

盐酸溶液中有有机磷缓蚀剂 DPPM 对 Q235 钢的缓蚀性能研究

谢斌^{1,2}, 朱莎莎¹, 李玉龙¹, 邹立科^{1,2}, 谢峰³, 陈能¹

(1. 四川理工学院功能材料研究所, 四川 自贡 643000; 2. 材料腐蚀与防护四川省重点实验室, 四川 自贡 643000; 3. 内江师范学院化学化工学院, 四川 内江 641100)

摘要:合成了有机磷缓蚀剂 1,1-双(二苯膦基)甲烷(DPPM),采用电化学极化曲线法研究了 DPPM 在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液中对 Q235 钢的缓蚀作用,并考察了 DPPM 浓度、HCl 浓度、试验温度和缓蚀液放置时间对 DPPM 缓蚀性能的影响。研究表明 DPPM 为混合型缓蚀剂,在 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, DPPM 浓度为 $80 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液中,缓蚀剂 DPPM 对 Q235 钢的缓蚀率达到了 97.43%。DPPM 的缓蚀率随腐蚀体系温度升高而降低,同样随体系酸度增大而降低,但随时间的延长,其缓蚀性变化不大。

关键词: DPPM; 缓蚀性; HCl 溶液; Q235 钢

中图分类号: O614.121; O625.621

文献标志码: A

引言

金属腐蚀的问题遍及国民经济和国防建设的各个部门,据估计,全世界每年因腐蚀报废的钢铁设备大约是年产量的 1/3。金属腐蚀不仅使金属材料的损耗严重,而且因为金属构件的损害而造成的间接损失就更大^[1-2]。对于金属酸洗腐蚀,不仅给社会带来了巨大的经济损失,而且还给各行各业带来了许多不便,甚至在人们的生产和生活中存在着极大的安全隐患。实践证明,为了减少损失和消除安全隐患,人们采用的最常用、最有效、最廉价的方法之一就是酸性介质或者在体系中加入缓蚀剂来降低金属材质的腐蚀^[3-4],目前,缓蚀剂的使用具有投资小、方便、高效、经济和适应性强等众多优点,于是它们在金属清洗、金属工程设施和生产设备中被广泛的运用,其中使用较普遍的酸洗缓蚀剂为有机缓蚀剂,有机缓蚀剂存在结构易于修饰,缓蚀效率高,因此可根据需要对有机缓

蚀剂的分子进行设计和合成。

据调查,国内 90% 以上的水处理剂都是以含磷化合物为主,工业上常用的缓蚀剂主要有锌盐、铬酸盐、钼酸盐、亚硝酸盐、聚磷酸盐和有机多元膦酸盐等,但是它们在高碱、高 pH、高浓缩倍数水质条件下的缓蚀效果不是很理想,缓蚀率不高。有机磷化合物作为缓蚀剂是最近二、三十年才被应用,被用作缓蚀剂的有机磷化合物种类主要有膦盐、膦杂环化合物、亚磷酸酯、磷酸及其衍生物和膦酸及其衍生物等^[5-12],其中多元醇磷酸酯缓蚀剂是使用相对较早的一种缓蚀剂,被广泛地应用在化肥厂、炼油厂和化工厂等的油田水处理和冷却水处理中^[8-10]。由于现有缓蚀剂还存在着某些问题,所以研发具有高效、廉价和多功能的新型缓蚀剂越来越受到重视。1,1-双(二苯膦基)甲烷(DPPM)是一种常见的有机膦配体,广泛应用于金属有机化合物的合成,特别在多核簇合物的合成中非常有用^[13]。尽管有人将一些膦化合物作为缓蚀剂进行了研究,然而 DPPM 作为缓蚀剂

收稿日期:2013-02-20

基金项目:材料腐蚀与防护四川省重点实验室基金项目(2011CL03,2012CL12);四川理工学院研究生创新基金项目(y2012017);四川省应用基础研究项目(2011JY0102)

作者简介:谢斌(1965-),男,四川荣县人,教授,硕士,主要从事有机合成及缓蚀剂方面的研究,(E-mail)xiebinqh@sina.com.cn

还无人研究,为此本文用电化学方法研究了 DPPM 在 HCl 溶液中对 Q235 钢的缓蚀性能。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

四氢呋喃(THF)按标准方法经过无水处理纯化,其余所有试剂均为分析纯,使用前未进一步处理。

Carlo Erba 1106 元素分析仪(意大利 Carlo Erba 公司),X-4 数字显示显微熔点测定仪(温度计未校正北京泰克仪器有限公司),CHI440A 电化学工作站(上海辰华仪器公司)。

