

盐酸溶液中 ABMI 和 BBMI 对 Q235 钢的缓蚀性能研究

何锡阳^{1,2}, 黄炎俊³, 赖川^{1,3}, 曾倪^{1,3}, 王艳美^{1,3}, 谢斌^{1,2}

(1. 四川理工学院功能材料研究所, 四川 自贡 643000; 2. 四川理工学院化学与制药工程学院, 四川 自贡 643000;

3. 四川理工学院材料与化学工程学院, 四川 自贡 643000)

摘要:合成了 2-(烯丙硫基)苯并咪唑 (ABMI) 和 2-(丁硫基)苯并咪唑 (BBMI), 采用失重法和电化学极化曲线法考察了它们在 1 M HCl 中对 Q235 钢的缓蚀作用。研究表明: 在 25℃, 1 M HCl 溶液中, 二者浓度均为 100 mg/L 时, 其缓蚀率分别达到 95.20% 和 87.32%; ABMI 为混合型缓蚀剂, 而 BBMI 为抑制阳极反应为主的混合型缓蚀剂; 缓蚀性均随着温度升高而降低, 在同一温度时 ABMI 的缓蚀性能优于 BBMI。两种缓蚀剂在 Q235 钢表面吸附均符合 Langmuir 吸附等温式, 属于自发进行的化学吸附。

关键词: 2-巯基苯并咪唑; 缓蚀剂; Q235 钢; 盐酸; 吸附

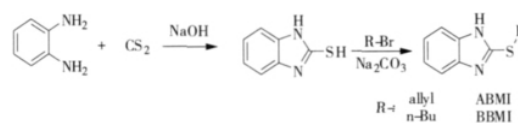
中图分类号: TG174.42

文献标识码: A

在工业生产过程以及人类生活中, 金属是一种应用广泛的工程材料, 由于化学清洗、大气环境和工业用水等各种仪器、生产设备和金属工程设施等产生不可避免的腐蚀。尤其是在油气田开发生产过程中会产生大量的腐蚀性很强的酸性溶液, 使设备腐蚀, 缩短使用周期, 造成了重大的经济损失, 因此防腐保护技术受到了人们广泛的关注^[1-3]。

一些有机分子可以吸附在金属表面形成保护膜, 减缓阴极反应以及金属阳离子的扩散, 进而阻碍腐蚀介质对金属的腐蚀, 因而它们具有一定的缓蚀性, 常被用作酸洗缓蚀剂。而缓蚀剂的缓蚀性能大小主要取决于分子结构, 如果分子中含有杂原子 (O、N、S 等) 或 π 电子, 对于分子吸附于金属表面起着关键的作用, 将增大其缓蚀性^[4]。2-巯基苯并咪唑类化合物是一类杂环化合物, 它们具有高效、低毒和生物易降解等优点, 工业上广泛用作橡胶的防老剂和抗氧化剂等; 同时由于分子中存在共轭 π 键、杂原子 N 和 S 原子, 使它们对金属有着良好的缓蚀性^[5-7]。为了研究 2-巯基苯并咪唑衍生物的结构与缓蚀性的关系, 本文合成了 2-(烯丙硫基)苯并咪唑 (ABMI) 2-(丁硫基)苯并咪唑 (BBMI) 两个衍生

物, 并研究了它们在盐酸介质中对 Q235 钢的缓蚀性。



1 实验部分

1.1 试剂与仪器

AUY120 电子分析天平 (日本岛津公司), 恒温水浴锅 (郑州长城科工贸有限公司), RE52CS 旋转蒸发器 (上海亚荣生化仪器厂), X-4 显微熔点测定仪 (北京泰克仪器有限公司), CARLO ERBA 1106 元素分析仪 (意大利 CARLO ERBA 公司), CHI440A 电化学工作站 (上海辰华仪器有限公司), NIKON EPIHOT 200 型金相显微镜 (日本尼康公司), Bruker AV II-400 MHz 核磁共振谱仪 (德国 Bruker 公司)。

所有试剂均为分析纯, 使用前未进一步纯化, 腐蚀介质为 1 M 的 HCl 溶液。

1.2 缓蚀剂合成

1.2.1 2-巯基苯并咪唑 (BMI) 的合成

按文献 [8] 合成 2-巯基苯并咪唑。在三口烧瓶中

收稿日期: 2011-4-06

基金项目: 四川省自贡市科技局重点项目 (08X01); 材料腐蚀与防护四川省高校重点实验室重点项目 (2008CL04); 四川省教育厅重点项目 (09ZA057); 四川理工学院科研基金项目 (2009XJKPL004); 泸州老窖科研奖学金项目 (09ljzk10)

