

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2024.06.005

薄荷叶多糖作为碳钢酸洗缓蚀剂的研究

田子诚, 李国楼, 周晓荣*, 王丹, 韩娟娟, 任占冬

(武汉轻工大学 化学与环境工程学院, 湖北 武汉 430023)

摘要: 以水作为提取剂, 以乙醇为沉淀剂, 从薄荷叶中提取并分离出多糖类物质(EPM), 作为碳钢酸洗缓蚀剂。在 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 水溶液中, 采用失重法测试了 $20 \sim 60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内 EPM 对碳钢的缓蚀性能。研究表明: EPM 对碳钢在 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 水溶液中的腐蚀有一定的抑制作用, 随着 EPM 浓度的增大, 缓蚀效率增大, 当浓度达到 $320 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以后, 缓蚀效率基本保持不变。当温度为 $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 、EPM 浓度为 $400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 缓蚀效率达到最高, 为 89.45%。随着酸洗温度的升高, EPM 的缓蚀效率降低。当温度为 $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 、EPM 的浓度为 $400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 缓蚀效率降低为 49.39%。通过热力学和动力学综合分析可知, EPM 的缓蚀作用归因于在碳钢表面形成单分子吸附层, 服从 Langmuir 吸附模型, 为物理吸附和化学吸附共存的放热过程, EPM 吸附层增加了碳钢在 HCl 水溶液中的腐蚀反应的表观活化能(E_a)。将 EPM 和未分离多糖的薄荷叶总提取物(EM)对碳钢的缓蚀作用进行比较研究, 发现在常温下使用时 EPM 的缓蚀性能优于 EM, 当腐蚀温度达到 $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上时, EPM 的缓蚀性能下降, 低于 EM。

关键词: 薄荷叶提取物; 多糖; 缓蚀剂; 失重法

中图分类号: TG174.42

文献标识码: A

Study on inhibition performance of extracted polysaccharides from mint leaves for pickling of carbon steel

Tian Zicheng, Li Guolou, Zhou Xiaorong*, Wang Dan, Han Juanjuan, Ren Zhandong

(School of Chemical and Environmental Engineering, Wuhan Polytechnic University,

Wuhan 430023, China)

Abstract: Polysaccharide (EPM) was extracted and separated from mint leaves using water as extractant and ethanol as precipitator, which was used as corrosion inhibitor for pickling of carbon steel. The corrosion inhibition performance of EPM on carbon steel was tested using weight loss method in $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl aqueous solution at temperature range of $20 \sim 60 \text{ }^{\circ}\text{C}$. The results showed that EPM had a certain inhibitory effect on the corrosion of carbon steel in $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl aqueous solution. With the increase of EPM concentration, the corrosion inhibition efficiency increased. The inhibition efficiency was relatively stable when the concentration of EPM reached $320 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. The maximum efficiency was 89.45% when the temperature was $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ and EPM concentration was $400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. The corrosion inhibition efficiency of EPM decreased with the increase of pickling temperature. The inhibition efficiency decreased to 49.39% when the temperature was $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ and EPM concentration was $400 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. According to the comprehensive analysis of thermodynamics and kinetics, the inhibition effect of EPM was attributed to the formation of a single molecular adsorption layer on the surface of

收稿日期: 2023-08-28

修回日期: 2023-11-23

作者简介: 田子诚(2003—), 男, 本科在读, email: 3259253209@qq.com

*通信作者: 周晓荣(1977—), 女, 博士研究生, 副教授, email: zxrwhpu@163.com

基金项目: 2023 年校立大学生科研项目; 湖北省自然科学基金项目(2020CFB777)

carbon steel, which followed the Langmuir adsorption model. It was an exothermic process with the coexistence of physical adsorption and chemical adsorption. The apparent activation energy (E_a) of the corrosion process of carbon steel with EPM in HCl aqueous solution was increased. The inhibition effect of EPM and the extract of mint leaves (EM) on carbon steel were compared. It was found that the inhibition performance of EPM was better than that of EM at room temperature. When the corrosion temperature was above 40 °C, the inhibition performance of EPM decreased and was lower than that of EM.

Keywords: extract from mint leaves; polysaccharide; corrosion inhibitor; weight loss method