1.2 缓蚀剂合成

在 N_2 保护下,向配有回流冷凝管的 250 mL 三颈烧瓶中加入 1.6 g 金属钾(40 mmol),用注射器加入 100 mL THF,搅拌下用注射器加入 7 mL 的二苯基膦(40 mmol),大约 1 h 后金属钾溶解完,溶液缓慢变红。在冰水浴下,用注射器注入 1.28 mL 二氯甲烷(20 mmol)。其红色缓慢褪去并有白色沉淀生成。室温下继续搅拌 36 h,旋转蒸馏去溶剂,得白色固体。固体用 100 mL 二氯甲烷/100 mL 蒸馏水进行溶解、萃取分液,有机相用无水硫酸钠干燥,过滤旋去溶剂。在乙腈中重结晶得 6.2 g DPPM。产率为 80.6%, m. p. 121 ~ 123 °C,与文献[14]报道值相符。按 $C_{25}H_{22}P_2$ 进行元素分析,实验值(理论值):C78.41%(78.12),H5.63%(5.77)。由此可断定所合成的物质为 DPPM。

1.3 缓蚀性测定

电化学测试在 CHI440A 电化学工作站上进行,采用三电极体系,其中工作电极为环氧树脂封装、有效面积为 0.785 cm^2 的自制 Q235 钢电极,辅助电极为石墨电极,参比电极为饱和甘汞电极。动电位极化曲线扫描速度 0.5 mV/s ,极化范围为 $E \pm 250 \text{ mV}$,根据电流密度计算缓蚀率(IE%)。实验前先将工作电极经 360#、600#、800#、1000#和 1200#砂纸逐级打磨光滑,并用丙酮清洗,干燥备用。

2 结果和讨论

2.1 极化曲线

图 1 是 30 °C 下,Q235 钢在添加不同浓度的 DPPM 缓蚀剂的 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液中的极化曲线测试结果相应的电化学参数见表 1。极化曲线测试的缓蚀率计算为:

$$IE = \frac{I_{corr}^0 - I_{corr}}{I_{corr}^0} \times 100\% \quad (1)$$

其中, I_{corr}^0 和 I_{corr} 分别为未添加和添加了缓蚀剂 DPPM 的 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液中 Q235 钢电极的腐蚀电流密度, $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

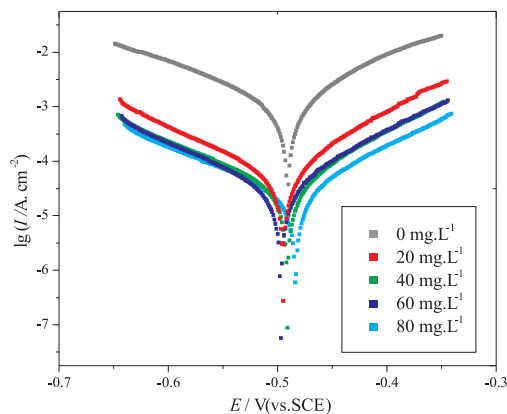


图 1 不同浓度 DPPM 下 Q235 钢的极化曲线

表 1 不同浓度 DPPM 下 Q235 钢的极化曲线电化学参数

$C /$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$E_{corr} /$ V(vs. SCE)	$I_{corr} /$ ($\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)	IE /%
0	-0.491	1557.45	
20	-0.495	81.64	94.76
40	-0.496	58.94	96.22
60	-0.497	48.27	96.90
80	-0.496	40.09	97.43

由图 1 和表 1 可知:在 30 °C, $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 空白溶液中,添加 DPPM 后将导致阴、阳极极化曲线均向低电流方向移动,同时腐蚀电流密度也逐渐减小,说明缓蚀剂 DPPM 对 Q235 钢在 HCl 溶液中的腐蚀产生了明显的抑制作用。随着缓蚀剂 DPPM 浓度的增大,缓蚀作用增强,这是由于缓蚀剂在电极表面形成的膜越来越致密,阻止了腐蚀介质 HCl 与电极的接触,从而使 DPPM 具有良好的缓蚀作用。添加缓蚀剂 DPPM 后,自腐蚀电位 E_{corr} 变化不大,阴、阳极的 Tafel 斜率变化幅度基本一致,表明 DPPM 属于混合型缓蚀剂^[6-7]。当缓蚀剂浓度达到 $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 后,浓度的变化对缓蚀效率的影响变小,缓蚀效率也逐渐趋于稳定^[15]。

2.2 缓蚀性影响因素研究

在 DPPM 浓度为 $80 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液中,腐蚀液温度为 30 °C 时,DPPM 对 Q235 钢的缓蚀效率随着缓蚀液静置时间的变化关系如图 2 所示。由图 2 可知,随着缓蚀液静置时间的延长,DPPM 的缓蚀率有所降低,但是降低幅度很小,36 h 后缓蚀效率为 97.82%,48 h 后缓蚀效率为 97.62%,60 h 的缓蚀效率仍然高达 96.59%,由此可知,将 DPPM 加入到 HCl 溶液所配制成的金属酸洗缓蚀液在 60 h 内具有较好的缓蚀性。

