

水质稳定剂

*Stabilizer for
water quality*

(译文)

贵州省化学工业局
贵州省化学工业局技术处

水质校定剂

(译文)

江苏工业学院图书馆
藏书章

一九七九 · 元 ·

腐 蚀 抑 制 剂

荒牧国次

1. 前言

“只加少量于金属腐蚀环境，就能抑制金属腐蚀的物质”。这种物质就叫做腐蚀抑制剂。(Corrosion inhibitor)。例如，把钢板浸在稀盐酸中，钢板表面放出氢气，钢板溶解。如果在稀盐酸中溶解少量的苯胺，放出的氢气就很少，我们认为这是苯胺抑制了钢板的腐蚀。还有，如果在用钢板制造的贮槽中装入工业用水，就可能在贮槽表面产生红色铁锈，如果在这种水中加入少量聚磷酸钠，铁锈的发生就会减少。上述苯胺和聚磷酸钠就是腐蚀抑制剂。因此腐蚀抑制剂是缓和置于腐蚀环境中的金属腐蚀的一种处理剂。除腐蚀抑制剂之外，还有各种各样的腐蚀环境处理剂。例如，脱氧剂，中和剂，杀菌剂等。这些物质从广义上讲，也可作为腐蚀抑制剂使用。而本文，是从“对金属表面产生直接保护作用”，这个狭义上来叙述腐蚀抑制剂的。

腐蚀抑制剂适应范围广；种类丰富；表1中列举了实际例子。这些例子是由1975年美国腐蚀协会(NACE)公布的“Corrosion Inhibitor”一文的适用部分，主要是腐蚀抑制剂。在非常多的方面，种类繁多的抑制剂被使用，但复杂的是，随着金属种类或腐蚀环境的条件不同，采用的抑制剂也要发生变化，并且

还要受到价格和环境等问题的约束。因此，要很好地适应各种条件，不得不因地制宜地来选用抑制剂。为此，有必要对抑制剂的种类以及适用条件进行归纳整理。

表 1. 抑制剂的适用例

(C.C. Nathan Ed. "Corrosion Inhibitors"

(1973)

适 用	抑 制 剂
石油精制和石油 化学工厂	氢氧化钠，氨，烷基胺，联氨，咪唑啉， 噻吨。以及他们的脂肪酸盐，环烷酸盐， 磺酸盐
原油 1 次回收	烷基胺，联氨，酰胺以及他们的聚脂化学 物和脂肪酸盐，咪唑啉，季胺盐松香胺。
原油 2 次回收	同上， Zn^{2+} + 聚砷酸盐， Zn^{2+} + 烷基磷酸 脂（次甲基磷酸盐）
石油制品和石油 管道	铬酸盐，亚硝酸盐，烷胺，联氨酰胺等。
天然气管道	有机硫化砷酸盐，烷胺，联氨酰胺等。
石油及石油产品 的油罐油船	氨，烷胺，联氨，酰胺等
石油探掘	亚硫酸钠，木质素磺酸盐，氢氧化钾，氨