在现代社会,工业化程度越来越高,金属的用量巨大,金属腐蚀问题也愈发得到关注,发展高效的防腐技术显得更为迫切。缓蚀剂技术因为用量小并且防腐效果显著而引发研究者的广泛兴趣。现有的高效缓蚀剂主要为含N、S等杂原子的有机缓蚀剂^[1-3],主要用于石油工业以及化工行业的设备防腐。对于食品、水处理等与人类生活密切相关的行业设备,需要发展绿色、环保的缓蚀剂,以避免对环境的二次污染。尤其是食品加工行业的金属材质的设备的清洗除垢处理中所用的缓蚀剂,要求使用低毒甚至是无毒的缓蚀剂。近年来,研究者们尝试从天然产物中提取缓蚀剂^[4-5],应用于设备的清洗除垢工艺,已经取得一定的进展。目前已经有将植物的叶子^[6-10]、水果皮^[11]、农作物种子及副产物^[12-16]等作为原料提取活性物质应用于金属的缓蚀上。目前,关于薄荷叶的提取物应用于金属在不同腐蚀介质中的缓蚀剂的研究报道尚少。本课题组前期研究了用乙醇水溶液做提取剂从薄荷叶中提取缓蚀剂,应用于低碳钢在HCl溶液中缓蚀上^[17],但从天然产物制备的缓蚀剂与人工合成的缓蚀剂相比,成分不单一,仅从总体缓蚀研究结果不能反映出起缓蚀作用的具体组分,限制了天然产物缓蚀剂的推广与应用。多糖是药用植物的主要水溶性成分,具有抗氧化性和抗病毒性,被认为是药用植物水提取物的主要成分^[18-19]。本文基于以上研究现状,在前期研究的基础上,致力于将薄荷叶水溶性提取物中的多糖类物质(EPM)分离出来,并研究其缓蚀性能,以期为深入研究天然植物型缓蚀剂的缓蚀规律以及为类似缓蚀剂的大规模应用提供一定的理论指导。

1 实验部分

1.1 实验试剂与材料

主要试剂:盐酸、无水乙醇、丙酮、石油醚。实验

试剂均为分析纯(购自国药集团),配制溶液均用实验室自制去离子水。

主要材料:生料带(PTFE),SiC耐水砂纸(600目、1000目、1500目),AB型绝缘胶,滤纸,Q235A低碳钢标准腐蚀试片(尺寸:40 mm×13 mm×2 mm,购买自杭州冠洁工业清洗水处理科技有限公司),薄荷叶(购买自安徽亳州七里香茶叶公司)。

1.2 实验仪器

本研究中使用的主要仪器:电子分析天平(型号:AR224CN,奥豪斯上海仪器有限公司);电热鼓风干燥箱(型号:DUG-9147A,上海精宏实验设备有限公司);真空干燥箱(型号:DZF-6020,上虞市燕光仪器设备厂);离心机(型号:80-2,常州市亿能实验仪器厂);恒温磁力搅拌仪(型号:DF-101C,巩义市予华仪器有限责任公司);数显恒温水浴锅及配套组件(型号:HH-2,江苏金坛市荣华仪器制造有限公司);减压过滤装置、研钵、玻璃干燥器等。

1.3 实验方法

1.3.1 薄荷叶多糖缓蚀剂的提取制备

参考已报道的文献^[18-20],本研究中提取薄荷叶多糖缓蚀剂(EPM)方法如下:称取10 g已干燥至恒重的薄荷叶粗粉(干燥前裁剪为0.5 cm×0.5 cm的碎片),置于150 mL烧瓶中,加入100 mL的石油醚使之浸没,使用恒温磁力搅拌装置65 °C水浴回流1 h,脱除薄荷叶中的脂类和色素。待烧瓶中的混合物冷却至接近室温后减压过滤,所得残渣在40 °C真空干燥至恒重。将脱脂脱色处理后的干燥薄荷叶再转入烧瓶中,加入100 mL蒸馏水浸没,使用恒温磁力搅拌装置恒温95 °C,搅拌2 h,进行提取。结束提取后,静置冷却至室温,抽滤,将滤液蒸发浓缩至25 mL,获得薄荷叶水提取浓缩液。取3支玻璃离心管,将薄荷叶水提取浓缩液振荡摇匀后均量分配到三支离心管中,在3500 r/min的转速条件下离心

20 min。离心结束后,将上层清液合并转移至250 mL的锥形瓶中,另外添加所得上层清液体积3倍的无水乙醇至锥形瓶中,充分摇匀后,用保鲜膜封盖静置过夜(恒温4℃),分层,下层为带絮状沉淀的悬浊液。分离出下层后,取数支离心管,将悬浊液分批转入离心管中,在3500 r/min的条件下,离心30 min。弃去上层清液,合并离心管中的沉淀物,65℃恒温干燥至恒重,研磨得到固体粉末,即为提取所得的薄荷叶多糖缓蚀剂(EPM)。本研究中制备所得EPM的质量为0.5421 g,以薄荷叶粗粉的质量进行计算,得率为5.42%。按照文献[18],采用苯酚-硫酸法测定总糖含量,结果表明总糖含量为66.52%。

1.3.2 薄荷叶总提取物缓蚀剂的制备

取5 g干薄荷叶,按照文献[17]中的方法制备薄荷叶总提取物缓蚀剂(EM)。本研究中制备所得EM的质量为1.0308 g,以干薄荷叶质量为基础计算得率为20.62%。

