

Inhibition Performance of Thiosemicarbazide on Carbon Steel in Hydrochloric Acid

Yuan Li¹, Lili Liu¹, Yuanying Yu¹, Kesheng Liu¹, Wenyao Fu¹, Kehua Li²

¹The 12th Oil Production Plant of Changqing Oilfield Company, Qingyang Gansu

²School of Chemistry and Environmental Engineering, Yangtze University, Jingzhou Hubei

Email: likehua01@163.com

Received: Oct. 7th, 2015; accepted: Oct. 26th, 2015; published: Oct. 29th, 2015

Copyright © 2015 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

The corrosion inhibition behavior of thiosemicarbazide for carbon steel in a hydrochloric acid solution was studied by weight loss and electrochemistry polarization method, and the absorbance of thiosemicarbazide on carbon steel was preliminary discussed. The results showed that thiosemicarbazide, as a complex inhibitor, gave nice inhibition efficiency on carbon steel in hydrochloric acid medium. The inhibition efficiency of thiosemicarbazide was up to 93.3% when the thiosemicarbazide reached 30 mg/L at room temperature. The inhibition performance of thiosemicarbazide is affected by temperature, and its absorbance behaviors can be expressed by the equation of Langmuir model.

Keywords

Thiosemicarbazide, Corrosion, Corrosion Inhibitor

氨基硫脲在盐酸中对碳钢的缓蚀性能研究

李媛¹, 刘丽丽¹, 于元英¹, 刘克胜¹, 付文耀¹, 李克华²

¹中石油长庆油田分公司第十二采油厂, 甘肃 庆阳

²长江大学化学与环境工程学院, 湖北 荆州

Email: likehua01@163.com

收稿日期：2015年10月7日；录用日期：2015年10月26日；发布日期：2015年10月29日

摘要

采用失重法和电化学极化法研究了氨基硫脲在盐酸清洗剂中对碳钢的缓蚀行为，并初步探讨其吸附性能。结果表明：氨基硫脲属于混合型缓蚀剂，在盐酸介质中缓蚀作用良好，20℃下氨基硫脲为30 mg/L时，其缓蚀效率可达93.3%。氨基硫脲的缓蚀效率受温度的影响较大，其在碳钢表面的吸附符合Langmuir吸附规律。

关键词

氨基硫脲，腐蚀，缓蚀剂

1. 引言

在化学清洗中，盐酸是应用最广泛的清洗剂，它溶垢能力强，速度快，渗氢量少，金属的清脆敏感性小，但对铁却有不同程度的腐蚀。保护金属在酸洗过程免受或缓受腐蚀的最简捷、经济和实用的方法之一，就是添加金属缓蚀剂[1]。氨基硫脲含有 N、O、S 等元素，容易吸附在金属表面，阻止金属与腐蚀介质接触，从而达到缓蚀的目的。本文以 N80 钢为例，通过研究氨基硫脲在盐酸体系下的缓蚀性能，探讨氨基硫脲对碳钢腐蚀的缓蚀机制，为酸性体系下金属防腐提供指导。

2. 试验部分

2.1. 主要仪器及试剂

主要仪器：有机合成装置、腐蚀测定装置、电子天平等。

主要试剂：氨基硫脲，盐酸，无水乙醇，丙酮等，均为分析纯。

2.2. 试验方法

2.2.1. 失重法

将钢片悬在盛有添加氨基硫脲的 0.5 mol/L 盐酸的玻璃烧杯中，烧杯在测试温度下恒温 4 h，取出后，去除腐蚀产物后水洗，丙酮脱脂并用冷风吹干，分析天平称重。按下式计算腐蚀速率和缓蚀效率：

$$v = \frac{m_0 - m_1}{st} \quad (1)$$

式中， v 为腐蚀速率($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)， t_0 为碳钢片原重(g)， m_1 为钢片腐蚀后除去腐蚀产物的重量(g)， s 为碳钢片暴露在酸洗液中的总面积(m^2)， t 为腐蚀时间(h)。

$$\eta = \frac{v_0 - v_1}{v_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中， η 为缓蚀效率， v_0 和 v_1 分别为不加和加入缓蚀剂时，钢片在酸洗液中的腐蚀速率($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)。

2.2.2. 电化学极化法

电化学实验溶液为 0.5 mol/L 的盐酸，测试仪器为辰华 CHI660C 电化学工作站，采用传统的三电极体系[2]。参比电极为饱和甘汞电极，辅助电极为铂电极，工作电极由 N80 钢加工而成，工作面积为 0.3 cm^2 ，其余部分用环氧树脂密封，测试温度为 20℃。极化曲线测试扫描范围为相对开路电位 -400~-700 mV，扫

