

钨酸钠三元复配缓蚀剂 对模拟海水中碳钢的缓蚀作用

郭强强¹, 董梦悦¹, 侯悦¹, 田会娟²

(1. 唐山师范学院 化学系, 河北 唐山 063000; 2. 唐山学院 环境与化学工程系, 河北 唐山 063000)

摘要:海水的强腐蚀性会导致设备和管道的严重腐蚀, 因此开发适用于海水介质的缓蚀剂非常重要。采用失重法对钨酸盐类缓蚀剂进行筛选。实验结果表明: 单一的钨酸钠溶液对模拟海水中 A3 型碳钢的缓蚀率随其浓度的增加而增加, 当钨酸钠浓度为 1 000 mg/L 时缓蚀率为 50% 左右。十二烷基苯磺酸钠和三乙醇胺属于表面活性剂, 可降低金属的腐蚀速率。通过正交实验进行复配, 得到最佳三元复配缓蚀剂: 钨酸钠的浓度为 200 mg/L, 十二烷基苯磺酸钠的浓度为 100 mg/L, 三乙醇胺的浓度为 200 mg/L, 此时得到的复配溶液对碳钢的缓蚀率可达到 74.24%。

关键词:钨酸钠三元复配缓蚀剂; 模拟海水; 碳钢; 缓蚀率; 表面活性剂

中图分类号:O69; TG174.42 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-349X(2017)03-0031-04

DOI:10.16160/j.cnki.tsxyxb.2017.03.007

A Study on Corrosion Inhibition Performance of Tungstate Composite Inhibitor in Simulated Seawater

GUO Qiang-qiang¹, DONG Meng-yue¹, HOU Yue¹, TIAN Hui-juan²

(1. Department of Chemistry, Tangshan Normal College, Tangshan 063000, China; 2. Department of Environmental and Chemical Engineering, Tangshan University, Tangshan 063000, China)

Abstract: The strong erosion of seawater can lead to serious damage to equipment and piping and so it is imperative to develop an effective corrosion inhibitor for a seawater cooling system. In this research, the weight loss method is applied to select tungstate inhibitors. The experiment results show that the inhibitory effect of mere sodium tungstate solution on carbon steel in simulated seawater increases with the rise of the solution concentration and the average corrosion rate is about 50% when the sodium tungstate solution is 1 000 mg/L. The surfactants of sodium dodecyl benzene sulfonate and triethanolamine can reduce the corrosion rate of metal. Through orthogonal experiment, the optimal formula of the ternary compound corrosion inhibitor has been obtained: the concentrations of sodium tungstate, sodi-

基金项目:河北省高等学校科学技术研究青年基金项目(QN2016302); 唐山师范学院科学研究基金项目(2016A09); 唐山师范学院重点建设学科项目(2015XK03)

作者简介:郭强强(1982—), 男, 河北唐山人, 讲师, 博士, 主要从事清洁能源利用及绿色化工研究。

um dodecyl benzene sulfonate and triethanolamine are 200 mg/L, 100 mg/L and 200 mg/L respectively, and the corrosion inhibition rate of the ternary inhibitor can reach 74.24%.

Key Words: tungstate composite inhibitor; simulated seawater; carbon steel; corrosion rate; surfactant

海水作为工业循环冷却水使用,是海水直接利用的环保型节水措施,可广泛应用于沿海城市和苦咸水地区的化工、冶金、电力和石化等行业,对于缓解这些区域的缺水情况起到了重要作用^[1-2]。在海水工业循环冷却水系统中,金属腐蚀是一种极其重要的破坏因素,海水中 Cl^- 含量高,可引起设备和管道的腐蚀穿孔,致其严重蚀损,带来巨大的经济损失和社会危害。在循环冷却水中添加缓蚀剂是一种简单而有效的防腐蚀方法^[3]。缓蚀剂是一种抑制金属在其使用环境中腐蚀的添加剂,具有良好的效果和较高的经济效益,应用范围广泛。但常用的高效缓蚀剂,如铬酸盐、磷酸盐、亚硝酸盐等对环境有害^[4]。随着人们环保意识的增强,水处理剂也逐渐被要求绿色环保。钨酸钠作为无毒无害的无机缓蚀剂,有望在海水循环冷却水中推广应用。但单独使用钨酸钠,不仅用量大,而且缓蚀率低,不能满足工业要求。因此,需要加强对钨酸钠缓蚀剂复配方案的研究,以提高此类缓蚀剂的缓蚀效率。