1.3.3 缓蚀性能测试

(1) 配制溶液

2 mol·L⁻¹ HCl溶液:准确量取83.3 mL浓盐酸(12 mol·L⁻¹),溶于去离子水,定容至500 mL。

800 mg·L⁻¹薄荷叶多糖缓蚀剂(EPM)母液:称取0.08 g干燥的EPM粉末,溶解在2 mol·L⁻¹ HCl溶液中,定容至100 mL。

(2) 碳钢试片的预处理

将碳钢试片依次用600目、1000目、1500目的砂纸打磨至表面光亮洁净,流水冲洗1 min,再依次用无水乙醇、丙酮各超声清洗3 min,自然晾干后,放置于装有硅胶干燥剂的玻璃干燥器中干燥1 h,备用。

(3) 失重法测试

恒定温度下,用EPM母液以及2 mol·L⁻¹ HCl溶液配制含一定浓度(ρ) EPM的腐蚀溶液100 mL,将已预处理并称重的两片碳钢试片悬浸在腐蚀溶液中,腐蚀面积固定为10 cm²,其余部位用绝缘胶密封。腐蚀时间固定为4 h。以2 mol·L⁻¹ HCl溶液为空白对照组进行腐蚀实验。腐蚀实验结束后,取出碳钢试片,用流水清洗碳钢表面,软毛刷进一步清除附着物后,用橡皮擦去碳钢表面的污渍,再用蒸馏水冲洗,最后用丙酮将绝缘胶去除,乙醇超声清洗后,自然晾干,放入干燥器中1 h后称重,并计算腐蚀失重质量(ΔW)。

缓蚀效率按公式(1)计算:

$$\eta = \frac{\Delta W_0 - \Delta W}{\Delta W_0} \times 100 \quad (1)$$

式中: η 为缓蚀效率,%; ΔW_0 和 ΔW 分别为在不含缓蚀剂和含有缓蚀剂的2 mol·L⁻¹ HCl溶液中的碳钢腐蚀失重质量,mg。

2 结果与讨论

2.1 薄荷叶多糖缓蚀剂的红外表征

图1为本研究所提取的薄荷叶多糖缓蚀剂(EPM)的红外光谱图。

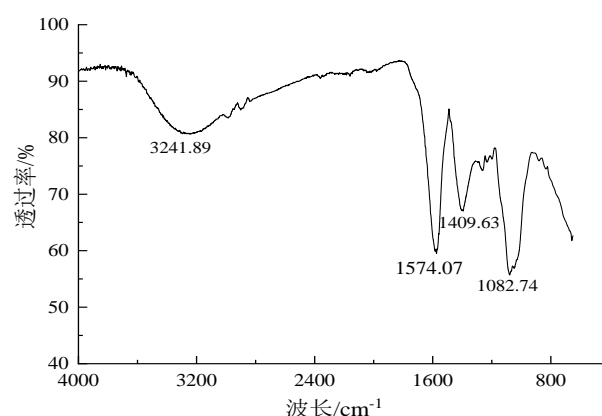


图1 薄荷叶多糖缓蚀剂的IR谱图

Fig.1 The IR spectrum of EPM

由图1可知,3241.89 cm⁻¹处为分子间氢键O—H伸缩振动吸收峰,1574.07 cm⁻¹处为C=O振动吸收峰,1409.63 cm⁻¹处为C—H伸缩振动吸收峰,1082.74 cm⁻¹处为C—O—C振动吸收峰,830 cm⁻¹左右处有弱的 α -糖苷键特征吸收峰,几乎观察不到900 cm⁻¹处的 β -糖苷键特征吸收峰^[18]。这些官能团中大多数是富含电子的基团,其未成键电子对可以与碳钢表面的铁原子的空轨道形成类似配位键的吸附作用,根据植物型缓蚀剂的吸附成膜保护理论^[4],可以推断EPM具有良好的腐蚀抑制作用。此外,与本课题组前期测得的薄荷叶总提取物缓蚀剂(EM)的红外光谱图^[17]对照比较发现,3000~3500 cm⁻¹处的吸收峰强度有一定降低。这是因为与EM相比,EPM少了含N—H键的氨基酸和黄酮类物质等成分,并且O—H键的数量减少。值得注意的是,仅从IR谱图难以准确判定缓蚀剂的组成。无论是EM还是本研究中制备的EPM,均不是单一组分,均为多种组分的混合物。

2.2 薄荷叶多糖缓蚀剂对碳钢的缓蚀效率

不同酸洗温度条件下,薄荷叶多糖缓蚀剂(EPM)在 $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl溶液中对碳钢的缓蚀效率随EPM浓度的变化如图2所示。

