

文章编号: 1674-8085(2015)04-00017-04

硫氰酸钾/硫脲复合物对 45 碳钢的缓蚀性能评价

*王永垒, 李海云, 陆露露, 彭志翔

(黄山学院化学化工学院, 安徽, 黄山 245041)

摘 要: 本研究借助静态腐蚀失重法确定了硫氰酸钾/硫脲缓蚀剂的最佳配方, 并分别研究了该配方在 5%硫酸、5%硝酸及 5%盐酸中对 45 碳钢的缓蚀性能。结果表明: 在 5%硫酸溶液中, 使用硫氰酸钾: 硫脲为 7:3 的质量比配方, 缓蚀剂为 0.2%时对 45 碳钢的缓蚀达到最大, 缓蚀率为 82.3%; 在 5%硝酸溶液中, 使用硫氰酸钾: 硫脲为 4:6 的质量比配方, 缓蚀剂的加入量为 0.1%时对 45 碳钢的缓蚀率可达到 99%以上; 在 5%盐酸中, 只需加入 0.2%的复合缓蚀剂(硫氰酸钾: 硫脲 = 4:6), 对 45 碳钢的缓蚀率可以达到 76%。Tafel 极化曲线表明硫氰酸钾/硫脲复合物的加入可以明显地降低 45 碳钢在 3 种酸溶液中的腐蚀电流。

关键词: 硫氰酸钾; 硫脲; 失重法; 复合物; 45 碳钢

中图分类号: TG 174.4

文献标识码: A

DOI:10.3969/j.issn.1674-8085.2015.04.004

CORROSION INHIBITION PERFORMANCE OF THE POTASSIUM THIOCYANATE/THIOUREA COMPLEX ON THE 45 CARBON STEEL

*WANG Yong-lei, LI Hai-yun, LU Lu-lu, PENG Zhi-xiang

(School of Chemistry & Chemical Engineering, Huangshan University, Huangshan, Anhui 245041, China)

Abstract: The best formula and corrosion inhibition performances of the potassium thiocyanate/ thiourea complex inhibitor on the 45 carbon steel in different acid solutions (5% H_2SO_4 , 5% HNO_3 , 5% HCl) were studied by static weight loss method. The results showed that the corrosion inhibition efficiency of 45 carbon steel in 5% H_2SO_4 was 82.3% with 0.2% adding amount of complex inhibitor (weight ratio of potassium thiocyanate to thiourea, 7:3), and it was above 99% and 76% in 5% HNO_3 and HCl with 0.1% and 0.2% adding amount of complex inhibitor (weight ratio of potassium thiocyanate to thiourea, 4:6), respectively. Tafel polarization curve results showed that the addition of the potassium thiocyanate/thiourea complex can significantly reduce corrosion current.

Key words: potassium thiocyanate; thiourea; weight loss method; complex; 45 carbon steel

在炼油^[1]、油气田的酸化过程及化工设备的酸性清洗过程中^[2-3], 金属腐蚀往往很难避免, 常用的方法就是向酸洗液中添加高效的酸洗缓蚀剂。当前, 可以添加在酸洗液中的高效缓蚀剂品种很多^[4-6], 但从固体主要成分来看, 硫氰酸钾和硫脲是其中主要的两类成分^[7-8]。本研究利用静态失重法首先确定了硫氰酸钾/硫脲复合物缓蚀剂的最佳

缓蚀配方, 并评价了该配方分别在 5%硫酸、5%硝酸及 5%盐酸溶液中对 45 碳钢的缓蚀性能, 从而为其工业应用提供参考。

1 实验部分

1.1 实验材料

收稿日期: 2015-04-06; 修改日期: 2015-06-08

基金项目: 国家级大学生创新创业训练计划项目(201410375004); 黄山学院校级科研项目(2014xkj012)

作者简介: *王永垒(1983-), 男, 河南南阳人, 讲师, 博士, 主要从事精细有机化工助剂的开发研究(E-mail:wylei@hsu.edu.cn);

李海云(1981-), 女, 河南开封人, 助教, 硕士, 主要从事生物质功能材料开发工作(E-mail:lhy@hsu.edu.cn);

陆露露(1992-), 女, 安徽淮北人, 黄山学院化学化工学院 2012 级应用化学专业本科生(E-mail:1320764679@qq.com);

