的缓蚀性能

为测量 SDBS 在水溶液中的表面张力,进而分析缓蚀效率与临界胶束浓度的关系,本实验用自动表面张力仪测定不同质量浓度的 SDBS 在去离子水中的表面张力。

图2为常温下 SDBS 质量浓度与表面张力的关系曲线。由图2可知,去离子水的表面张力随 SDBS 质量浓度的增加而逐渐下降,当质量浓度大于 200 mg/L 后,表面张力的变化趋于平缓,溶液的表面张力维持在 33.30 mN/m 附近。由此可知,SDBS 的临界胶束浓度为 200 mg/L,该浓度下溶液的表面张力为 33.30 mN/m。

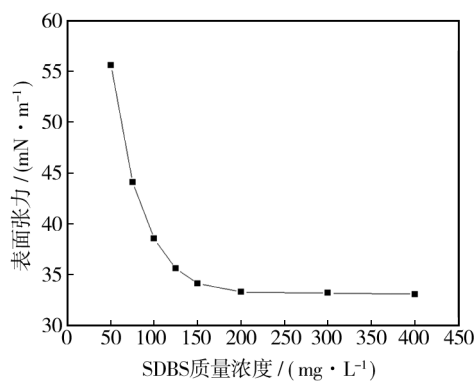


图2 SDBS 与表面张力的关系

Fig. 2 Relationship between concentration of SDBS and surface tension

常温下,在 2000 mg/L 过氧乙酸溶液中加入不同质量浓度的 SDBS,观察其对碳钢的缓蚀。保持硅酸钠的用量为 200 mg/L,加入不同质量浓度的 SDBS,计算缓蚀效率。

从图3可以看出,SDBS 与硅酸钠复配对 Q235 钢有一定的缓蚀作用,当 SDBS 和硅酸钠的质量浓度分别为 300 mg/L 和 200 mg/L 时,缓蚀效率为 57.76%,随着质量浓度的增加,缓蚀效率基本不变。原因为 SDBS 可以大幅度降低溶液体系的表面张力,分散、渗透等作用较好,可以使缓蚀剂更好地分散在体系中,从而具有一定的缓蚀协同作用。单独使用 SDBS 时,随着质量浓度的增加,缓蚀效率随之增加。当质量浓度达到 200 mg/L 时,缓蚀效率为 24.54%;之后,随着质量浓度的增加缓蚀效率基本不变。原因为 SDBS 中含有 O、S 等活性的原子,这些原子提供孤对电子,能对金属产生化学吸附作用,单独使用时对金属也产生一定的缓蚀作用^[14-15]。

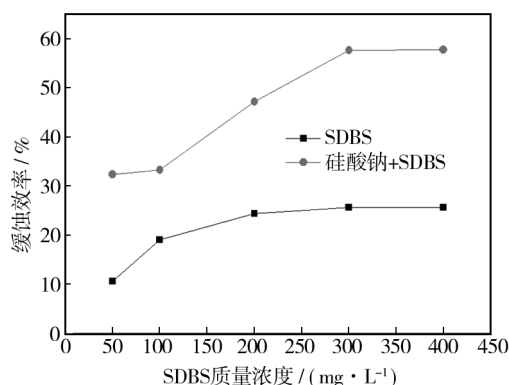


图3 SDBS 与硅酸钠复配前后的缓蚀效率关系

Fig. 3 Relationship between concentration of SDBS and sodium silicate compound corrosion inhibitor and corrosion inhibition efficiency

从图2和图3来看,当加入的 SDBS 质量浓度接近临界胶团浓度(CMC)时,缓蚀效率基本达到最大值。原因为,随着表面活性剂质量浓度的增加,其在 Q235 钢表面的吸附量逐渐增大。当 SDBS 质量浓度达到临界胶团浓度时,SDBS 的活性原子在金属表面吸附已达到饱和,缓蚀能力不再随其质量浓度的增大而进一步提高^[16]。这和临界胶团浓度的定义很相符。