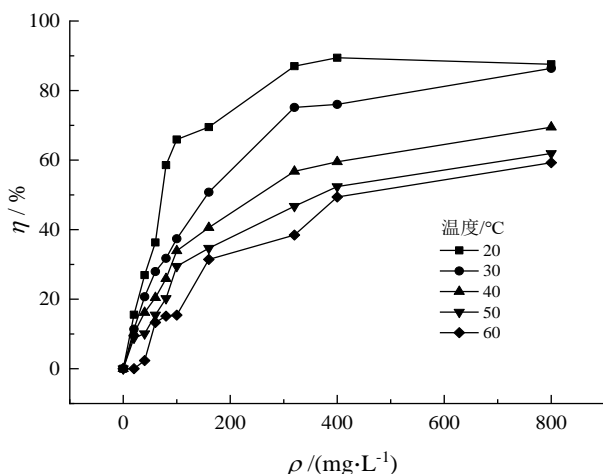


图2 在 $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl溶液中EPM的缓蚀效率(η)与浓度(ρ)的关系

Fig.2 The relation of η - ρ of EPM in $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl

从图2中可以看出,在 $20\sim 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内,EPM对碳钢在 $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl溶液中的腐蚀均有抑制作用。酸洗温度为 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,随着EPM浓度增大,缓蚀效率增大,当浓度达到 $400\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 后,继续增大EPM浓度,缓蚀效率基本不变,表明薄荷叶多糖缓蚀剂在碳钢表面的吸附已经接近饱和,缓蚀效率最高值为 89.45% 。当温度升高至 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上时,随着EPM浓度增大,缓蚀效率增大,在浓度超过 $400\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 后,缓蚀效率依然有一定的增大,这是因为温度升高,碳钢的腐蚀加速,EPM在碳钢表面的吸附膜的稳定性遭到一定程度的破坏,缓蚀效率下降,从而表现出与低温下略有差异的缓蚀规律。另外,由图2还可知,在EPM浓度相同的条件下,随着温度升高,EPM对碳钢在 $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl溶液中的缓蚀效率下降,表明EPM在碳钢表面的吸附可能主要是物理吸附。薄荷叶多糖缓蚀剂(EPM)与本课题前期研究的薄荷叶总提取物缓蚀剂(EM)的缓蚀作用规律相似^[17],但是EPM对碳钢的缓蚀效率未出现较低温度下($20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$)在缓蚀剂浓度达到 $80\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 后的明显减小趋势,表明EPM与薄荷叶总提取物缓蚀剂中的其他成分的缓蚀作用有一定差异。

2.3 薄荷叶多糖缓蚀剂在碳钢表面的吸附模型

天然植物型缓蚀剂的有效成分多为有机物,在腐蚀介质中吸附在碳钢表面从而隔离金属基体与腐蚀介质分子,起到缓蚀作用。分析缓蚀剂分子在碳钢表面的吸附模型是研究其缓蚀行为的常用方法。目前文献报道的缓蚀剂吸附模型通常有3种^[21-23]:Langmuir吸附、Temkin吸附、Freundlich吸附。根据三种吸附式分别对本研究中的缓蚀效率进行拟合,发现本研究中的薄荷叶多糖缓蚀剂(EPM)在 $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl溶液中的碳钢表面的吸附行为符合Langmuir吸附模型,如图3所示。

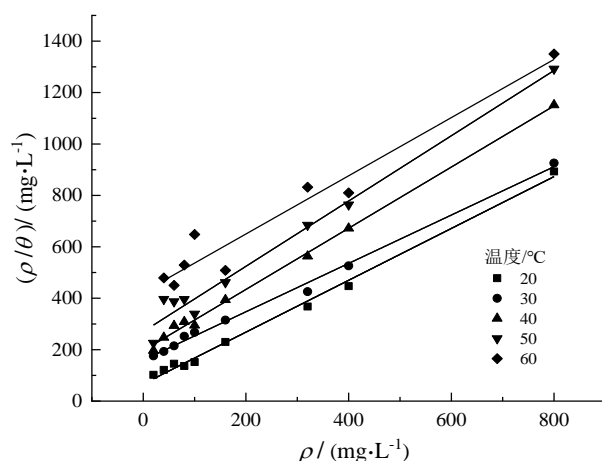


图3 在 $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl溶液中EPM的 (ρ/θ) - ρ 关系图

Fig.3 The relation of (ρ/θ) - ρ of EPM in $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl

公式(2)为修正后的Langmuir吸附等温式:

$$\frac{\rho}{\theta} = \frac{\alpha}{K} + \alpha\rho \quad (2)$$

式中: ρ 是缓蚀剂浓度; K 是吸附平衡常数; θ 是表面覆盖度,此处用缓蚀效率近似替代^[24]; α 为校正系数,当其值为1时吸附完全服从Langmuir吸附等温式。