作者简介: 何锡阳 (1953-) 男, 四川自贡人, 高级实验师, 主要从事有机合成和缓蚀剂方面的研究。

加入 2.16 g (0.02 mol) 邻苯二胺、0.80 g (0.02 mol) 氢氧化钠、0.032 g (0.001 mol) 四丁基溴化铵以及 100 mL 水/乙醇(4:1)的混合溶液,在 35℃ 下,30min 内滴加 1.52 g (0.02 mol) 二硫化碳,升温到 40℃ 继续反应至无硫化氢放出,用醋酸酸化至中性,抽滤,滤出固体用 95% 乙醇重结晶,得 2.25 g 白色结晶 MBI,熔点 300 - 302℃,产率 75%。元素分析($C_7H_6N_2S$): Found(%) C, 55.82; H, 4.68; N, 18.98; S, 21.41。Calcd. (%) C, 55.97; H, 4.03; N, 18.65; S, 21.35。

1.2.2 ABMI 与 BBMI 的合成

参照文献[9]方法合成 AABI 与 BBM。在烧瓶中加入 50 mL 丙酮、3.0 g (0.02 mol) 2-巯基苯并咪唑和 4.2 g (0.04 mol) 无水 Na_2CO_3 , 搅拌下滴加 1.15 mL (0.02 mol) 烯丙基溴, 60min 滴完, 滴完后加热至回流状态反应 2h, 冷却至室温过滤, 旋转蒸发掉丙酮, 抽滤, 水洗, 石油醚/乙酸乙酯混合液重结晶, 干燥得 3.04 g 白色粉末状 ABMI, 产率 80%, 熔点 135 - 136℃。元素分析($C_{10}H_{10}N_2S$): Found(%) C, 63.19; H, 5.33; N, 14.69; S, 16.79。Calcd. (%) C, 63.13; H, 5.30; N, 14.72; S, 16.85。 1H NMR($CDCl_3$, 400MHz) δ : 3.991 (d, 2H, J = 6.8 Hz, -SCH₂-), 5.125 - 5.153 (m, 1H, J = 10.4 Hz, J = 8.2 Hz, -CH=), 5.313 - 5.385 (m, 1H, J = 18 Hz, J = 12 Hz, -CH=), 5.912 - 6.014 (m, H, -CH=), 7.235 - 7.263 (m, 2H, Ph), 7.562 - 7.585 (m, 2H, Ph), 6.593 (s, br., 1H, -NH-); ^{13}C NMR($CDCl_3$, 400MHz) δ : 35.832 (-CH₂-), 119.034 (CH₂=), 132.863 (-CH=), 149.507 ($\begin{array}{c} || \\ C \\ / \end{array}$), 114.154 (-CH=(Ph)), 122.779 (-CH=(Ph)), 138.529 (=C=(Ph))。

用 1-溴丁烷代替烯丙基溴, 用相似的方法合成了白色粉末 BBMI, 用石油醚/乙酸乙酯混合液重结晶, 得 3.10 g 白色粉末状 BBMI, 产率 75%, 熔点 132 - 133℃。元素分析($C_{11}H_{14}N_2S$): Found(%) C, 63.98; H, 6.87; N, 13.55; S, 15.60。Calcd. (%) C, 64.04; H, 6.84; N, 13.58; S, 15.54。 1H NMR($CDCl_3$, 400MHz) δ : 0.912 (t, 3H, J = 8.2 Hz, CH₃-), 1.342 - 1.573 (m, 4H, -CH₂-), 3.012 - 3.021 (t, 2H, J = 7.1 Hz, -SCH₂-), 7.054 - 7.254 (m, 4H, Ph), 6.137 (s, br., H, -NH-) ^{13}C NMR($CDCl_3$, 400MHz) δ : 13.586 (CH₃-), 21.805 (CH₂), 31.530 (CH₂), 31.543 (CH₂), 150.723 ($\begin{array}{c} || \\ C \\ / \end{array}$), 113.978 (-CH=(Ph)), 122.526 (-CH=(Ph)), 137.504 (=C=(Ph))。