扫描速率 5 mV/s。

3. 实验结果与讨论

3.1. 氨基硫脲加量以及温度对缓蚀效率的影响

采用失重法, 在 0.5 mol/L 的盐酸溶液中静置 4 h, 测得缓蚀剂的腐蚀速率。表 1 列出了浓度为 10~50 mg/L 的氨基硫脲在 20℃~50℃ 条件下对 N80 钢的腐蚀速率的影响情况, 其缓蚀效果如图 1 和图 2 所示。

从图 1 中的变化趋势可以看出, 温度对缓蚀效率的影响十分明显, 在 20℃~50℃ 的温度变化范围内, 当氨基硫脲的添加量恒定时, 随着实验温度的升高, 缓蚀效率越来越低。因此, 20℃ 为氨基硫脲发挥性能的最佳温度。

从图 2 中的变化趋势可以看出, 当氨基硫脲的添加量在 10 mg/L~30 mg/L 的范围内, 缓蚀效率随氨基硫脲添加量的增大而增大, 当添加量超过 30 mg/L 之后, 缓蚀效率随氨基硫脲添加量的增大而降低。查阅相关资料[3] [4]可知, 这是因为硫脲在 HCl 中易被还原成 H_2S , 加速金属的溶解, 当硫脲加量较少时, H_2S 的影响较小, 但是硫脲加量超过一定值后, H_2S 的影响超过了硫脲自身的缓蚀作用, 导致金属腐蚀速率增大。综上可知, 温度为 20℃, 添加量在 30 mg/L 时, 硫脲的缓蚀性能达到最大, 缓蚀效率为 93.3%。

Table 1. Effect of temperature and different thiosemicarbazide amount on corrosion rate

表 1. 氨基硫脲添加量及温度对腐蚀速率的影响

氨基硫脲添加量/mg·L ⁻¹	腐蚀速率/g·(m ² ·h) ⁻¹			
	20℃	30℃	40℃	50℃
对照	4.1568	4.9826	6.6501	7.6894
10	0.4476	0.6122	0.9573	1.4368
20	0.36	0.513	0.6941	1.3406
30	0.2767	0.3988	0.6513	0.9725
40	0.3945	0.5336	0.8177	1.4098
50	0.4917	0.6584	0.9906	1.5236

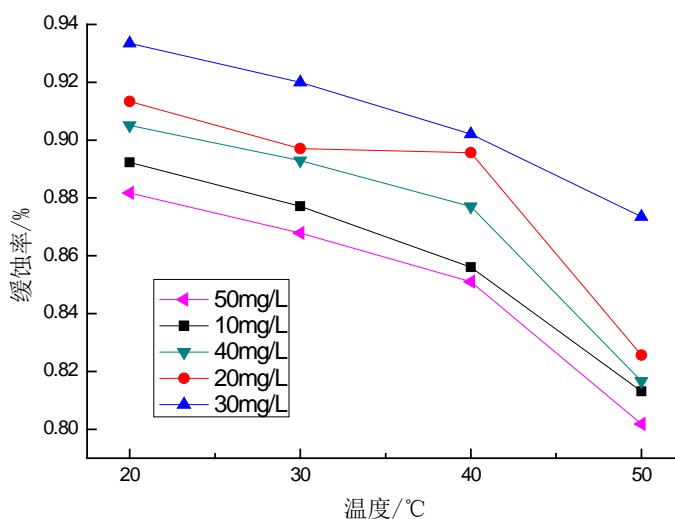


Figure 1. Effect of different temperature on inhibition efficiency of thiosemicarbazide

图 1. 不同温度对氨基硫脲缓蚀效率的影响

3.2. 氨基硫脲在盐酸中的极化曲线特征

室温下,不同氨基硫脲添加量在 0.5 mol/L 盐酸体系中对 N80 钢的极化曲线,如图 3 所示。随着氨基硫脲的添加, N80 钢的腐蚀电流密度显著减小,氨基硫脲对 N80 钢腐蚀产生明显的抑制作用,其缓蚀效率随着氨基硫脲的增加而增加。然而 N80 钢的自腐蚀电位随氨基硫脲的加入未发生明显移动,可以判断氨基硫脲属于混合型缓蚀剂[5]。氨基硫脲的缓蚀作用,可能是因为在 N80 钢的工作电极表面形成完整致密的保护膜,阻止了腐蚀介质与 N80 钢接触,起到缓蚀作用。