根据公式(2)拟合出EPM在碳钢表面的吸附热力学参数,列于表1中。从表1可知, $20\sim 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内,EPM在碳钢表面的吸附行为较好地服从Langmuir模型,线性相关系数(r)均接近1,表明EPM在碳钢表面的吸附以单分子层为主。当温度升高到 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,线性相关系数的值有所下降,表明EPM在碳钢表面的吸附受到较明显的影响。校正系数(α)的值与1有一定的偏差,表明吸附在碳钢表面的EPM分子之间存在着相互作用力^[14]。吸附平衡常数随着温度的升高而减小,表明吸附能力减弱,与前

文测得的缓蚀效率降低一致。

表1 EPM在碳钢表面的吸附模型参数

Tab.1 The adsorption parameters of EPM on the surface of carbon steel

$t/^\circ\text{C}$	r	α	截距/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	$K/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$
20	0.9977	1.0156	62.845	0.0162
30	0.9975	0.9393	159.95	0.0059
40	0.9988	1.1789	201.92	0.0058
50	0.9927	1.2358	287.36	0.0043
60	0.9754	1.1317	423.64	0.0027

2.4 薄荷叶多糖缓蚀剂在碳钢表面吸附的热力学分析

缓蚀剂在金属表面的吸附热力学参数值,如吸附焓(ΔH_a)、吸附自由能(ΔG_a)、吸附熵(ΔS_a)等,在研究缓蚀机理上有重要作用。

吸附焓可通过范特霍夫(Van't Hoff)方程得到,如公式(3)所示:

$$\ln \frac{K}{[K]} = -\frac{\Delta H_a}{R} \times \frac{1}{T} + C \quad (3)$$

式中: K 为吸附平衡常数; ΔH_a 为吸附焓, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$; R 为气体摩尔常量, $8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; T 为腐蚀温度, K ; C 为常数项。

本实验在常压下进行,可近似视为在标准压力下,即各吸附热力学参数值分别为 ΔH_a° 、 ΔG_a° 、 ΔS_a° 。

水溶液中缓蚀剂在金属表面的吸附自由能(ΔG_a°)可按公式(4)计算^[24]:

$$K = \frac{1}{55.5} \exp\left(-\frac{\Delta G_a^\circ}{RT}\right) \quad (4)$$

式中: K 的量纲为 $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$,55.5为溶剂的摩尔浓度的数值。结合本文中 K 的量纲为 $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$,则作为溶剂的水的浓度值为 $10^6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,即可将上式转换为: $\Delta G_a^\circ = -RT \ln(10^6 K)$,代入数值即可求得缓蚀剂在金属表面的吸附自由能。

吸附熵(ΔS_a°)可根据热力学函数关系式进行计算,如公式(5)所示:

$$\Delta S_a^\circ = \frac{\Delta H_a^\circ - \Delta G_a^\circ}{T} \quad (5)$$

将本研究中拟合得到的EPM在碳钢表面的吸附平衡常数与温度值按 $\ln K \sim 1/T$ 关系绘图,如图4所示。并且用范特霍夫方程进行拟合,得到吸附焓,

然后根据上述另外两个公式计算吸附自由能和吸附熵,列于表2中。

从表2可知,EPM在碳钢表面吸附过程焓变小于零,表明吸附为放热过程。升温不利于放热过程,吸附量降低,缓蚀效率降低,这与失重法测定结果一致。吸附过程熵变(ΔS_a°)小于零,说明EPM在碳钢表面的吸附是混乱度减小的过程。吸附过程自由能变化值小于零,表明吸附过程为自发过程。 ΔG_a° 的绝对值在 $20\sim 40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,表明吸附作用为既有物理吸附,又有化学吸附,为混合吸附类型^[10, 24]。

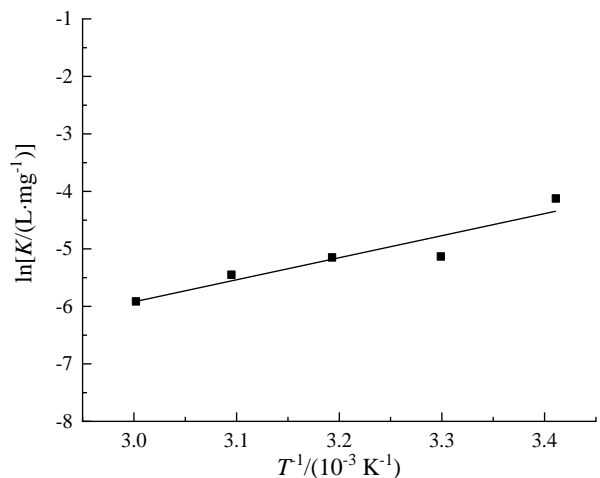


图4 EPM在碳钢表面吸附的 $\ln K \sim 1/T$ 关系

Fig.4 The relation of $\ln K \sim 1/T$ of EPM on the surface of carbon steel

表2 EPM在碳钢表面的吸附热力学参数

Tab.2 The thermodynamic adsorption parameters of EPM on the surface of carbon steel