1.3 失重法测定

试验材质为市售 Q235 钢试片, 试片规格 2mm × 25mm × 50mm, 经 360[#]、600[#]、800[#]、1000[#] 和 1200[#] 砂纸逐级打磨, 去离子水冲洗, 丙酮、无水乙醇清洗, 室温干燥称重后置于干燥器中备用。25℃ 将试片在不同缓蚀剂浓度的 1M HCl 溶液中静态悬挂浸泡 48h, 除腐蚀产物, 用蒸馏水冲洗, 丙酮、无水乙醇清洗, 干燥后称重, 根据腐蚀速率计算缓蚀率(IE)。

1.4 电化学测定

电化学研究采用 CHI440A 电化学工作站进行, 试验均为三电极体系, 工作电极为圆柱状 Q235 钢电极, 参比电极为饱和甘汞(SCE)电极, 辅助电极为石墨电极。动电位极化曲线扫描速度 0.5mV/s, 极化范围为 $E \pm 200$ mV, 根据电流密度计算缓蚀率(IE)。

1.5 表面分析

用于表面分析的 Q235 钢试样, 使用前用砂纸 200[#] - 1200[#] 逐级打磨至光亮, 去离子水清洗后, 再用无水乙醇、丙酮擦洗干净, 电吹风冷风吹干待用。

实验时将处理好的 Q235 钢试样放入装有 300mL 腐蚀介质的广口瓶中, 在 25℃ 下腐蚀 24h, 取出样片进行腐蚀形貌观测。将腐蚀后的试样用 NIKON EPIHOT 200 型金相显微镜在 200 × 下观测试样表面的腐蚀形貌。

2 结果与讨论

2.1 缓蚀性能研究

2.1.1 失重法

失重法所得缓蚀率(IE)计算为:

$$IE = \frac{W_0 - W_{corr}}{W_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中 W_0 和 W_{corr} 分别表示空白和加有缓蚀剂的酸洗液中试片的失重速率, 单位为 $mg/cm^2 \cdot h$ 。

失重实验测定结果如图 1 所示, 在研究的浓度范围内, 随着浓度增加, 两个化合物的缓蚀率增加, ABMI 的缓蚀性优于 BBMI, 这是由于 ABMI 分子中含有烯丙基基团, 更有利于分子吸附在金属表面形成保护膜。在浓度为 100mg/L 时, 缓蚀率分别达到 95.20% 和 87.32%。

2.1.2 电化学法

将 ABMI 和 BBMI 分别加入到 1M HCl 溶液中配制不同浓度的酸洗液, 测得 Q235 钢工作电极在酸洗液中的动电位极化曲线, 并获得相应电化学参数, 其缓蚀率(IE)计算为:

$$IE = \frac{I - I'}{I} \times 100\% \quad (2)$$

式中 I 和 I' 分别表示空白溶液和不同缓蚀剂浓度的酸洗液中腐蚀电流密度, 单位为 $\mu A/cm^2$, 实验结果见图 2 和表 1。

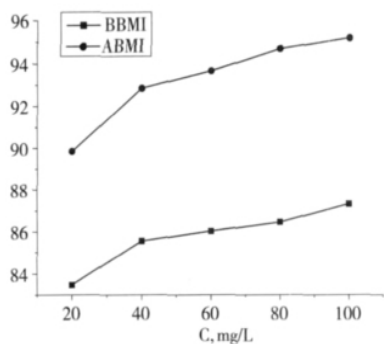


图1 25℃ 1M HCl 溶液中不同浓度 ABMI 和 BBMI 对 Q235 钢的缓蚀率关系图

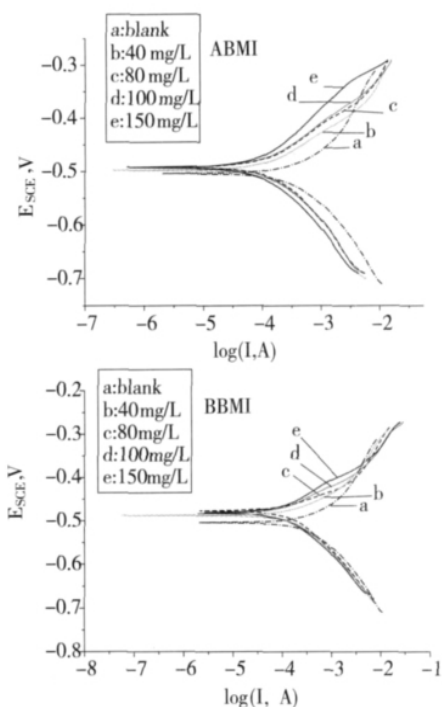


图2 25℃ 1 M HCl 溶液中不同浓度的 ABMI 和 BBMI 的极化曲线

表1 25℃ 1 M HCl 溶液中不同浓度 ABMI 和 BBMI 的电化学参数

缓蚀剂	C, mg/L	E _{SCE} , V	I _a , μA/cm ²	IE, %
ABMI	blank	-0.5032	840.00	-
	40	-0.4990	211.28	74.85
	60	-0.4922	188.97	77.50
	100	-0.4907	178.08	78.80
	150	-0.4914	138.33	83.53
BBMI	blank	-0.5032	840.00	-
	40	-0.4881	249.23	70.33
	60	-0.4770	181.03	78.45
	100	-0.4883	177.95	78.82
	150	-0.4827	146.15	82.60

由表1可知:在25℃相对于1M HCl的空白溶液,分别添加有ABMI和BBMI的酸洗液均导致腐蚀电流密度急剧减小,说明腐蚀反应被有效抑制;随ABMI和BBMI浓度增大,腐蚀电流密度逐渐减小,缓蚀率随之

升高。结合图2和表1的数据可知:添加缓蚀剂后腐蚀电位(E_{SCE})变化不大,添加ABMI使电极两极斜率改变基本一致,而添加BBMI后电极阳极斜率变化较大,阴极斜率变化较小。由此可知ABMI为混合型缓蚀剂,而BBMI为抑制阳极反应为主的混合型缓蚀剂^[10]。

2.2 缓蚀剂在 Q235 钢表面的吸附行为

分别用Langmuir、Temkin和Freundlich吸附等温式对ABMI和BBMI在Q235钢表面的吸附规律进行拟合,其中用Langmuir吸附等温式拟合的结果分别如图3所示。

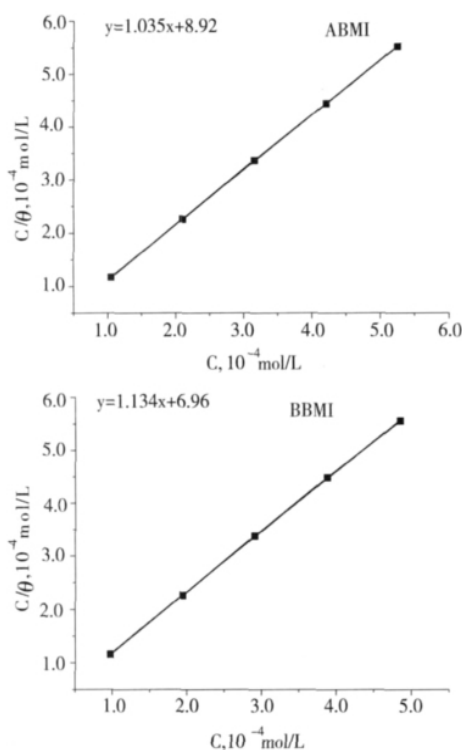


图3 C 与 C/θ 关系图 Langmuir 吸附等温式

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C$$

结合图3可知:

$$K = \frac{1}{55.5} \exp\left(-\frac{\Delta G_a^0}{RT}\right)$$

可得结果:

$$\Delta G_a^0 = -RT \ln(55.5K) = -38.76 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G_a^0 = -RT \ln(55.5K) = -39.37 \text{ kJ/mol}$$

结果表明:25℃时,ABMI和BBMI在1M HCl溶液中于Q235钢表面的吸附均符合Langmuir吸附等温式(R分别为0.99999和0.99997);ΔG_a⁰接近于-40 kJ/mol表明:两者在Q235钢表面的吸附均属于自发进行的化学吸附,ABMI的吸附自由能略小于BBMI^[11-12]。

2.3 温度对缓蚀性能的影响

将 ABMI 和 BBMI 分别加入到 1 M HCl 溶液中配制成浓度为 100 mg/L 的酸洗液, 分别测得 25 °C、35 °C 和 45 °C 时两化合物的动电位极化曲线, 获得相应电化学参数, 结果见表 2, 缓蚀率(IE)由式(2)计算得到温度对缓蚀剂的缓蚀率的影响非常复杂, 升高温度会加快腐蚀