适 用

抑

制

剂

饮用水
(生活用水)
冷却水

脱盐装置
酸性环境

汽 车

有机涂料
锅炉用水

防 锈 油

气化工抑制剂
微生物环境
盐碱性环境

化锌, 烷基胺和脂肪酸盐

碳酸钾, 硅酸盐, Zn^{2+} + 聚磷酸盐

铬酸盐, 亚硝酸盐, 硅酸盐, 聚磷酸盐,
碳酸盐, 锌盐, 氨基膦酸酯(次甲基膦酸
盐), 2-巯基苯并噻唑, 苯间三氮唑。

铬酸盐 + 磷酸盐, 铬酸盐加重碳酸盐。
醛(乙醛), 炔醇, 胺, 季胺盐, 硫醇,
硫化物, 硫脲, 多元素环状化合物, 磷化
合物, 磺酸。

铬酸盐, 亚硝酸盐, 硝酸盐, 磷酸盐, 硼
酸盐, 安息香酸盐, 可溶化油, 2-巯基苯
并噻唑, 苯间三氮唑。

铅酸钾, 铬酸钾, 萘素。

氢氧化钠, 氨, 环己甲基胺, 无儿木(1),
亚硫酸钠, 联氨, 磷酸盐, 烷胺。

长链脂肪酸金属盐, 石油磺酸稀土金属盐,
碱土族金属盐, 胺。

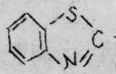
亚硝酸二环己甲基胺, 安息香酸二苯基胺。
烷基胺, 2-巯基苯并噻唑, 氰酸盐。

硅酸钠, 8-羟基奎宁, 间苯二酚。

通 用	抑 制 剂
防 冻 剂	铬酸盐, 磷酸盐 + 硝酸盐.
冷 冻 屏 风	铬酸盐, 磷酸盐.
混 凝 土 中	铬酸盐, 硅酸盐, 聚磷酸盐.

2. 抑制剂的分类

从表1可知, 抑制剂可适用的腐蚀环境有:

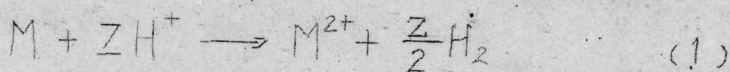
(1) 含氧的中性水溶液, (2) 酸性或碱性水溶液, (3) 含石油的时候, (4) 在大气中. 一般说来 (1) 的环境使用无机物, (2) 的环境使用有机物, (3) 的时候大多使用有机物, 而知 (1) 共存的时候也使用无机物. (4) 的环境使用有机物. 若把抑制剂按无机系和有机系来分类, 就可把抑制剂分为对应于使用 (1) 的环境和 (2)~(4) 的环境. 但是, 即使是 (1) 的环境. 像安息香酸钠, 硫基苯并噻唑  -SH 一类有机系列的抑制剂对钢和Cu是有效的. 而在 (2) 的环境里也有像碘化钾 KI 或三氯化砷 $AsCl_3$ 之类有效的无机系抑制剂, 按照排放标准像铬酸钠 Na_2CrO_4 这样有效的无机系抑制剂并非是当前的发见方法. 所以, 对于 (1) 的环境正在研究有效的有机类抑制剂. 如今按无机, 有机的分类与腐蚀环境的对应关系将逐渐变得不密切.

从抑制剂的作用机理来分, 可以分为 (1) 氧化型抑制剂 (2) 沉淀膜型抑制剂 (3) 吸附膜型抑制剂. 所谓氧化型抑制剂, 抑制剂本身可起氧化剂的作用, 也可把氧作为氧化剂使用, 而使金属表面形成一层氧化物的钝态膜. 沉淀膜型缓蚀剂, 是抑制剂

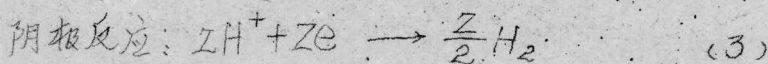
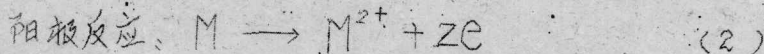
彼此之间或与同存在于腐蚀环境的其它物质——例如溶解出来的金属离子进行反应，在金属表面生成一种沉淀膜的物质。而吸附膜型抑制剂是抑制剂被吸附在金属表面抑制腐蚀的物质。氧化型抑制剂，大部份是无机物，吸附膜抑制剂大部份是有机物。沉淀膜型两者都有。为了对作用机理进行解释，首先，应从金属状态讲起。

3. 腐蚀进行的金属表面情况

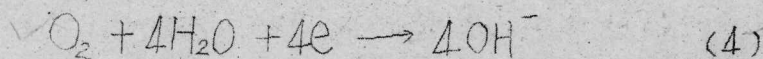
由于使用了抑制剂的金属表面仍有腐蚀进行，所以和腐蚀反应没有关系。例如，金属M在酸中有如下反应