2.3 硅酸钠与 HEDP 复配的缓蚀性能

常温下,在质量浓度为 2000 mg/L 的过氧乙酸溶液中加入不同质量浓度的 HEDP,观察其对碳钢的缓蚀效果。保持硅酸钠的用量为 200 mg/L,加入不同质量浓度的 HEDP,计算缓蚀效率。

从图4可以看出,随着 HEDP 质量浓度增大,缓

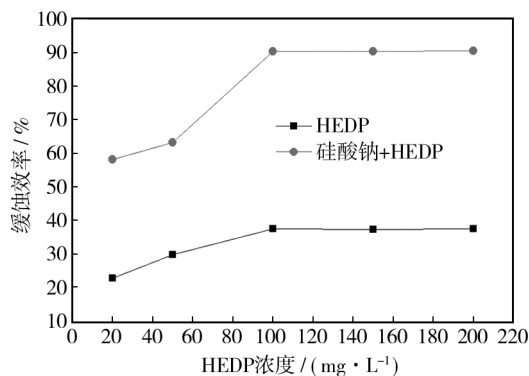


图4 HEDP 与硅酸钠复配前后的缓蚀效率关系

Fig. 4 Relationship between concentration of HEDP and sodium silicate compound corrosion inhibitor and corrosion inhibition efficiency

蚀效率随之增加;当 HEDP 质量浓度达到 100 mg/L 时,缓蚀效率为 37.54%,随着 HEDP 质量浓度的增加,缓蚀效率基本不变。HEDP 与硅酸钠复配效果明显,当硅酸钠质量浓度为 200 mg/L 时,随着 HEDP 质量浓度不断增加,缓蚀效率不断增大;当 HEDP 质量浓度达到 100 mg/L,缓蚀效率为 90.42%;随着 HEDP 质量浓度的增加,缓蚀效率基本不变。原因为,HEDP 具有供电子能力,与碳钢表面上的 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 发生化学吸附,形成配位键,产生一种吸附膜^[6],当吸附达到饱和时,吸附膜不再随质量浓度的增加而增加,缓蚀效率不随质量浓度的增加而增大。与此同时,与硅酸钠产生的保护膜起到了协同保护金属不被腐蚀的作用,说明在过氧乙酸溶液中,HEDP 与硅酸钠有很好的缓蚀协同效应。

2.4 极化曲线分析

Q235 钢在 2000 mg/L、 $(25 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ 的过氧乙酸溶液中的极化曲线如图 5 所示。由图 5 和表 1 可以看出:在 2000 mg/L 过氧乙酸溶液中,与空白试验的极化曲线相比,硅酸钠的加入使 Q235 钢的自腐蚀电位正移,自腐蚀电流密度降低,阴极极化曲线斜率及阳极极化曲线斜率均增大,这说明硅酸钠为混合抑制型缓蚀剂。Q235 钢表面形成了一层不溶性的硅酸铁

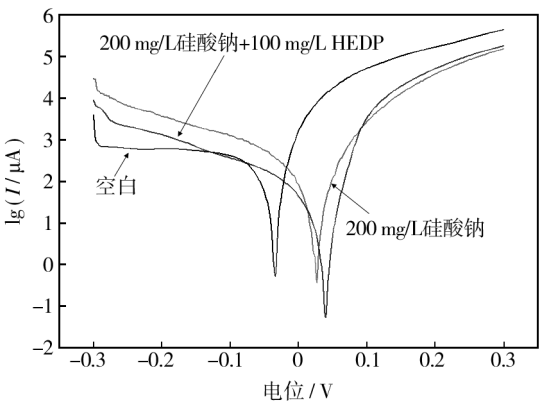


图 5 Q235 钢电极的极化曲线

Fig. 5 The polarization curves of Q235steel electrode

保护膜,抑制了阳极的离子化过程,同时提高了阴极的反应电位,进而减轻了 Q235 钢的腐蚀。当以硅酸钠 200 mg/L 与 HEDP 100mg/L 复配时,与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。硅酸钠和 HEDP 由于静电吸附效应吸附在 Q235 钢表面,阻碍了阴极去极化进程,导致阴极反应受阻,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。这也说明,两种缓蚀剂复配使用后产生了良好的协同作用。该结果与静态失重法结果一致。