$t/^\circ\text{C}$	$\Delta H_a^\circ/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta G_a^\circ/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta S_a^\circ/(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$
20	-31.861	-23.624	-28.10
30	-31.861	-21.884	-32.91
40	-31.861	-22.561	-29.70
50	-31.861	-22.478	-29.04
60	-31.861	-21.884	-29.95

2.5 薄荷叶多糖缓蚀剂在碳钢表面吸附的动力学分析

根据阿伦尼乌斯(Arrhenius)方程可计算不含EPM和含有EPM的盐酸溶液中碳钢腐蚀过程的表观活化能,公式如下所示^[9]:

$$\ln \frac{v}{[v]} = -\frac{1000}{RT} \times Ea + \ln A \quad (6)$$

式中: E_a 为表观活化能, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; R 为气体摩尔常数, $8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; T 为腐蚀温度, K ; v 为碳钢的腐蚀速率, $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$; A 为指前因子, $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 。

碳钢的腐蚀速率可由以下公式(7)计算得到:

$$v = \frac{\Delta W}{St} \quad (7)$$

式中: ΔW 为失重质量, g ; S 为腐蚀面积(本实验为 10 cm^2), m^2 ; t 为腐蚀时间(本实验为 4 h), h 。

图5为碳钢在不同薄荷叶多糖缓蚀剂浓度条件下的 $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ HCl}$ 溶液中腐蚀的 $\ln v \sim 1000/T$ 关系图, 根据阿伦尼乌斯方程拟合得到图中的直线以及对应的参数, 如腐蚀过程的表观活化能(E_a)以及指前因子(A), 列于表3中。由表3中的数据可知, 添加EPM后, 碳钢在 $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ HCl}$ 溶液中腐蚀过程的表观活化能增大, 当EPM浓度达到 $320 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 腐蚀表观活化能为 $76.286 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 显著大于不含EPM的 $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ HCl}$ 溶液中的表观活化能。与此同时, 可以看到腐蚀过程的指前因子 A 的数值也在增大, 表明EPM的存在并未降低腐蚀介质中的氢离子和氯离子与碳钢表面的碰撞频率。综合分析, EPM吸附在碳钢的表面, 增大了腐蚀过程的能垒, 使得碳钢表面的Fe原子与腐蚀介质中的氢离子和氯离子的有效碰撞次数在总碰撞次数中的比例降低, 从而降低了碳钢的腐蚀速率, 起到了缓蚀作用^[25]。从表3

中还可以看出, 当EPM的浓度增大到 $800 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 腐蚀表观活化能与 $320 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时相比反而有所降低, 同时指前因子的数值也从 $75640 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 降低为 $11390 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, 这表明当EPM的浓度增加到一定值后, EPM在碳钢表面的吸附已经饱和, 部分不能在碳钢表面吸附的EPM分子与腐蚀介质中的氢离子或者氯离子相互作用, 阻碍其与碳钢表面的Fe原子的碰撞, 因此缓蚀作用进一步增强。这与前文的缓蚀效率以及吸附平衡常数(K)的变化规律一致。

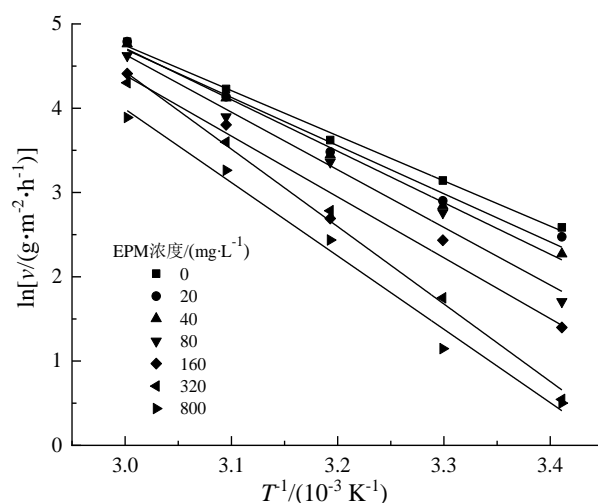


图5 不同EPM浓度条件下碳钢的 $\ln v \sim 1000/T$ 关系

Fig.5 The relation of $\ln v \sim 1000/T$ of carbon steel with various concentration of EPM

表3 不同EPM浓度条件下碳钢的腐蚀动力学参数

Tab.3 The kinetic parameters of corrosion process of carbon steel with various concentration of EPM

$\rho(\text{EPM})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	0	20	40	80	160	320	800
$E_a/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	44.507	47.426	50.735	56.782	59.974	76.286	72.274
$A/(10^9 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1})$	1.083	2.965	9.912	81.510	201.700	75640	11390

