

2005-08-28

Adsorption of Polyaspartic Acid from Sulphur Acid Solution on Carbon Steel and Its Corrosion Inhibition

Rong-jing CUI

Ning GU

Chun-mei LI

Recommended Citation

Rong-jing CUI, Ning GU, Chun-mei LI. Adsorption of Polyaspartic Acid from Sulphur Acid Solution on Carbon Steel and Its Corrosion Inhibition[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2005 , 11(3): 294-297.

DOI: 10.61558/2993-074X.1656

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol11/iss3/10>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

硫酸溶液中聚天冬氨酸对碳钢的吸附缓蚀性能

崔荣静, 谷 宁*, 李春梅

(河北师范大学化学学院, 河北 石家庄 050016)

摘要: 应用电化学极化曲线和交流阻抗研究聚天冬氨酸 (PASp) 对碳钢的缓蚀性能, 讨论了 PASp 浓度和温度对缓蚀效果的影响。结果表明: PASp 是一种以抑制阳极为主的缓蚀剂。在实验温度范围内, PASp 在 0.5 mol/L 硫酸溶液中对碳钢的缓蚀效率随着温度升高而降低, 并以 10 ℃ 时的缓蚀效果最好。在给定温度下, 缓蚀率均随 PASp 浓度的增加而迅速增加, 但当 PASp 质量浓度达到 2.5 g/L 时, 缓蚀率的增加趋于平缓。10 ℃ 下, 缓蚀率的最高值可达 80.33% (PASp 6.0 g/L), PASp 在碳钢表面的吸附基本服从 Freundlich 吸附等温式, PASp 的加入增大了碳钢的腐蚀反应表观活化能。

关键词: 碳钢; 聚天冬氨酸; 绿色缓蚀剂; 电化学交流阻抗; 吸附等温线

中图分类号: TG174.4

文献标识码: A

硫酸是化学清洗常用的酸洗剂, 但它腐蚀大型设备系统中的碳钢和不锈钢。目前, 缓蚀剂研究方向是高效、无毒。聚天冬氨酸 (Polyaspartic acid, 简称 PASp) 是最近新研制的一种生物高分子, 具有优异的阻垢分散性能和良好的可生物降解性, 是公认的绿色聚合物和水处理剂的更新换代产品^[1,2]。国内外已对聚天冬氨酸的合成、结构、性能等方面作了大量的研究工作^[3~5], 但是在酸性环境中, 聚天冬氨酸作为金属缓蚀剂的机理研究国内外还极少报道。

本文应用电化学极化曲线和交流阻抗法, 研究不同环境温度下 PASp 在 0.5 mol/L 硫酸溶液中对碳钢的缓蚀性能及其缓蚀机理。

1 实验部分

极化曲线测试: 应用 CH1660B 型电化学工作站, 极化范围 $E_{\text{corr}} \pm 300$ mV, 扫描速率为 $v = 0.2$ mV/s, 实验温度为 20 ℃。交流阻抗测试系统为 EG&G M 273 恒电势仪/恒电流仪和 M 5208 锁相放大器, 由 PRAC M388 软件控制, 频率范围: 0.05 Hz ~ 100 kHz, 正弦波信号幅度为 5 mV, 测试结果经 EQU MCRT 阻抗数据分析软件拟合。常规三电极体系, 大片铂电极和饱和甘汞电极 (SCE) 分别作

辅助电极和参比电极, 45# 碳钢为工作电极。每次实验前, 先将工作电极依次用 1# ~ 6# 金相砂纸逐级打磨至光亮, 经去离子水、无水乙醇和丙酮依次清洗, 冷风吹干, 置于电解液中浸泡 1.5 h, 而后测试。

聚天冬氨酸 (平均分子量 3100) 参照文献 [5, 6] 方法合成, 其它试剂均为分析纯。

2 结果与讨论

2.1 PASp 浓度对缓蚀率的影响

图 1 为碳钢电极在含不同浓度 PASp 的 0.5 mol/L 硫酸中的极化曲线。如图可见, 对含有 PASp 的硫酸溶液, 碳钢的自腐蚀电位正移, 其阳极电流明显减小, 显然 PASp 是一种以抑制阳极为主的缓蚀剂。据图, 还可将各曲线阳极支的强极化区分为 3 段, 第 1 段是缓蚀区对应于吸附的 PASp 充分地抑制了碳钢的阳极溶解, 该线段的塔菲尔斜率与底液的相近; 第 2 段是缓蚀剂脱附造成的, 即脱附区, 对应于铁的阳极溶解、导致电流激增; 第 3 段相当于 PASp 完全脱附后碳钢的阳极溶解过程, 即失效区^[7]。图中示明随着 PASp 浓度升高, 脱附区向正电位方向移动。