表 1 Q235 钢电极极化曲线的电化学数据

Tab.1 The electrochemical data for the polarization curves of Q235steel electrode

| 体系 | $E_{\text{corr}}/\text{mV}$ | $b_c/(\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1})$ | $b_a/(\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1})$ | $J_{\text{corr}}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$ | $\eta/\%$ |
|----------|-----------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|---------------------------------------------------|-----------|
| 空白 | -40.53 | 15.78 | 27.77 | 2.49×10^{-4} | |
| 硅酸钠 | 30.17 | 49.50 | 58.22 | 1.46×10^{-4} | 41.45 |
| 硅酸钠+HEDP | 43.50 | 62.47 | 78.70 | 2.55×10^{-5} | 89.78 |

3 结论

- 1) 室温条件下时,在 2000 mg/L 过氧乙酸溶液中,硅酸钠复配缓蚀效果明显好于单独使用时的缓蚀效果。
- 2) 硅酸钠属于混合抑制型缓蚀剂,对阳极反应和阴极反应均有抑制作用,其与 HEDP 复配的缓蚀效果优于与 SDBS 复配的缓蚀效果。
- 3) 硅酸钠与 HEDP 复配缓蚀剂的较优质量浓度为:硅酸钠 200 mg/L,HEDP 100 mg/L。
- 4) 硅酸钠、HEDP 是廉价、高效、环保的缓蚀剂,

有效控制了 Q235 钢在过氧乙酸溶液中的腐蚀,具有很强的应用价值。

参考文献

[1] 王东升,卓越,吴达俊. 过氧乙酸的制备及其在药物合成中的应用[J]. 合成化学,2000,8(1):22—28.
WANG Dong-sheng, ZHUO Chao, WU Da-jun. Preparation and Application of Peracetic Acid in Pharmaceutical Synthesis[J]. Chinese Journal of Synthetic Chemistry, 2000, 8 (1):22—28.