2.6 薄荷叶多糖缓蚀剂(EPM)与薄荷叶总提取物缓蚀剂(EM)的缓蚀性能比较

本研究中提取的薄荷叶多糖缓蚀剂(EPM)是从薄荷叶总提取物缓蚀剂(EM)中分离出来的, 纯化后的EPM与EM的缓蚀性能的高低, 对于理解EM的缓蚀机制是有意义的。本课题组对EM在 $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ HCl}$ 溶液中对碳钢的缓蚀效率进行测定, 并将其与EPM的缓蚀效率一同列于表4中。由表4可知, EPM与EM对碳钢的缓蚀效率随浓度变化的规律相似, 在恒温条件下均随着浓度的增加而增大, 并趋于定值, 但二者的缓蚀效率与酸洗温度的

关系以及在相同浓度、相同温度条件下的缓蚀效率有一定的区别。酸洗温度在 20°C 和 30°C , 缓蚀剂浓度较低($\rho \leq 160 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)时, EPM的缓蚀效率低于EM; 当浓度增大到 $320 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以上时, EPM的缓蚀效率高于EM。酸洗温度为 40°C 、 50°C 、 60°C 时, 在测试的各浓度条件下, EPM的缓蚀效率均低于EM。此外, 同一浓度条件下, 随着酸洗温度的升高, EPM的缓蚀效率降低, EM的缓蚀效率则随着酸洗温度的升高略有增加。这是因为EM中除了EPM之外, 还有其他成分, 如类黄酮、单宁酸等物质^[17]。

低温时,类黄酮物质的溶解度小,起到的缓蚀作用较弱,浓度增大时,EPM的缓蚀作用增大明显,EM则增大幅度较小。随着酸洗温度的升高,EM中的类黄酮物质的溶解度增大,缓蚀作用增强,也可能是因为未添加缓蚀剂的盐酸溶液中碳钢的腐蚀速率显著增大的原因,使得EM的缓蚀效率增大,而EPM的溶解度和稳定性随着温度的升高变小,因此缓蚀效率降低。综合分析,薄荷叶总提取物缓蚀剂中的多糖物质属于缓蚀剂的成分之一,其他成分也具有一定的缓蚀作用。在常温下使用,EPM在 $320\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以上时的缓蚀性能高于EM;在 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上使用时,使用EM能达到更好的缓蚀效果,这也表明EM的各成分之间存在着协同缓蚀作用。

表4 EPM与EM的缓蚀性能比较

Tab.4 The comparison of performance of EPM and EM

$t/\text{ }^{\circ}\text{C}$	$\rho(\text{缓蚀剂})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$\eta(\text{EPM})/\%$	$\eta(\text{EM})/\%$
20	80	58.57	65.51
	160	69.49	78.69
	320	87.01	71.59
	400	89.45	69.74
	800	87.57	70.32
30	80	31.75	77.41
	160	50.76	81.92
	320	75.16	75.14
	400	76.03	73.66
	800	86.39	72.58
40	80	25.91	78.22
	160	40.59	85.03
	320	56.78	87.75
	400	59.51	82.64
	800	69.47	82.17
50	80	20.21	73.08
	160	34.66	80.20
	320	46.72	85.70
	400	52.38	84.36
	800	61.92	84.21
60	80	15.12	68.92
	160	31.45	79.21
	320	38.45	76.75
	400	49.39	75.80
	800	59.26	75.43

3 结论

本文通过失重法研究了从薄荷叶中提取并分离的多糖缓蚀剂(EPM)在 $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl溶液中对碳钢的缓蚀作用,得出如下结论:

(1)酸洗温度为 $20\sim 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,随着EPM在HCl溶液中的浓度(ρ)的增大,EPM对碳钢的缓蚀效率提高。当EPM的浓度增大到 $320\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以上时,缓蚀效率随着浓度的增大而提高的幅度明显变小,表明基本达到饱和吸附。保持EPM的浓度不变,其缓蚀效率随着温度的升高而降低。当温度为 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$,浓度为 $400\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时EPM的缓蚀效率达到89.45%。

(2)EPM在碳钢表面的吸附服从Langmuir吸附模型,为单分子层吸附,分子间存在一定的相互作用。通过 $\rho/\theta\sim\rho$ 直线拟合所得EPM在碳钢表面的吸附热力学参数表明,EPM在碳钢表面的吸附是放热过程,吸附后碳钢与腐蚀溶液界面处的混乱度减小,并且EPM在碳钢表面既存在物理吸附形式,也存在化学吸附形式。

(3)EPM在碳钢表面的吸附增大了碳钢在盐酸溶液中发生腐蚀的表现活化能,是EPM起到缓蚀作用的主要原因。

(4)通过比较研究表明,EPM只是EM缓蚀剂的有效成分之一,并且在 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上使用时缓蚀性能比EM低。关于EM各成分之间的缓蚀协同作用还有待进一步深入研究。

参考文献

- [1] Sheetal, Rashika B, Ashish K S, et al. Advancement of corrosion inhibitor system through N-heterocyclic compounds: A review[J]. Corrosion Engineering, Science and Technology, 2023, 58(1): 73-101.
- [2] 于立冬,李惠静,吴彦超.有机杂环缓蚀剂的研究进展[J].现代化工,2022,42(7): 56-59.
- [3] Chaoui A, In Han D, Ko Y G. Computational molecular-level prediction of heterocyclic compound-metal surface interfacial behavior[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2022, 622: 452-468.
- [4] 刘拓东,沈超,孙天晓,等.植物提取物缓蚀剂在金属防腐中的研究进展[J].应用化工,2022,51(9): 2756-2761.