本实验通过静态失重法复配出钨酸钠的三元复合缓释剂,考察其对模拟海水中碳钢的缓蚀作用,探讨其缓蚀机理,得出最佳复配方案。

1 实验

实验所用药品:钨酸钠(天津市津科精细化工研究所)、十二烷基苯磺酸钠(天津市兴复精细化工研究所)、三乙醇胺(天津市永大化学试剂有限公司)、无水乙醇(天津市北辰骅跃化学试剂厂)均为市售分析纯。模拟海水为自来水配制的 5% (质量分数) 氯化钠溶液。失重实验选用的挂片为 A₃ 碳钢片(江苏省扬州市祥玮机械有限公司),尺寸为 72.4 mm×11.5 mm×2.0 mm,表面积为 20 cm²,为无油封装,无需脱油。

采用静态失重实验对所选用的单一缓蚀剂及复配缓蚀剂进行缓蚀性能评价。用电子天平

称量碳钢挂片的初始质量,之后将挂片悬挂于盛有 5% 氯化钠溶液的烧杯中,挂片最上端低于烧杯液面 2 cm,并将烧杯于 40 ℃ 恒温水浴锅中静置 72 h。对单一及复配缓蚀剂进行实验测试,同时进行空白实验。实验结束后,取出挂片,除去表面腐蚀产物,分别用去离子水、丙酮、无水乙醇清洗,冷风机吹干,最后再用电子天平称其质量。

采用如下公式进行缓蚀率的计算:

$$v = \frac{W_0 - W_1}{S \times t}, \quad (1)$$

$$\eta = \frac{v_0 - v_1}{v_0}. \quad (2)$$

其中: v —腐蚀速率, $\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$; W_0 —挂片的初始质量, g ; W_1 —挂片的最后质量, g ; S —挂片的表面积, cm^2 ; t —实验时间, h ; η —缓蚀率, %; v_0 —空白实验下的腐蚀速率, $\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$; v_1 —添加缓蚀剂条件下的腐蚀速率, $\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$ 。

2 结果与讨论

2.1 单一缓蚀剂的缓蚀性能

所选缓蚀剂分别为钨酸钠、三乙醇胺和十二烷基苯磺酸钠。在温度为 40 ℃, 质量分数为 5% 的 NaCl 溶液中投入缓蚀剂,将碳钢挂片腐蚀 72 h,考察缓蚀率与缓蚀剂浓度之间的变化规律,结果如图 1 所示。

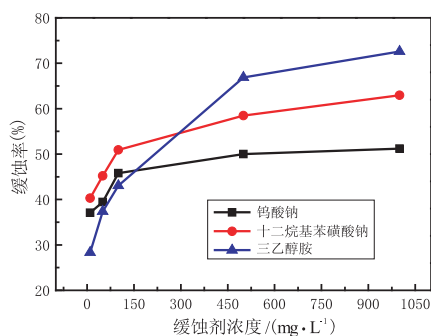


图 1 三种单一缓蚀剂对碳钢的缓蚀作用

如图 1 所示,当钨酸钠作为缓蚀剂单独使

用,其浓度为 10 mg/L 时,缓蚀率为 37%;增加钨酸钠用量,达到 500 mg/L 时,缓蚀率为 50%;继续增加用量到 1 000 mg/L 时,缓蚀率为 51%。可见,当钨酸钠浓度大于 500 mg/L 时,继续增大用量,缓蚀率基本保持不变。采用十二烷基苯磺酸钠为单一缓蚀剂,在浓度为 10 mg/L 时,缓蚀率为 40%;浓度达到 500 mg/L 时,缓蚀率为 58%;继续增加用量至 1 000 mg/L 时,缓蚀率为 63%。单独采用三乙醇胺为缓蚀剂,当浓度为 10 mg/L 时,缓蚀率为 28%;浓度为 500 mg/L 时,缓蚀率为 67%左右,继续增加用量,缓蚀率提高缓慢,当浓度为 1 000 mg/L 时,缓蚀率为 72%。