彭志翔(1988-), 男, 安徽安庆人, 黄山学院化学化工学院 2012 级应用化学专业本科生(E-mail:353672982@qq.com)。

硫氰酸钾、硫脲、盐酸、硫酸、硝酸均为分析纯, 45 碳钢腐蚀挂片(28 cm², 扬州市祥玮机械有限公司)。

1.2 缓蚀性能评价

在 40 ℃ 下, 将 45 碳钢挂片放入含不同浓度缓蚀剂的腐蚀溶液中浸泡一段时间(依据 45 碳钢在 3 种酸液中的腐蚀速率差异, 确定浸泡腐蚀时间为: 5% 盐酸, 2 h; 5% 硫酸, 2 h; 5% 硝酸, 0.5 h), 每组 3 个平行样; 腐蚀时间到了以后, 取出试样, 依次用蒸馏水、酒精和丙酮清洗, 冷干后称重。按公式 $v = \frac{\Delta w}{S \cdot t}$ 计算 45 碳钢挂片的腐蚀速率。

式中: v 表示腐蚀速率, g·m⁻²·h⁻¹;

Δw 表示腐蚀失重实验前后试样的质量差, g;

S 表示试样的表观面积, m²;

t 表示浸泡试验时间, h;

缓蚀剂对 45 碳钢材质在不同腐蚀介质中的缓蚀率计算如下:

$$\eta = \frac{v_0 - v_1}{v_0} \times 100\%$$

式中: η 表示缓蚀剂的缓蚀率, %;

v_1 , v_0 分别表示 45 碳钢腐蚀挂片在添加缓蚀剂及空白溶液下的腐蚀速率, g/(m²·h)。

2 结果与讨论

2.1 硫氰酸钾与硫脲最佳配方的确定

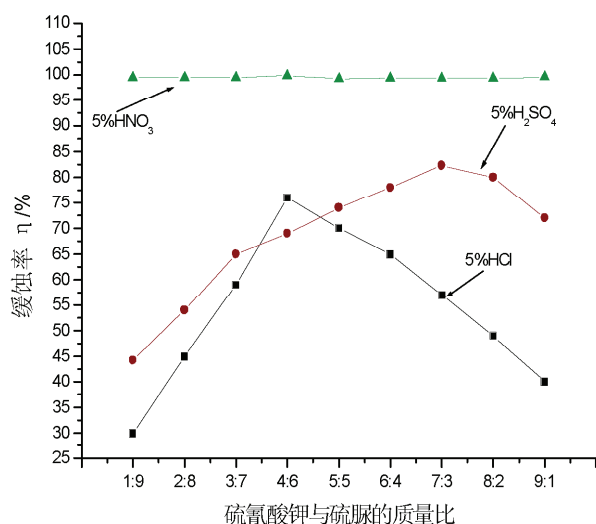


图 1 硫氰酸钾与硫脲的质量比对 45 碳钢在三种酸洗液中的缓蚀性能

Fig.1 Corrosion inhibition performance of the quality ratio of potassium thiocyanate to thiourea on the 45 carbon steel in three pickling solution

图 1 是固定硫氰酸钾与硫脲总添加量为 0.2% 时, 不同的硫氰酸钾与硫脲质量比在 5% 硫酸、5% 硝酸及 5% 盐酸中对 45 碳钢的缓蚀性能。可以看出, 硫氰酸钾/硫脲复合物对 45 碳钢的缓蚀性能, 在硝酸溶液中要显著强于其在盐酸及硫酸溶液。在 5% 硫酸及 5% 盐酸溶液中, 随着硫氰酸钾与硫脲质量比的增加, 其对 45 碳钢的缓蚀性能表现出由增加到减少的变化, 在 5% 硫酸溶液来说, 当硫氰酸钾与硫脲的质量比为 7:3 时, 其对 45 碳钢的缓蚀性能最好, 缓蚀率达到了 82.3%; 在 5% 盐酸溶液中, 当硫氰酸钾与硫脲的质量比为 4:6 时, 45 碳钢的缓蚀率为 76%。在 5% 硝酸溶液中, 无论硫氰酸钾与硫脲的质量比如何变化, 产品的缓蚀率均在 98% 以上, 这也说明硫脲和硫氰酸钾均对于硝酸溶液的缓蚀能力优良。综合来讲, 对于 5% 硫酸溶液来说, 硫氰酸钾与硫脲适宜的质量比为 7:3, 对于 5% 盐酸和 5% 硝酸溶液来说, 硫氰酸钾与硫脲最佳的质量比为 4:6。