- [5] Huang L, Chen W Q, Wang S S, et al. Starch, cellulose and plant extracts as green inhibitors of metal corrosion: A review[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2022, 20 (5): 3235-3264.
- [6] Chukwueze G N, Christian A, Elijah O, et al. Evaluation of the corrosion inhibitive properties of three different leave extracts on mild steel iron in sulphuric acid solution [J]. *Journal of Engineering Research and Reports*, 2020, 12: 6-17.
- [7] Muthukrishnan P, Prakash P, Jeyaprabha B, et al. Stigmasterol extracted from *Ficus hispida* leaves as a green inhibitor for the mild steel corrosion in 1 M HCl solution[J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2019, 12: 3345-3356
- [8] 李冬伊, 张盼盼, 郭心瑜, 等. 胡萝卜茎叶提取物对碳钢在 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中的缓蚀作用[J]. *表面技术*, 2020, 49(3): 239-247.
- [9] 郝鑫铭, 廖欣怡, 周晓荣, 等. 从富硒茶叶中提取碳钢酸洗缓蚀剂[J]. *电镀与精饰*, 2022, 44(2): 71-75.
- [10] 刘子涵, 王兴平, 盛耀权, 等. 冬青树叶提取液在 1 mol/L 盐酸介质中对 Q235 钢的缓蚀性能[J]. *材料保护*, 2019, 52(6): 45-51, 97.
- [11] 黄文恒, 刘勇, 沈王庆, 等. 柑橘皮提取液在硫酸介质中缓蚀性能及复配研究[J]. *电镀与精饰*, 2016, 38(9): 7-12.
- [12] 雷然, 李向红, 石成杰, 等. 荞麦提取物对钢在 HCl 介质中的缓蚀机理[J]. *表面技术*, 2023, 52(1): 162-177.
- [13] 张圣燕. 枸杞中甜菜碱的提取及其缓蚀性能研究[J]. *材料保护*, 2023, 56(3): 81-90.
- [14] 梅其政, 史妮. 茶籽壳缓蚀成分的提取及其缓蚀行为[J]. *材料保护*, 2021, 54(10): 58-63, 92.
- [15] Hossein H, Ashkan N. Sunflower seed hull extract as a novel green corrosion inhibitor for mild steel in HCl solution[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2018, 254: 377-382.
- [16] Radi M, Melian R, Galai M, et al. Pumpkin seeds as an eco-friendly corrosion inhibitor for 7075-T6 alloy in 3.5% NaCl solution: Electrochemical, surface and computational studies[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, 337: 116547.
- [17] 周晓荣, 田径, 姚小虎, 等. 薄荷叶缓蚀剂对热轧碳钢的缓蚀作用[J]. *材料保护*, 2014, 47(3): 16-19, 69.
- [18] 贾梦迪. 薄荷多糖的分离纯化及结构分析[D]. 长春: 东北师范大学, 2021.
- [19] 李佩佩, 杨子君, 陈荫, 等. 薄荷多糖的提取工艺及其抗氧化、抗病毒活性的研究[J]. *食品科技*, 2014, 39(12): 196-201.
- [20] 丁素芸. 紫苏叶多糖提取、结构表征及抗肿瘤活性研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2022.
- [21] Umoren S A, Solomon M N, Obot I B, et al. A critical review on the recent studies on plant biomaterials as corrosion inhibitors for industrial metals[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2019, 76: 91-115.
- [22] Umoren S A, Obot I B, Ebenso E E, et al. The inhibition of aluminium corrosion in hydrochloric acid solution by exudate gum from *Raphia hookeri*[J]. *Desalination*, 2009, 247(1): 561-572.
- [23] Oguzie E E. Corrosion inhibition of aluminium in acidic and alkaline media by *sansevieria trifasciata* extract[J]. *Corrosion Science*, 2007, 49(3): 1527-1539.
- [24] 邓书端, 李向红, 杜官本. 2-巯基嘧啶对冷轧钢在柠檬酸中的缓蚀性能[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2017, 29 (6): 597-602.
- [25] 沈文霞, 王喜章, 许波连. 物理化学核心教程(第三版)[M]. 北京: 科学出版社, 2016.