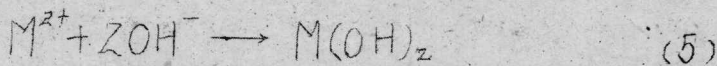
金属表面一边产生氢气，一边溶解。这个反应中



在腐蚀进行的金属表面，一经存在部份阳极和阴极在那里就要发生(2)(3)两个反应，电子 e 流向金属内部，在中性或碱性的水溶液中有氧存在时，阴极反应按



式进行 OH^- 周围溶出的金属离子按下式进行反应



假若浓度超过了溶度积就发生沉淀。由于腐蚀反应，总是阳极反应和阴极反应组合进行的，所以，抑制剂只要抑制了阳极反

应，或者抑制了阴极反应，或者同时抑制了两种反应，都可以防止腐蚀反应。了解抑制剂到底抑制了哪一种反应，对了解抑制剂的作用机理是一种有用的手段。

为了分离和研究阳极和阴极反应的进行状态，可以使用分极曲线。图1是活性区金属分极曲线的概念图，阳极和阴极分别存在的时候，电位在两个反应的平衡电位 E_A, E_C 处，电流（

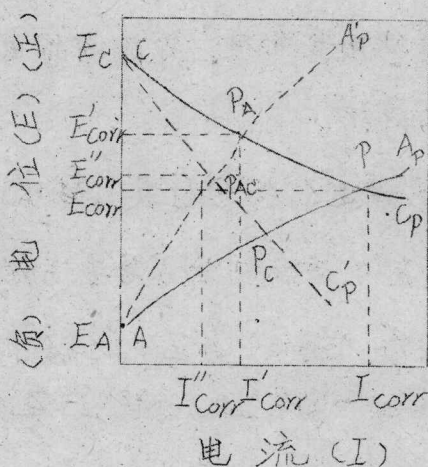


图1 分极曲线的概念图(活性区)

正确地应说为电流密度)接近于0，也就是说，存在图1的A、C点。若把两者短接，电流和电位的关系，阳极反应向 $A \rightarrow A_p$ 方向变化，阴极反应向 $C \rightarrow C_p$ 方向变化，在P点两反应的速度相等，在这里腐蚀进行。这时的电位 E_{corr} 就是腐蚀电位，电流 I_{corr} 就是腐蚀电流也就为相对应的腐蚀速度。

使抑制剂作用于正在发生腐蚀的金属，假若抑制剂具有抑制阳极反应的性质，阳极分极曲线 AA_p 移向低电流侧，如移到 AA'_p ，当对阴极反应完全不发生作用时，腐蚀反应在其交点 P' 进行，也就是说腐蚀电位从 E_{corr} 向高电位 E'_{corr} 方向移动，而腐蚀电流则从 i_{corr} 向低电流方向 i'_{corr} 移动，从而抑制了腐蚀。

反应。相反，当抑制了阴极反应的时候，阴极分极曲线 CC_p 变到 CC_p' ，腐蚀反应则在 CC_p' 和 AA_p 的交点 P_c 点进行。这时，腐蚀电位向负方向移动，腐蚀电流减小，假若抑制剂同时抑制了阳极和阴极两个反应，分极曲线的交点为 P_{ac} ，这时腐蚀电位变化不大，但腐蚀电流减小到 i_{corr} 。