2.2 三元缓蚀剂的复配

单一缓蚀剂自身存在的缺陷导致使用范围受到限制,利用缓蚀剂之间的协同作用可以在获得较好缓蚀效果的基础上减少缓蚀剂的用量^[5-6],从而降低生产成本,并且能够解决单组分缓蚀剂难以克服的困难。在研究模拟海水中单独使用钨酸钠、十二烷基苯磺酸钠和三乙醇胺三种缓蚀剂对碳钢缓蚀作用的基础上,根据单一缓蚀剂缓蚀率与浓度的关系,考虑成本问题,对三种缓蚀剂选择合适的浓度范围,通过正交实验进行三元复配。

根据实验因素的水平数,选择 $L_9(3^4)$ 正交表,将给出的因素和水平列入正交表 $L_9(3^4)$ 中的前三列,如表 1 所示。分别测定各实验编号所对应挂片的失重量,计算出相对应的金属腐蚀速度和缓蚀率。

表 1 实验各个因素水平表

因素 水平	钨酸钠 /(mg · L ⁻¹)	十二烷基苯磺酸钠 /(mg · L ⁻¹)	三乙醇胺 /(mg · L ⁻¹)
1	50	20	100
2	100	50	200
3	200	100	300

表 2 为正交实验极差分析结果。由表 2 可知, $R_B > R_A > R_C$,故 B 为主要影响因素,即十二烷基苯磺酸钠浓度为主要控制因素,而钨酸钠、三乙醇胺的用量对缓蚀效率影响较小。由因素 A 数据得出, $I_A < II_A < III_A$,即钨酸钠的

浓度选取 200 mg/L 时合适;由因素 B 数据可知, $I_B < II_B < III_B$,即十二烷基苯磺酸钠的浓度选取 100 mg/L 时合适;由因素 C 数据可知, $I_C < II_C < III_C$,因此三乙醇胺的浓度定为 200 mg/L。

结果显示,当钨酸钠的浓度选取 200 mg/L,十二烷基苯磺酸钠的浓度选取 100 mg/L,三乙醇胺的浓度定为 200 mg/L,此时得到的溶液缓蚀率可达到 74.24%。

表 2 正交实验极差分析

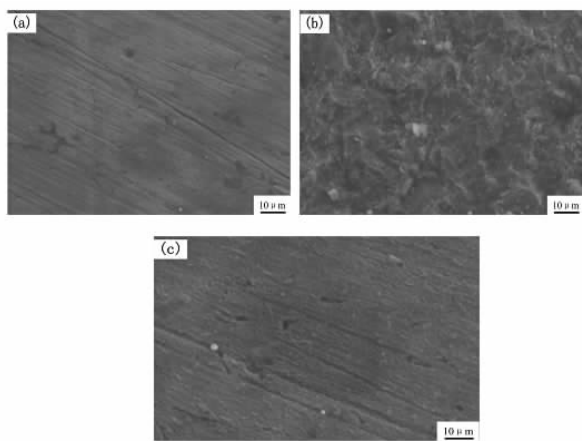
实验号	钨酸钠 /(mg · L ⁻¹)	十二烷基 苯磺酸钠 /(mg · L ⁻¹)	三乙醇胺 /(mg · L ⁻¹)	缓蚀效率 H(%)
1	50	20	100	65.34
2	50	50	200	66.74
3	50	100	300	72.16
4	100	20	200	70.34
5	100	50	300	69.30
6	100	100	100	67.17
7	200	20	300	67.17
8	200	50	100	71.86
9	200	100	200	74.24
I_j	204.24	202.85	204.19	
II_j	206.81	207.72	211.32	
III_j	213.09	213.57	208.63	
$\bar{I}_j$	68.08	67.62	68.06	
$\bar{II}_j$	68.94	69.24	70.44	
$\bar{III}_j$	71.03	71.19	69.54	
R_j	2.95	3.57	0.90	

2.3 金属表面形貌分析

将总用量为 500 mg/L,钨酸钠、十二烷基苯磺酸钠和三乙醇胺三者浓度比为 2 : 1 : 2 的溶液作为复配缓蚀剂,用失重实验法测试碳钢挂片的缓蚀性,对腐蚀片利用扫描电子显微镜进行 SEM 分析。未加缓蚀剂时,腐蚀片的表面腐蚀很严重(图 2(b)),完全没有了原来的纹路(图 2(a)),且凹凸不平。加入三元复配缓蚀剂后,腐蚀片整体上完好无损,表面纹路清晰可见(图 2(c)),基本上没有腐蚀的痕迹。这说明三元缓蚀剂在金属表面形成的保护膜对金属提供了很好的保护作用,证明此缓蚀剂具有优良的缓蚀性能。