3.3. 氨基硫脲的吸附热力学

为了进一步氨基硫脲的缓蚀机制,现对 0.5 mol/L 盐酸溶液体系下氨基硫脲在 N80 钢表面的吸附规律进行探讨。用温度为 40 °C 氨基硫脲添加量在 10 mg/L~50 mg/L 的实验范围为例。通常认为缓蚀率 η 近似等同于表面覆盖率 θ ,将 $\eta = \theta$ 代入 Langmuir 吸附等温式,结果表明 Langmuir 吸附等温式与试验结果较符合。

根据 Langmuir 吸附等温式:

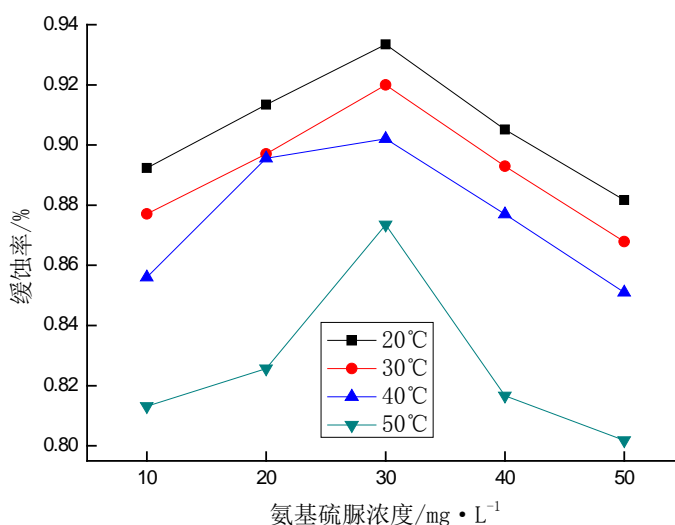


Figure 2. Effect of thiourea amount on inhibition efficiency
图 2. 氨基硫脲加量对缓蚀效率的影响

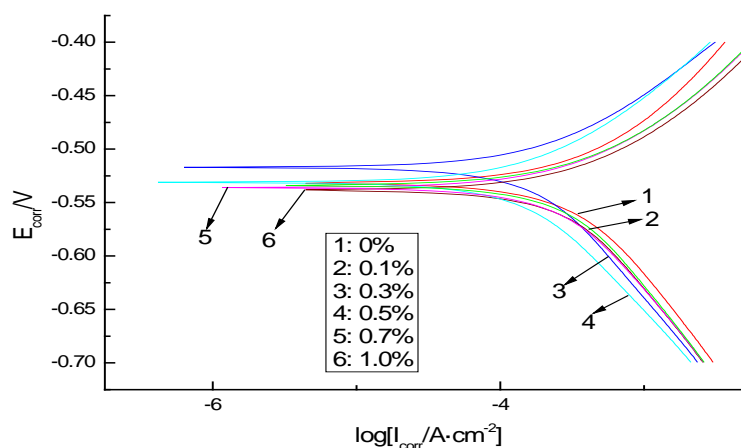


Figure 3. Adsorption isotherm of thiourea in steel N80
图 3. 氨基硫脲在 N80 钢的吸附等温曲线

$$kc = \frac{\theta}{1-\theta} \quad (3)$$

(3)式中 C 为缓蚀剂的浓度(mmol/L), θ 为缓蚀剂在金属表面的覆盖度, K 为 Langmuir 吸附平衡常数。将(3)式变形后得到式:

$$\frac{c}{\theta} = c + \frac{1}{k} \quad (4)$$

以 C/θ 为纵坐标, C 为横坐标作图得直线。从图 4 可以得出, 相关系数为 0.9983, 说明氨基硫脲在 N80 钢表面形成单分子层吸附, 从而形成保护膜, 达到缓蚀的作用[6]。

3.4. 氨基硫脲对腐蚀体系活化能的影响

依据 Arrhenius 方程, 金属腐蚀速率可表示为:

$$v_{corr} = Ae^{-E_a/(RT)} \quad (5)$$

式中: V_{corr} 为腐蚀速率(由失重法计算); R 为摩尔气体常量; T 为热力学温度, E_a 为表观活化能; A 为指前因子。以 $\ln V_{corr}$ 为纵坐标, $1/T$ 为横坐标作图, 做出在氨基硫脲加入量不同情况下的不同的图, 算得出 N80 钢在不同氨基硫脲添加量的 0.5 mol/L HCl 介质中的 E_a 值。