添加腐蚀抑制剂抑制腐蚀时，抑制剂的抑制效率用防蚀率 I 表示

$$I = i = \gamma/\gamma_0 \quad (6)$$

$$\text{或} \quad I(\%) = 100(1 - \gamma/\gamma_0) \quad (7)$$

γ 和 γ_0 分别表示加了抑制剂和未加抑制剂时的腐蚀速度。腐蚀速度又可用腐蚀减量，溶本金层量，产生的氢气量和腐蚀电流密度来表示。

4. 抑制剂的腐蚀抑制作用

4.1. 氧化型抑制剂

这是一种对金属进行氧化使金属表面产生钝化膜的抑制剂，例如，在 Fe 的表面产生一层 $\gamma-Fe_2O_3$ 薄膜以抑制腐蚀。这种氧化膜的生成，图1中的活性区就建立起了电位更正的钝态区，如图2所示，当金属表面建立起钝化膜时，阳极分极曲线就成为 $ABDEA_p$ 比活性区 AB 电位更正而电流可在低电流区域 DE ，假若在 DE 这钝态区发生腐蚀反应，由于腐蚀只在很低的钝态电流 i_p 下进行腐蚀速度很小从而抑制了腐蚀，由于氧化而产生钝化，所

以这种抑制剂又叫钝化剂 (passivator)。这种氧化型抑制剂又分为阳极抑制型和阴极复极型。

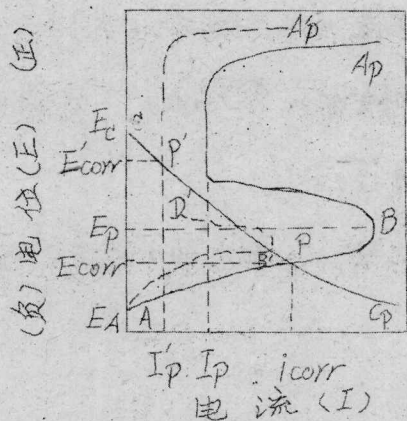


图2. 阳极抑制型抑制剂概念图

4.1.1 阳极抑制型抑制剂

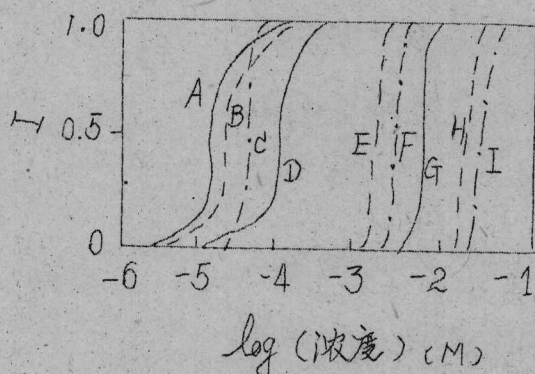
假若在钢所处的含氧中性水溶液中添加铬酸盐 $\text{Na}_2\text{CrO}_4^*$, 腐蚀速度随着添加量降低, 腐蚀电位向正方向移动。钢的表面, 由于铬酸离子的氧化作用生成钝态膜; 从分极曲线看其变化如下。

在不加抑制剂的时候, 如果对应于阳极分极曲线 $ABDEAp$, 阴极分极曲线为 Cp , 腐蚀在交点 P 的状态, 腐蚀速度则对应于 i_{corr} 。这里如果可以加入铬酸盐, 金属表面很容易钝化, 从活性区移向钝态区之间的峰 ABD 降低成 $AB'D'$ 。而且生成的钝态膜的保持电流 I_p' 也很小。并且, 钝态电位 E_p (B 的电位) 也向负方向移动。另一方面, 由于阴极极化曲线不变, 阳极分极曲线成为 $AB'D'E'Ap'$, 交点变到 P' 点。当腐蚀处于钝态状态, 对应的腐蚀电流为 I_p' 可以保持低腐蚀速度。

在含氧的中性水溶液中, 除了可加入铬酸盐 (通常铬酸盐

$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 一样) 好。也可以加入磷酸盐 $\text{Na}_2\text{O} - \text{nP}_2\text{O}_5$ 例如: Na_3PO_4 , 硅酸盐 $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ 如 Na_2SiO_3 , 硼酸盐 $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{B}_2\text{O}_5$ 如 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, 碳酸盐 Na_2CO_3 , 安息香酸盐 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$, 桂皮酸盐 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCOONa}$ 等, 除铬酸盐以外, 由于抑制剂本身不具有氧化能力, 所以抑制剂必须和氧共存。其抑制效果图3所示。