2.2 PASp 温度和浓度对 Nyquist 图谱的影响

图 2 为在指定的温度 (10 ℃) 下, 依次改变溶

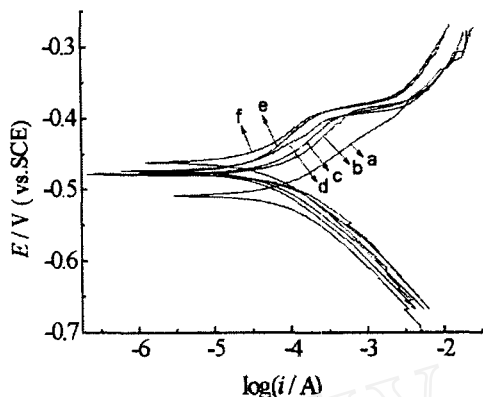


图 1 碳钢电极在含不同浓度 PASP 的 0.5 mol/L 硫酸溶液中的极化曲线

Fig 1 Polarization curves of the carbon steel in 0.5 mol/L H₂SO₄ with different concentrations of PASP/g · L⁻¹: a) 0.0 g/L, b) 0.1 g/L, c) 1.0 g/L, d) 2.5 g/L, e) 5.0 g/L, f) 10 g/L

液 PASP 浓度而测定的 EIS 谱. 由图可知, 这是一组具有半圆特征的容抗弧. 并且随着 PASP 浓度的增大, 半圆增大, 即电荷转移电阻 R_t 增加. 实验表明, 在 20 或 30 下测得的 EIS 谱图也和 10 时的相近, 但对同一 PASP 浓度的体系, 则随介质温度的升高, Nyquist 图谱缩小, 电荷转移电阻 R_t 减小. 可据 EIS 谱图和下列公式^[8]计算各不同温度下的 R_t 、及 $\ln R_t$ 值.

$$\eta = (1 - R_{t0} / R_t) \times 100\% \quad (1)$$

此处 η 表示缓蚀效率, %; R_{t0} 即空白溶液的电荷转移电阻; R_t 是加入缓蚀剂后的电荷转移电阻. 相关结果如表 1 所列.

图 3 给出不同温度下 PASP 对碳钢缓蚀效率随其浓度变化的关系. 如图, 各关系曲线的变化形状均大致相同, 但在同一温度下, 其缓蚀效率随着 PASP 浓度的增大而明显增加, 但当 PASP 的浓度大体增至 2.5 g/L 时, η 的变化趋于平缓, 并逐渐达到最高值 (见图). 又据图中各曲线先陡而后缓的变化趋势, 似可说明, 当溶液中 PASP 浓度大于 2.5 g/L 时, 其于碳钢表面的吸附基本已达饱和, 实验同时表明, PASP 在碳钢表面的吸附是一个放热过程, 温度升高对吸附不利, 故缓蚀率也随之下降.

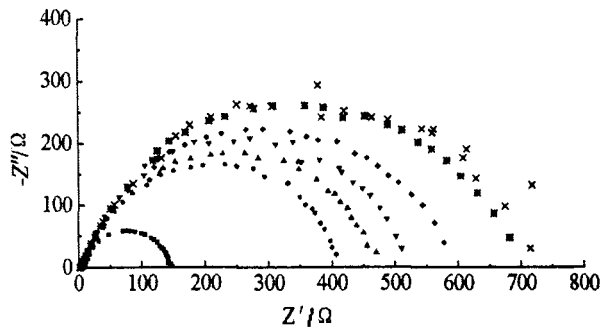


图 2 10 时碳钢在含不同浓度的 PASP 的 0.5 mol/L H₂SO₄ 中的 Nyquist 图谱

Fig 2 Nyquist plots of the carbon steel in 0.5 mol/L H₂SO₄ with different PASP concentrations at 10 concentration of PASP/g · L⁻¹: () 0.0 g/L, () 0.1 g/L, () 1.0 g/L, (▼) 2.5 g/L, () 5.0 g/L, (×) 6.0 g/L, (* 8.0 g/L