由表 2 可知, 氨基硫脲的添加, 增加了碳钢腐蚀反应的表观活化能, 当氨基硫脲浓度从 10 mg/L 增

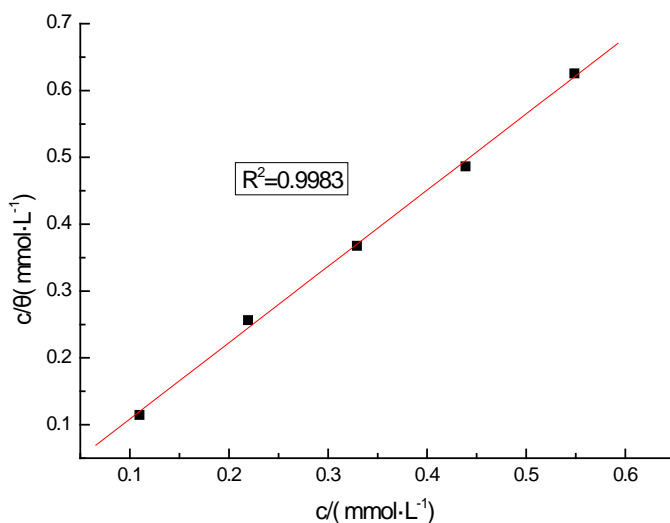


Figure 4. Adsorption isotherm of thiosemicarbazide on steel N80
图 4. 氨基硫脲在 N80 钢的吸附等温曲线

Table 2. Values of E_a for N80 steel in 0.5 mol/L HCl solution with different thiosemicarbazide amount
表 2. N80 钢在不同氨基硫脲添加量的 0.5 mol/L HCl 介质中的 E_a 值

氨基硫脲添加量	E_a (KJ/mol)
空白	19.82
10 mg/L	32.70
20 mg/L	35.19
30 mg/L	37.51
40 mg/L	36.89
50 mg/L	35.89

至 30 mg/L 时, E_a 由 32.699 kJ/mol 增加到了 37.51 kJ/mol, 这表明随着氨基硫脲的加入增加了反应的活化能, 碳钢需要克服更高的能量障碍, 从而减小了腐蚀速率, 有效地抑制了反应的进行, 而浓度从 30 mg/L 增至 50 mg/L 时, 活化能降低, 碳钢需要克服的能量障碍降低, 导致腐蚀速率增大, 缓蚀效率降低[7]。

4. 结论

1) 氨基硫脲同样可以作为一种盐酸酸洗缓蚀剂。在 0.5 mol/L 盐酸溶液体系中, 氨基硫脲的缓蚀效率随着温度的升高而降低, 随着添加量的增加而先增大后减小。在 20℃ 下氨基硫脲添加量 30 mg/L 时, 其缓蚀效率可达 93.3%。

2) 氨基硫脲是一种混合型缓蚀剂。

3) 氨基硫脲在 N80 钢上符合 Langmuir 吸附规律。

4) 在一定浓度范围内, 适量氨基硫脲的加入使得腐蚀反应的活化能有所升高, 从而减小了腐蚀速率, 有效地抑制了反应的进行, 当氨基硫脲浓度超过 30 mg/L 时, 活化能降低, 腐蚀速率增大, 不利于抑制腐蚀的发生。

参考文献 (References)

- [1] 杨昌炎, 杨光宏, 刘东, 等 (2011) 糠醛对碳钢在盐酸中的缓蚀性能研究. *林产化学与工业*, **31**, 83-86.
- [2] 曹楚南 (2008) 腐蚀电化学原理. 第三版, 化学工业出版社, 北京, 211-212.
- [3] 李广超, 路长青, 杨文忠, 等 (2001) 硫脲及其衍生物的缓蚀行为研究. *腐蚀科学与防护技术*, **13**, 169-172.
- [4] 韩倩倩 (2009) 硫脲在 0.5mol/L 硫酸溶液中对 A3 钢缓蚀作用的电化学研究. *表面技术*, **38**, 36-38.
- [5] Ashassi-Sorkhabi, H., Majidi, M.R. and Seyyedi, K. (2004) Investigation of inhibition effect of some amino acids against steel corrosion in HCl solution. *Applied Surface Science*, **225**, 176-185.
- [6] 申慷尼, 李克华, 姜红娟, 等 (2013) 新型硫脲类酸化缓蚀剂的合成与性能评价. *精细石油化工进展*, **14**, 25-28.
- [7] 李克华, 吴兰兰 (2013) 曼尼希碱缓蚀剂 XJ 合成及其对 N80 钢的缓蚀性能. *油田化学*, **30**, 434-437.