[2] 关淳,秦军,刘云凯. 过氧乙酸在防治 SASR 中的应用

- [J]. 口岸卫生控制, 2003, 8(3): 34—36.
- GUAN Chun, QIN Jun, LIU Yun-kai. Application of Peroxy-acetic Acid in Combating SASR [J]. The Port Health Control, 2003, 8(3): 34—36.
- [3] 阚伟海, 陈莉荣, 姜庆宏, 等. 复合缓蚀剂对碳钢腐蚀率的影响研究[J]. 表面技术, 2014, 43(4): 127—131.
- KAN Wei-hai, CHEN Li-rong, JIANG Qing-hong, et al. Study on Effects of Composite Corrosion Inhibitor on the Corrosion Rate of Carbon Steel [J]. Surface Technology, 2014, 43(4): 127—131.
- [4] LOPEZ-GARRITY O. Corrosion Inhibition of AA2024-T3 by Sodium Silicate [J]. Electrochimica Acta, 2014(130): 9—21.
- [5] AWAD H S, TURGCCSE S. Influence of Hardness Salts on the Effectiveness of Zinc-1-hydroxyethylidene-1, 1-diphosphonic Acid (HEDP) Mixtures in Inhibiting the Corrosion of Mild Steel in Neutral Oxygen-containing Solutions [J]. Corrosion, 2004, 60(12): 1168—1179.
- [6] LIDIA H. Adsorption of Me-HEDP Complexes onto γ - Al_2O_3 [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2007, 314(1): 317—323.
- [7] SALASI M. The Electrochemical Behaviour of Environment-friendly Inhibitors of Silicate and Phosphonate in Corrosion Control of Carbon Steel in Soft Water Media [J]. Materials Chemistry and Physics, 2007, 1(104): 183—190.
- [8] 王雪, 牟庆平, 栾波. 高效低磷复合型缓蚀阻垢剂的研制 [J]. 表面技术, 2012, 41(6): 88—90.
- WANG Xue, MU Qing-ping, LUAN Bo. The Preparation of Composite Corrosion and Scale Inhibitor with High Efficient and Low Phosphoric [J]. Surface Technology, 2012, 41(6): 88—90.
- [9] 李凌杰, 姚志明, 雷惊雷, 等. 十二烷基苯磺酸钠在 AZ31 镁合金表面的吸附及其缓蚀作用 [J]. 物理化学学报, 2009, 25(7): 1332—1336.
- LI Ling-jie, YAO Zhi-ming, LEI Jing-lei, et al. Absorption and Corrosion Inhibition Behavior of Sodium Dodecylbenzenesulfonate on AZ31 Magnesium Alloy [J]. Acta Physico Chimica Sinica, 2009, 25(7): 1332—1336.
- [10] 许淳淳, 何海平. 钨酸钠与十二烷基苯磺酸钠协同缓蚀作用研究 [J]. 表面技术, 2005, 3(34): 33—35.
- XU Chun-chun, HE Hai-ping. Synergistic Inhibition Effect of Tungstate and Sodium Dodecyl Benzene Sulfate [J]. Surface Technology, 2005, 34(3): 33—35.
- [11] 司玉军, 熊中平, 陈昌国, 等. 十二烷基苯磺酸钠对 AZ31 镁合金缓蚀作用研究 [J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(12): 2244—2247.
- SI Yu-jun, XIONG Zhong-ping, CHEN Chang-guo, et al. Inhibiting Ability of Sodium Dodecyl Benzene Sulfonate to AZ31 Magnesium Alloy [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2007, 36(12): 2244—2247.
- [12] KELLOU-KERKOUACHE F. Effect of Sodium Dodecyl Benzene Sulfonate on the Corrosion Inhibition of Fe-1Ti-20C Alloy in 0.5 M H_2SO_4 [J]. Materials Chemistry and Physics, 2008(110): 26—33.
- [13] 倪铁军, 王文西, 蔡兰坤. 水溶液中硅酸盐缓蚀剂与碳钢表面氧化物相互作用的研究 [J]. 腐蚀与防护, 2001, 22(11): 479—482.
- NI Tie-jun, WANG Wen-xi, CAI Lan-kun. Interaction between Silicate and Oxide on Carbon Steel in Aqueous Solution [J]. Corrosion & Protection, 2001, 22(11): 479—482.
- [14] 谷宁, 李春梅. 表面活性剂与缓蚀剂协同效应的研究 [J]. 河北省科学院学报, 2001, 18(4): 231—233.
- GU Ning, LI Chun-mei. Study of the Synergistic Effect on Surface Active Agent and Inhibitor [J]. Journal of the Hebei Academy of Sciences, 2001, 18(4): 231—233.
- [15] 谷宁, 李春梅. 表面活性剂对碳钢的缓蚀作用及与缓蚀剂的协同效应 [J]. 表面技术, 2003, 32(1): 57—58.
- GU Ning, LI Chun-mei. Corrosion Inhibition of Surface Active Agent and Synergistic Effect With Inhibitor on Carbon Steel [J]. Surface Technology, 2003, 32(1): 57—58.
- [16] 刘晓轩, 袁朗自, 李向红, 等. 铝酸钠与十二烷基苯磺酸钠在盐酸介质中对钢的协同缓蚀作用 [J]. 云南化工, 2003, 30(4): 20—22.
- LIU Xiao-xuan, YUAN Lang-zi, LI Xiang-hong, et al. Synergistic Slow Corrosion of Sodium Molybdate and Sodium Dodecylbenzene Sulfonate on Steel in Hydrochloric Acid Solution [J]. Yunnan Chemical Technology, 2003, 30(4): 20—22.