2.2 5% 硫酸中硫氰酸钾/硫脲的加入量对 45 碳钢的缓蚀性能

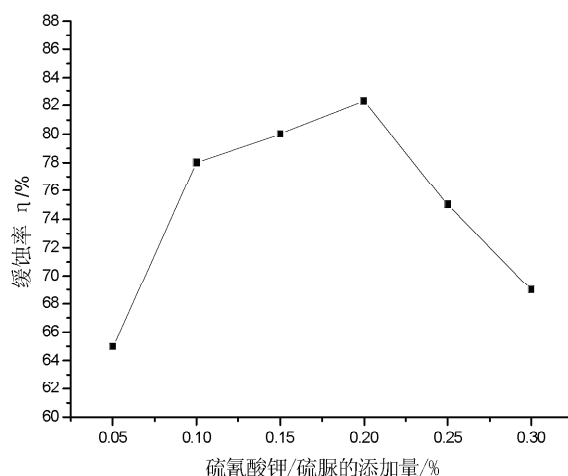


图 2 5% 硫酸溶液中硫氰酸钾/硫脲的量对 45 碳钢的缓蚀性能

Fig.2 Corrosion inhibition performance of the amount of potassium thiocyanate and thiourea on the 45 carbon steel in 5% H₂SO₄ solution

从图 2 能够看出, 使用质量比为 7:3 的硫氰酸钾与硫脲复合物, 随着复合物添加量的增加, 其对 45 碳钢的缓蚀率出现先增加后下降的趋势。当硫氰酸钾/硫脲复合物的添加量为 0.2% 时, 其对 45 碳钢在 5% 硫酸溶液中的缓蚀率达到最大, 为 82.3%, 此

后随着该复合物添加量的增加,其对 45 碳钢的缓蚀作用出现下降趋势,可能的原因^[9]是当复合缓蚀剂添加量不足的时候,在 45 碳钢挂片的表面无法形成完整的缓蚀膜,缓蚀率较低,随着复合缓蚀剂添加量的增加,其对 45 碳钢的缓蚀率明显增加。但是,过多的缓蚀剂分子会在 45 碳钢的表面形成多层吸附,进而导致缓蚀膜层发生部分脱附,对 45 碳钢的缓蚀率下降。因此,在 5%硫酸溶液中,最佳的硫氰酸钾/硫脲复合缓蚀剂的添加量为 0.2%。

2.3 5%硝酸中硫氰酸钾/硫脲的加入量对 45 碳钢的缓蚀性能

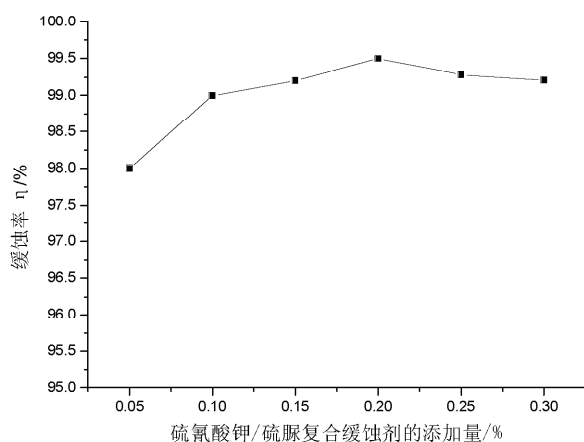


图 3 5%硝酸溶液中硫氰酸钾/硫脲的量对 45 碳钢的缓蚀性能

Fig.3 Corrosion inhibition performance of the amount of potassium thiocyanate and thiourea on the 45 carbon steel in 5% HNO₃ solution

从图 3 可以看出,当选用硫氰酸钾与硫脲的质量比为 4:6 时,随着该复合物量的增加,其对 45 碳钢在 5%硝酸溶液中的缓蚀率均表现出优良的性能。这可能是由于该复合物成分硫脲和硫氰酸钾都是性能优良的硝酸缓蚀剂的缘故,两种组分抑制硝酸对 45 碳钢的腐蚀均性能优良。综合考虑缓蚀剂成本和后期缓蚀率的较小差别,在 5%硝酸溶液中,适宜的硫氰酸钾/硫脲复合缓蚀剂的添加量为 0.1%~0.2%。