2.4 缓蚀机理探讨

钨酸钠在溶液中作为金属均匀腐蚀的缓蚀



(a)浸蚀前;(b)空白溶液;(c)含有三元复配缓蚀剂

图 2 浸蚀前和浸没在 40 ℃ 不同体系时的
碳钢表面形貌

剂改变了金属的活性极化,而且抑制了金属的点腐蚀。根据钝化膜理论^[7],钨酸盐并不是覆盖于整个金属表面,而是对金属氧化膜起填充空隙和修补缺陷的作用,氧化膜主要是在空气中形成的氧化铁,存在缺陷和孔隙,钨酸根离子在溶液中和铁离子形成钨酸铁或钨酸亚铁,随同氧化产物一同覆盖在金属表面,起到填充孔隙和修补缺陷的作用,减少了腐蚀的活化点。十二烷基苯磺酸钠和三乙醇胺作为阴离子表面活性剂,其中含有 O, S 等原子的活性基团,即含有易于提供孤对电子的原子,能化学吸附于铁表面,因而单独作用时对铁基合金表现出一定的缓蚀性能。当十二烷基苯磺酸钠和三乙醇胺作为复配缓蚀剂时,由于它们的活性基团具有很强的吸附作用,能与 Cl^- 发生竞争吸附,优先吸附在钨酸盐膜的表面,填补了钨酸盐膜可能存在的孔隙,使得腐蚀介质更加难以进入,缓蚀效果更好。因此钨酸钠、十二烷基苯磺酸钠和三乙醇胺复配后有很好的协同缓蚀作用,而且在金属成膜体系中也起到了很好的补充作用,使得成膜更加完善,提高了缓蚀效率。

3 结论

(1)在 40 ℃ 环境下,单一使用钨酸钠作为缓蚀剂,对 A_3 碳钢的缓蚀效率并不高,在用量达到 1 000 mg/L 的情况下缓蚀率只达到 50% 左右。

(2)十二烷基苯磺酸钠和三乙醇胺作为单

独缓蚀剂,在浓度较低时(10~200 mg/L)碳钢缓蚀率提高很快,而用量变大时(500~1 000 mg/L)缓蚀率虽然得到了提高,但变化已不再明显,从生产角度来说缺乏经济价值。

(3)通过正交及平行实验,并将缓蚀效果、经济性进行综合考虑,得出三元缓蚀剂最佳复配配方:钨酸钠、十二烷基苯磺酸钠、三乙醇胺组成的三元复配缓蚀剂总用量为 500 mg/L,三者浓度比为 2 : 1 : 2 时,缓蚀效率可达 74.24%。该三元缓蚀剂用量少,成本低,缓蚀率高,对海水环境中的金属具有很好的缓蚀效果,能够满足工业使用的要求,在实际中可以加以推广运用。

参考文献:

- [1] 蔡国伟,杨黎晖,李言涛,等. 海水环境中碳钢缓蚀剂的研究进展[J]. 腐蚀与防护, 2015,36(2):101-107.
- [2] 付强,田林,杨洋,等. 防止海水循环冷却系统腐蚀的缓蚀剂研究进展[J]. 电力与能源进展,2015,3(3):63-67.
- [3] Blin F, Koutsoukos P, Klepetsianis P, et al. The corrosion inhibition mechanism of new rare earth cinnamate compounds-Electrochemical studies [J]. Electrochimica Acta,2007,52(21):6212-6220.
- [4] Blin F, Leary S G, Deacon G B, et al. The nature of the surface film on steel treated with cerium and lanthanum cinnamate based corrosion inhibitors [J]. Corrosion Science,2006,48(2):404-419.
- [5] 柳鑫华,孙彩云,王庆辉,等. 无磷海水缓蚀剂的开发[J]. 表面技术,2013,42(1):94-97.
- [6] 黄琳,徐想娥,汪万强. 钨酸钠及其复配缓蚀剂在模拟海水中对碳钢的缓蚀性能[J]. 表面技术,2014,43(1):25-29.
- [7] Sievers S A, Karanicolas J, Chang H W, et al. Structure-based design of non-natural amino-acid inhibitors of amyloid fibril formation[J]. Nature,2011,475(7354):96-100.

(责任编辑:李秀荣)