表 2 浓度为 100 mg/L 的 ABMI 和 BBMI 在 1 M HCl 溶液中不同温度下的电化学参数

T / °C	blank		ABMI			BBMI		
	E_{SCE} / V	$I / \mu A/cm^2$	E_{SCE} / V	$I / \mu A/cm^2$	IE / %	E_{SCE} / V	$I / \mu A/cm^2$	IE / %
25	-0.5032	840.00	-0.4907	178.08	78.80	-0.4883	177.95	78.82
35	-0.4883	790.13	-0.4803	241.92	69.38	-0.4842	311.41	60.59
45	-0.4952	2042.31	-0.4827	821.54	59.77	-0.4803	932.13	54.36

2.4 表面分析

25 °C 下, Q235 钢试样分别在 1 M HCl、1 M HCl + 100 mg/L ABMI(BBMI) 溶液中浸泡 24h 后, 清除表面腐蚀产物, 进行腐蚀形貌观测, 观测结果如图 4 所示。

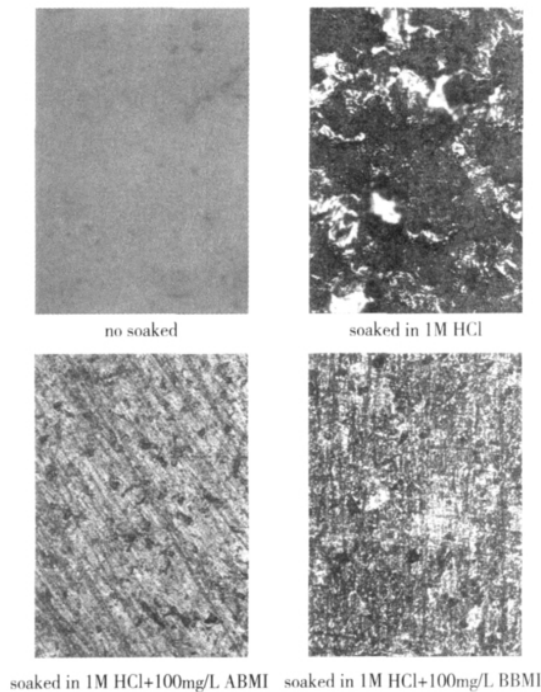


图 4 25 °C 下不同体系的腐蚀形貌图(×200)

由图 4 可知, 在空白介质中, 金属表面腐蚀严重; 但加入缓蚀剂的腐蚀液对金属腐蚀轻微, 金属表面总体上较光洁, 但 BBMI 光洁度要稍差些, 这与其缓蚀性弱相吻合^[15]。

3 结论

(1) 25 °C 在 1 M HCl 溶液中, ABMI 和 BBMI 对 Q235 钢均具有缓蚀性, 缓蚀率均随缓蚀剂浓度增加而逐渐升, 但 ABMI 的缓蚀性要优于 BBMI。当浓度 100 mg/L 时, 二者的缓蚀率分别为 95.20% 和 87.32%。

和缓蚀剂的脱附, 甚至缓蚀剂本身可能发生分解。从表 2 可以看出, 随着温度的升高, 加有 ABMI 和 BBMI 的体系腐蚀电流密度逐渐增大, 其相应的缓蚀率随之降低; 缓蚀剂浓度为 100 mg/L 在同一温度时的 ABMI 的缓蚀性总体上优于 BBMI; 当温度为 45 °C, 缓蚀剂浓度为 100 mg/L 时, 二者的缓蚀率均低于 60%^[13-14]。

(2) 25 °C 在 1 M HCl 溶液中, ABMI 和 BBMI 分别在 Q235 钢表面的吸附均符合 Langmuir 吸附等温式, 吸附自由能接近于 -40 kJ/mol, 属于自发型化学吸附。

(3) 在 HCl 溶液中, ABMI 为混合型缓蚀剂, 而 BBMI 为抑制阳极反应为主的混合型缓蚀剂。

(4) ABMI 和 BBMI 在 1 M HCl 溶液中的缓蚀率均随着温度的升高而降低。

参考文献:

- [1] Wang H L, Fan H B, Zheng J S. Corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid solution by a mercaptotriazole compound [J]. *Materials Chem. Phys.*, 2002, 77(3): 655-661.
- [2] Migah M A, Nassar I F. Corrosion inhibition of tubing steel during acidization of oil and gas wells [J]. *Electrochim. Acta*, 2008, 53(6): 2877-2882.
- [3] Migah M A, Abd-El-Raouf M, Al-Sabagh A M et al. Effectiveness of some non ionic surfactants as corrosion inhibitors for carbon steel pipelines in oil fields [J]. *Electrochim. Acta*, 2005, 50(24): 4683-4689.
- [4] Sastri V S. Corrosion inhibitors principles and applications [M]. Chichester England: John Wiley, 1998, 121-131.
- [5] Wang L, Pu J X, Luo H C. Corrosion inhibition of zinc in phosphoric acid solution by 2-mercapto-benzimidazole [J]. *Corr. Sci.*, 2003, 45(4): 677-683.
- [6] 张大全, 高立新. HCl 溶液中 2-巯基苯并咪唑和 1-苯基-5-巯基-四氮唑对铜的缓蚀作用 [J]. *华东理工大学学报*, 2007, 28(4): 439-440.
- [7] 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]. *Corr. Sci.*, 2003, 45(1): 33-58.
- [8] Wang M L, Liu B L. Synthesis of 2-mercapto-benzimidazole from the reaction of o-phenylene diamine and

- carbon disulfide in the presence of potassium hydroxide [J]. *J. Chinese Institute Chem. Engin.* 2007 38(2): 161-167.
- [9] Ramanatham V K, Kotarkonda R G, Kotha V S R, et al. Facile synthesis and antimicrobial properties of 2-(substituted-benzylsulfanyl)-1H-benzimidazole [J]. *J. Heterocyclic Chem.* 2005 42(7): 1405-1408.
- [10] Quraishi M A, Sharma H K. 4-Amino-3-butyl-5-mercapto-1,2,4-triazole: a new corrosion inhibitor for mild steel in sulphuric acid [J]. *Materials Chem. Phys.* 2003 78(1): 18-21.
- [11] Solmaz R, Kardas G, Culha M, et al. Investigation of adsorption and inhibitive effect of 2-mercaptobenzothiazoline on corrosion of mild steel in hydrochloric acid media [J]. *Electrochim. Acta* 2008 53(20): 5941-5952.
- [12] Solomon M M, Umoren S A, Udoso I I, et al. Inhibitive and adsorption behaviour of carboxymethyl cellulose on mild steel corrosion in sulphuric acid solution [J]. *Corr. Sci.* 2010 52(4): 1317-1325.
- [13] Aljourani J, Raeissi K, Golzar M A. Benzimidazole and its derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in 1M HCl solution [J]. *Corr. Sci.* 2009 51(8): 1836-1843.
- [14] 曹楚南. 腐蚀电化学原理 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
- [15] Amar H, Tounsi A, Makayssiet A, et al. Corrosion inhibition of Armco iron by 2-mercaptobenzimidazole in sodium chloride 3% media [J]. *Corr. Sci.* 2007 49(7): 2936-2945.

ABMI and BBMI Corrosion Inhibition of Q235 Steel in Hydrochloric Acid Solution

HE Xi-yang^{1,2}, HUANG Yan-jun³, LAI Chuan^{1,3}, ZENG Ni^{1,3}, WANG Yan-mei^{1,3}, XIE Bin^{1,2}

(1. Institute of Functional Materials, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China;

2. School of Chemical & Pharmaceutical Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China;

3. School of Material and Chemical Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China)

Abstract: 2-(Allylthio)-1H-benzimidazole (ABMI) and 2-(butylthio)-1H-benzimidazole (BBMI) have been synthesized. Their corrosion inhibition has been investigated towards the corrosion of Q235 steel in 1M HCl solution by weight loss and potentiodynamic polarization techniques. The results show that the inhibition efficiencies of ABMI and BBMI were up to 95.20% and 87.32% by the inhibitor concentration of 100 mg/L in 1 M HCl solution at 25°C, respectively. ABMI was a mixed-type inhibitor, but BBMI was a mixed-type inhibitor which mainly inhibits anodic reaction. Their corrosion rate decreased with increasing temperature, but the corrosion inhibition of ABMI was better than BBMI at same temperature. The adsorption of the two compounds obeyed the Langmuir's adsorption isotherm and belonged to spontaneous chemisorptions.

Key words: 2-Mercaptobenzimidazole; corrosion inhibitor; Q235 steel; Hydrochloric acid; adsorption