表 1 不同温度下碳钢于不同浓度 PASP 的 0.5 mol/L 硫酸溶液中的 R_t 、 $\ln R_t$

Tab 1 The R_t , and $\ln R_t$ of carbon steel in 0.5 mol/L H₂SO₄ with different PASP concentrations at the different temperatures

t/	(PASP) /g · L ⁻¹	R_t /	/%	$\ln(R_t /)$
10	0.0	151.24	—	5.02
	0.1	284.09	46.76	5.65
	1.0	441.80	65.77	6.09
	2.5	553.39	72.67	6.32
	5.0	633.36	76.12	6.45
	6.0	768.98	80.33	6.65
	8.0	746.93	79.75	6.62
	10.0	703.11	78.49	6.56
20	0.0	118.25	-	4.77
	0.1	211.32	43.89	5.35
	1.0	290.49	59.29	5.67
	2.5	305.60	61.30	5.72
	3.0	332.42	64.42	5.80
	4.0	356.20	66.80	5.87
	5.0	399.83	70.42	5.99
	6.0	388.50	69.56	5.96
30	0.0	76.196	-	4.33
	0.1	84.192	9.50	4.43
	1.0	113.84	33.07	4.73
	2.5	136.63	44.23	4.91
	5.0	167.23	54.53	5.11
	8.0	145.81	47.74	4.95

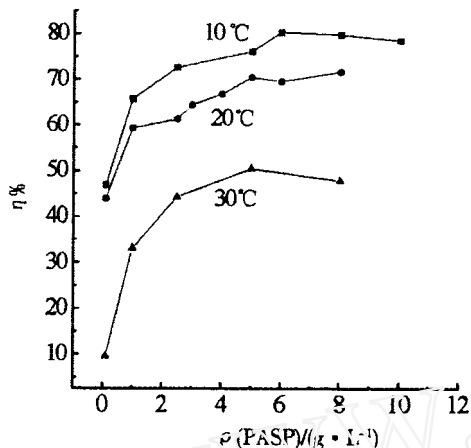


图 3 不同温度下碳钢在硫酸溶液中的缓蚀率随 PASP 浓度变化关系

Fig 3 Variation of the corrosion-inhibition rate with concentration of PASP for the carbon steel in 0.5 mol/L H₂SO₄ at different temperature

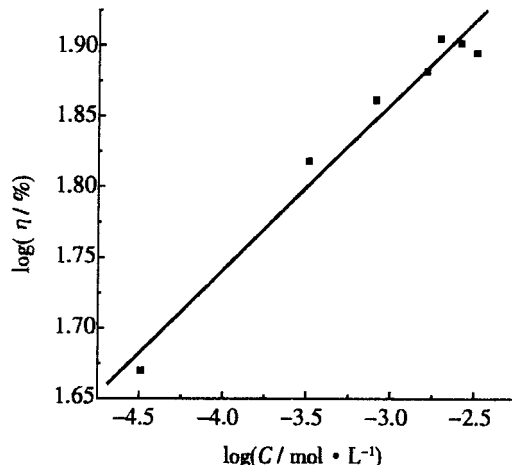


图 4 10 时碳钢在不同浓度的 PASP 硫酸溶液中的 Freundlich 吸附等温线

Fig 4 Freundlich's adsorption isotherm of the carbon steel in 0.5 mol/L H₂SO₄ with different PASP concentrations at 10

2.3 PASP在碳钢表面的吸附机理研究

缓蚀剂在碳钢的表面吸附作用机理可以由吸附等温式描述. 对此, 本文分别选用 Frumkin、Langmuir 和 Freundlich 3 种等温方程式拟合 PASP 吸附等温线, 结果表明, Freundlich 等温式与实验数据符合较好.

如以实验测得的缓蚀率 η 替代表面吸附覆盖度^[9], 则据 Freundlich 等温式, 与吸附平衡常数 K 和缓蚀剂浓度 C (单位 mol/L) 关系可表示如下

$$\lg \eta = \lg K + n \lg C \quad (2)$$

$0 < n < 1$, 以 10 时的实验数据 $\lg \eta$ 对 $\lg C$ 作图, 得图 4, 有

$$\lg \eta = 2.210 + 0.117 \lg C \quad (3)$$

其它温度下所得结果与此相似.

式 (2) 中 $K = \exp(-G^0/RT) / 55.5 \quad (4)$

此处 G^0 为吸附标准自由能, 据图 4, 由直线斜率求 K , 代入式 (4) 得 $G^0 = -21.43 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

2.4 PASP的加入对碳钢的腐蚀反应活化能的影响

对电荷传递控制体系, 电荷传递电阻 R_t 等效于极化电阻 R_p , 根据腐蚀速率公式:

对一定的腐蚀体系, B 为定值, 由此可得:

$$j_{\text{corr}} = B / R_p \quad (5)$$

$$\frac{j_{\text{corr1}}}{j_{\text{corr2}}} = \frac{R_{p2}}{R_{p1}} = \frac{R_{t2}}{R_{t1}} \quad (6)$$

据 Arrhenius 经验公式^[10]:

$$\ln j_{\text{corr}} = \frac{-E_a}{RT} + B \quad (7)$$

由式 (5)、(6) 和 (7) 即可推出:

$$\ln R_t = \frac{-E_a}{RT} + B \quad (8)$$

此处 E_a 为反应活化能, T 为反应温度. 以 $\ln R_t \sim 1/T$ 作图, 从直线斜率便可算得出在给定的 PASP 溶液和实验温度范围内, 碳钢腐蚀反应的表现活化能 E_a .