2.4 5%盐酸中硫氰酸钾/硫脲的加入量对 45 碳钢的缓蚀性能

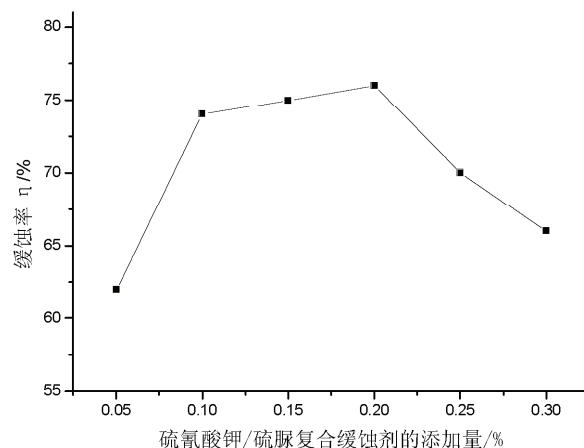


图 4 5%盐酸溶液中硫氰酸钾/硫脲的量对 45 碳钢的缓蚀性能

Fig.4 Corrosion inhibition performance of the amount of potassium thiocyanate and thiourea on the 45 carbon steel in 5% HCl solution

从图 4 可以看出,使用硫氰酸钾与硫脲优化质量比为 7:3 时,随着该复合物添加量的增加,其对 45 碳钢在 5%盐酸溶液中的缓蚀性能出现先增加而后下降的变化趋势。当硫氰酸钾/硫脲复合物的添加量为 0.1%时,其对 45 碳钢挂片在 5%盐酸中的缓蚀率达到了 74%,继续增加硫氰酸钾/硫脲复合物的添加量,其对 45 碳钢在 5%盐酸中的缓蚀率增加不明显。当添加量大于 0.2%时,对 45 碳钢的缓蚀率还出现了一定程度的下降。可能的原因^[9]是当该复合物不足的时候,其在 45 碳钢的表面无法形成完整的缓蚀膜,导致腐蚀速度较快,随着复合缓蚀剂量的增加,45 碳钢表面逐渐形成完整的缓蚀膜层,缓蚀率达到最大。但是,过量的缓蚀剂分子会在碳钢挂片的表面形成多层吸附,一定程度上会降低 45 碳钢挂片表面保护膜层的疏水性,此时 45 碳钢材质的缓蚀率又出现一定程度的下降。因此,最佳的硫氰酸钾/硫脲复合缓蚀剂的添加量为 0.2%。

2.5 极化曲线

图 5 是 25℃下有无硫氰酸钾/硫脲复合缓蚀剂(硫氰酸钾与硫脲的质量比为 4:6)时 45 碳钢上述酸溶液(5%H₂SO₄、5%HNO₃、5%HCl)中的 Tafel 曲线。