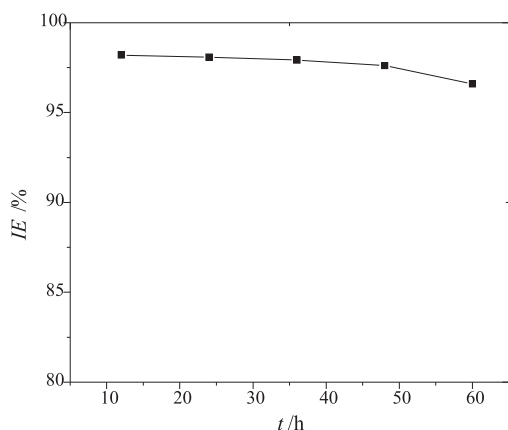


图2 DPPM对Q235钢的缓蚀率与缓蚀液静置时间关系图

在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液中, DPPM 浓度为 $80 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 缓蚀率随着腐蚀体系温度变化关系如图 3 所示, 由图 3 可知, 随着腐蚀体系温度的升高 DPPM 的缓蚀率逐渐降低, 温度由 $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 升至 $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 缓蚀效率由 97.43% 降至 94.31% , 降低的幅度不是特别大, 但当温度达到 $70 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时缓蚀效率进一步降低至 80.04% 。因此, DPPM 对 Q235 钢在 HCl 溶液中腐蚀的抑制作用随着温度的升高而逐渐减弱^[16]。当温度高于 $70 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时 DPPM 的缓蚀效率急剧降低, 由此可知, 将 DPPM 加入到 HCl 溶液所配制成的金属酸洗缓蚀液在温度低于 $70 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 下具有较好的缓蚀性。

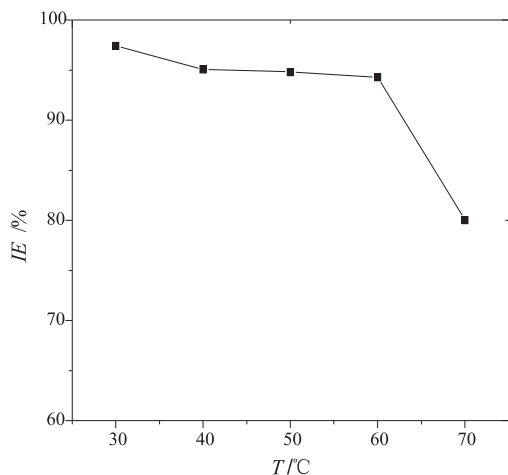


图3 DPPM对Q235钢的缓蚀率与腐蚀液的温度关系图

图 4 为 $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$, DPPM 浓度为 $80 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 缓蚀率与 HCl 浓度的关系图。由图 4 可知, 随着 HCl 浓度增加, 缓蚀剂的缓蚀效率逐渐降低。当 HCl 浓度低于 $4.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 缓蚀率随 HCl 浓度增加降低很少, 当 HCl 浓度为 $4.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的缓蚀率仍为 95.73% ; 只有当 HCl 浓度高于 $4.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 缓蚀效率随 HCl 浓度

增加才降低较快, HCl 浓度为 $5.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的缓蚀率快速降至 85.49% 。因此, 随着 HCl 浓度的增加, Q235 钢在 HCl 中的腐蚀越来越严重, DPPM 对 Q235 钢的腐蚀抑制作用随之逐渐减弱, 但在 HCl 浓度低于 $4.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, DPPM 则具有优异的缓蚀性。

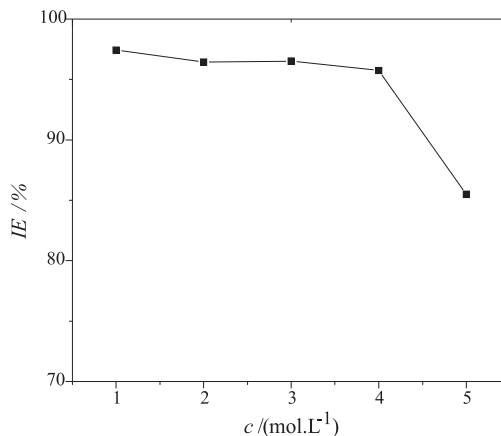


图4 DPPM对Q235钢的缓蚀率与HCl浓度关系图

3 结论

本文合成了有机磷缓蚀剂 DPPM, 用电化学方法研究了它在盐酸溶液中对 Q235 的缓蚀性, 并探索了影响缓蚀性的因素, 研究结果表明:

(1) DPPM 是一种混合型缓蚀剂, 在 $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液中, 浓度为 $80 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 DPPM 的缓蚀效率高达 97.43% 。