表 2 碳钢在不同 PASP 浓度的硫酸溶液中的表现活化能
Tab 2 Activation energies of the carbon steel in 0.5 mol/L H₂SO₄ with different PASP concentrations

(PASP) / g · L ⁻¹	0.0	2.5	5.0	8.0
E_a / kJ · mol ⁻¹	46.60	50.61	52.33	54.48

即如表 2 所见, 硫酸溶液中添加 PASP 后, E_a 显著增加. 且随 PASP 浓度越大, E_a 值越大. 这是因为 PASP 在金属表面吸附成膜后, 提高了反应的活化能垒, 使电极反应速度降低, 从而抑制了金属的腐蚀.

3 结 论

1) 在 0.5 mol/L 的硫酸体系中, PASP 是一种

以抑制阳极为主的缓蚀剂,就碳钢而言,其缓蚀效率随 PASP 浓度的增大显著增加,10 ℃ 下,当 PASP 质量浓度为 $6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,其缓蚀率达到 80.33%.

2) PASP 对碳钢的缓蚀效率随着温度的升高而降低,其中以 10 ℃ 时缓蚀效率最好.

3) 在本实验温度范围内, PASP 在硫酸溶液中对碳钢的吸附遵循 Freundlich 吸附等温式; 10 ℃ 时, $G^0 = -21.43 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; PASP 的加入增加了碳钢的腐蚀反应表观活化能,从而抑制了硫酸对碳钢的腐蚀.

参考文献 (References):

- [1] Ross R J, Low K C, Shannon J E. Polyaspartate scale inhibitors biodegradable alternatives to polyacrylates [J]. *Materials Performance*, 1997 (2): 53.
- [2] Silverman D C. Effect of pH on corrosion inhibition of steel by polyaspartic acid [J]. *Corrosion*, 1995 (11): 818.
- [3] Koskan L P, Low K C. Polyaspartic manufacture [P]. US: 5391764, 1995.
- [4] Mazo G Y, Mazo J. Production of DL-aspartic acid [P]. US: 5907057, 1999.
- [5] LOW KC, KOSKAN L P. Synthetic polyaspartic acid and its uses [J]. *Polym Mater Sci, Eng*, 1993, 69: 253.
- [6] Huo Yu-ning (霍宇凝), LIU Shan (刘珊), LU Zhu (陆柱). Researches on calcium carbonate inhibition behavior of polyaspartic acid [J]. *Technology of Water Treatment*, 2001, 27 (1): 26 ~ 28.
- [7] Wang Jia (王佳), Cao Chunan (曹楚南), Chen Jiajian (陈家坚). Anodic desorption of inhibitors- The phenomenon of anodic desorption of inhibitors [J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection* 1995, 15 (4): 300.
- [8] Cao Chunan (曹楚南). *Corrosion Electrochemistry* [M]. Beijing: Chemistry Industry Press, 1994. 140.
- [9] Gasparac R, Stupnisek-Lisac E. Corrosion protection on copper by imidazole and its derivatives [J]. *Corrosion* 1999 (11): 1 031 ~ 1 039.
- [10] Metikos-Hukovic M, Babic R. Impedance investigation of corrosion inhibition of amco iron by thiourea [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*. 1996 (26): 443 ~ 449.

Adsorption of Polyaspartic Acid from Sulphur Acid Solution on Carbon Steel and Its Corrosion Inhibition

CUI Rong-jing, GU Ning*, LI Chun-mei

(College of Chemistry, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050016, China)

Abstract: The role of Polyaspartic acid in the corrosion inhibition of 45[#] carbon steel in sulphuric acid solution has been investigated by polarization curve and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The influences of the concentration and the temperature of PASP on the corrosion inhibition efficiency were determined. The results indicated that the PASP as the corrosion inhibitor mainly inhibited the anode; within the experiment temperature, the inhibitor efficiency decreased with the raising of the temperature and PASP had a good inhibiting performance at 10 ℃, the corrosion inhibition efficiency of PASP for carbon steel increased with the increase of the concentration of PASP when its concentration was lower than $2.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ and became constant approximately when its concentration was higher than $2.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, the maximum inhibitor efficiency was 80.33% at 10 ℃; The adsorption behavior of PASP on the carbon steel surface followed a Freundlich-type isotherm; The adding of PASP increased the activation energy of the corrosion reaction of carbon steel.

Key words: Carbon steel, Polyaspartic acid, Green corrosion inhibition, Electrochemical impedance spectroscopy, Adsorption isotherm