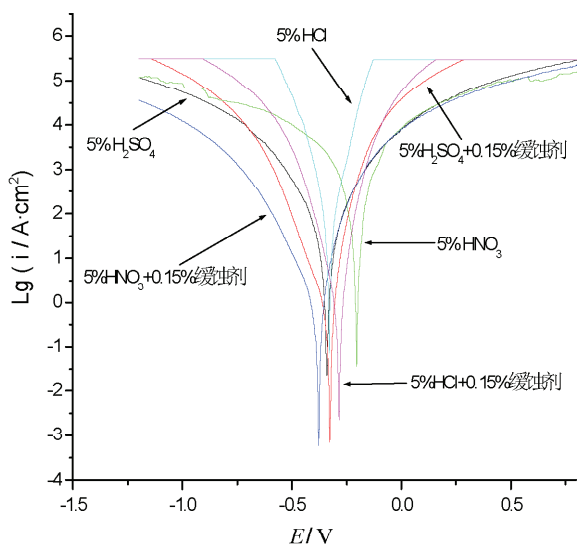


图5 45碳钢在3种酸溶液中的Tafel曲线

Fig.5 Tafel curve of 45 carbon steel in three pickling solution

从图5中可以看出,在5%硫酸空白溶液中,45碳钢的腐蚀电流为 $I_{\text{corr}} = 22.4 \text{ mA/cm}^2$,当添加0.15%的硫氰酸钾/硫脲复合缓蚀剂后,45碳钢的腐蚀电流下降为 $I_{\text{corr}} = 1.6 \text{ mA/cm}^2$,5%硫酸溶液对45碳钢的腐蚀变小;与5%硝酸空白溶液相比,加入0.15%硫氰酸钾/硫脲复合物后,45碳钢的腐蚀电流由 $I_{\text{corr}} = 141 \text{ mA/cm}^2$ 降低到了 1.2 mA/cm^2 ,对45碳钢的保护作用明显增强;在5%盐酸空白介质中,45碳钢的腐蚀电流为 $I_{\text{corr}} = 104 \text{ mA/cm}^2$,在加入0.15%硫氰酸钾/硫脲复合物后,45碳钢在5%盐酸溶液中的腐蚀电流降低为 1.3 mA/cm^2 ,腐蚀明显变慢。Tafel极化曲线结果表明添加的硫氰酸钾/硫脲复合物能够有效地在45碳钢材质表面形成保护膜,从而减缓上述酸液对45碳钢的腐蚀。

3 结论

(1) 硫氰酸钾与硫脲不同的质量比对45碳钢的缓蚀结果表明:在5%硫酸溶液中,硫氰酸钾与硫脲的最佳质量配比为7:3。在5%硝酸溶液中,硫氰酸钾与硫脲的质量比对45碳钢的缓蚀性能影响不大,适宜的质量配比为4:6。在5%盐酸溶液中,硫氰酸钾与硫脲的最佳质量配比为4:6。

(2) 在3种酸液中,硫氰酸钾/硫脲复合缓蚀剂的添加量对45碳钢的缓蚀结果表明:在5%硫酸溶液中,使用硫氰酸钾:硫脲=7:3的质量配比,最佳的添加量为0.2%,其对45碳钢的缓蚀率为82.3%;在5%硝酸溶液中,使用硫脲:硫氰酸钾=4:6的质量配比,最佳的添加量为0.1%,其对45碳钢的缓蚀率为99%;在5%盐酸溶液中,使用硫氰酸钾:硫脲=4:6的质量配比,最佳的添加量为0.2%,其对45碳钢的缓蚀率为76%。

(3) Tafel极化曲线结果表明,硫氰酸钾/硫脲复合物的加入可以显著地减少45碳钢在上述3种酸溶液中的腐蚀电流,表明该复合物在45碳钢表面能够形成有效的缓蚀层,因此,它作为45碳钢的酸洗缓蚀剂是可行的。

参考文献:

- [1] 王欲晓,庄文昌,王菊. MBBR工艺提升炼油废水生化处理能力的应用研究[J]. 井冈山大学学报:自然科学版, 2011,32(6):64-67.
- [2] 何庆龙,孟惠民,俞宏英,等. N80油套管钢 CO_2 腐蚀的研究进展[J]. 中国腐蚀与防护学报,2007,27(3):186-191.
- [3] 郭学辉,王康,胡百顺,等. 氨基酸类缓蚀剂缓蚀机理研究进展[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2013,25(1): 63-66.
- [4] 陈武,郝敬丽,王大勇,等. 酸化介质中几种氨基酸的缓蚀性能及缓蚀机理[J]. 腐蚀与防护, 2012, 33(5): 390-393.
- [5] 姜德成,刘福国,武素茹,等. 新型三唑衍生物缓蚀剂对Q235-A钢 H_2SO_4 酸洗的缓蚀作用[J]. 材料保护, 2010,43(3):24-26.
- [6] 梅平,赵琳,高秋英,等. 双环咪唑啉及其季铵盐对N80钢在饱和二氧化碳盐水溶液中的缓蚀性能研究[J]. 长江大学学报:自然科学版. 2007,4(4):52-54.
- [7] 王永垒,李海云,方红霞. 硫氰酸钾在酸洗液中对铸铁的缓蚀性能[J]. 材料保护,2014,47(6):77-80.
- [8] 李广超,路长青,杨文忠,等. 硫脲及其衍生物的缓蚀行为研究进展[J]. 腐蚀科学与防护技术,2001,13(3): 169-172.
- [9] 张大全,高立新,周国定. 国内外缓蚀剂研究开发与展望[J]. 腐蚀与防护,2009,30(9):604-610.