(2) DPPM 对缓蚀性随腐蚀体系温度升高而降低, 随酸度增大而降低, 但随时间增长其缓蚀性变化几乎没有变化。

参考文献:

- [1] 陈言光. 缓蚀剂在醋酸性介质中的吸附机理研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2007.
- [2] 谢斌, 赖川, 邹立科, 等. HCl 介质中 EDBDP 对 Q235 钢的缓蚀性能研究[J]. 化学世界, 2010, 51(9): 520-523.
- [3] 谢斌, 赖川, 邹立科, 等. O,O'-二环己基二硫代磷酸-N,N-二乙铵对 Q235 钢在硫酸溶液中的缓蚀性能研究[J]. 国腐蚀与防护学报, 2011, 31(3): 225-230.
- [4] 何锡阳, 黄炎俊, 赖川, 等. 盐酸溶液中 ABMI 和 BBMI 对 Q235 钢的缓蚀性能研究[J]. 四川理工学院学报: 自然科学版, 2011, 24(3): 326-331.
- [5] 张建平, 向学文. 有机磷复合药剂 QD-626a 阻垢缓蚀剂在炼油系统循环冷却水中的应用[J]. 工业水处理

- 理,2000,20(3):42-43.
- [6] 赵维,夏明珠,雷武.有机磷缓蚀剂分子结构与缓蚀性能的量子化学研究[J].中国腐蚀与防护学报,2002,22(4):217-220.
- [7] 张贵才,马涛,葛际江,等.聚氧乙烯烷基苯酚醚磷酸酯用作缓蚀剂的研究[J].石油学报,2005,21(2):46-50.
- [8] 李京,李可,赵仕林.多元磷酸酯酸洗缓蚀剂的合成与应用[J].天然气工业,2004,24(11):79-81.
- [9] 傅承碧.混合二元酸制备多元磷酸缓蚀阻垢剂研究[J].工业水处理,2002,22(6):44-46.
- [10] 高新蕾.磷酸类化合物的金属缓蚀性能的研究[J].武汉工业学院学报,2004,23(2):54-55.
- [11] 徐丽英,汪祖模.羧酸磷酸化淀粉的合成及其缓蚀阻垢性能测定[J].腐蚀科学与防护技术,1990,2(4):20-24.
- [12] 李文戈.肌醇六磷酸酯的特征及其在金属防腐蚀中的应用[J].现代化工,2001,21(9):58-60.
- [13] Humphrey M G, Lee J, Hockless D C, et al. Mixed-metal cluster chemistry. Site-selective reactions of tungsten-iridium cluster $\text{CpWIr}_3(\text{CO})_{11}$ with PPh_3 and bidentate phosphines: x-ray crystal structures of $\text{CpWIr}_3((-\text{dppe}))((-\text{CO})_3(\text{CO})_6)$, $\text{CpWIr}_3((-\text{dppm}))((-\text{CO})_3(\text{CO})_6)$, and $\text{CpWIr}_3((-\text{dppa}))((-\text{CO})_3(\text{CO})_6)$ [J]. *Organometallics*, 1993, 12(9):3468-3473.
- [14] Hewertson W, Watson H R. The preparation of di- and tri-tertiary phosphines [J]. *chem. soc.*, 1962, 46: 1490-1494.
- [15] Shukla S K, Quraishi M A. The effects of pharmaceutically active compound doxycycline on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution [J]. *Corr. Sci.*, 2010, 52(2):314-321.
- [16] 曹楚南. 腐蚀电化学原理 [M]. 3 版. 北京: 化学工业出版社, 2008.

Study on Inhibition of Organophosphorus Inhibitor DPPM for Q235 Steel in Hydrochloric Acid Solution

XIE Bin^{1,2}, ZHU Sha-sha¹, LI Yu-long¹, ZOU Li-ke¹, XIE Feng³, CHEN Neng¹

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

2. Material Corrosion and Protection Key Laboratory of Sichuan Province, Zigong 643000, China;

3. School of Chemistry and Chemical Engineering, Neijiang Normal University, Neijiang 641100, China)

Abstract: The organophosphorus inhibitor of compound, bis(diphenylphosphino)methane (DPPM), is synthesized, and its inhibition performance is studied by potentiodynamic polarization for Q235 steel in HCl solution. In addition, the influence factors of corrosion inhibition, which include the DPPM concentration, HCl concentration, system temperature, and immersion time of the inhibitor solution have been performed. The studies show that the DPPM is a mixed-type inhibitor and its inhibition efficiency for Q235 steel is up to 97.43% in $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl solution with $80 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ inhibitor DPPM at 30°C . The inhibition efficiency for Q235 steel decreases with the increasing of temperature, and decreases with the increasing of HCl concentration as well, but the inhibition efficiency has a little change with the increasing of immersion time.

Key words: DPPM; corrosion inhibition; HCl solution; Q235 steel