图3 氧化型抑制剂的防蚀率 I (Pryor 和 Cohen) (含 Fe 氧的蒸馏水中 25°C , 5天)



A. Na_2MoO_4 ; B. NaNO_2 ; C. Na_2WO_4 ; D. Na_2CrO_4 ; E. $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$; F. Na_2SiO_3 ; G. Na_3PO_4 ; H. Na_2HPO_4 ; I. Na_2CO_3 .

这类抑制剂除能把金属表面氧化而钝化外, 还能和金属离子作用生成难溶性盐而沉淀, 所以钝化膜中大多含有抑制剂阴离子。使用了铬酸盐或安息香酸盐的钝化膜中除了 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 外, 还含有少量铬酸根离子和安息香酸根离子。使用铬酸盐时, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 中还含有少量还原产物 Cr_2O_3 。这些钝化膜成了金属和溶液相互作用的屏障, 从而能抑制腐蚀反应。

4.1.2 阴极去极化型抑制剂

把亚硝酸盐 NaNO_2 添加到含氧的中性水溶液中以抑制钢的

腐蚀就属于这类阴极去极化型抑制。亚硝酸盐虽起氧化剂的作用，但不像铬酸盐那样是作用于阳极反应，亚硝酸盐是促进阴极反应，结果，假若有足够的亚硝酸盐存在，腐蚀电位远比添加之前正，钢的表面生成了 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的钝态膜，可以保持很小的腐蚀速度。

这个现象，可以用分极曲线作如下说明。在图4中，把可钝化金属的阳极分极曲线为 $ABDEA_p$ ，阴极分极曲线为 CC_p ，交点为 P ，即就是说，腐蚀是在腐蚀电位 E_{corr} 腐蚀电流 i_{corr} 的情况下进行。由于添加了亚硝酸盐，促进了阴极反应（这个现象称为去极化），阴

(E)
电位 (V)
(I)
电流 (A)

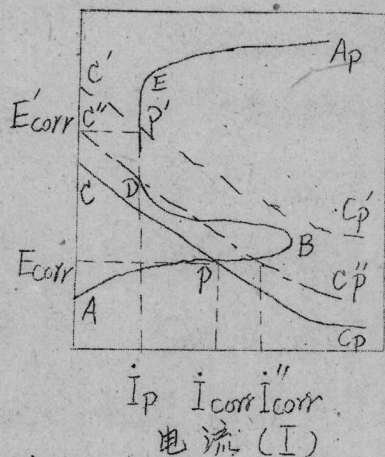


图4. 阴极去极化型抑制剂作用概念图

极分极曲线移向 $C'C_p$ 。结果，腐蚀反应在 P' 点进行更正，腐蚀电位为 E'_{corr} ，腐蚀电流减少到 i_p ，腐蚀速度下降。

基于阴极反应的去极化原理使金属表面钝化的抑制剂有硝酸盐 NaNO_3 而在酸性溶液中可使用铬酸盐，钨酸盐 Na_2WO_4 ，钼酸盐 Na_2MoO_4 ，过钨酸盐 Na_2TcO_4 这类抑制剂的浓度不够时，去极化不能充分进行，阴极分极曲线就成为 $C''C_p$ 。也就是说，由于添加了抑制剂，腐蚀电流从 i_{corr} 增加到 i''_{corr} ，促进了腐蚀。

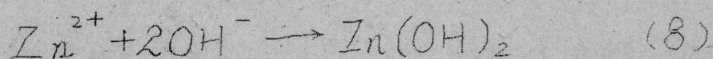
因此，在用这种抑制剂时，严禁加量不足。图3中，表示了一部份抑制剂的防腐效率。另外，在这里虽然分为阳极抑制型和阴极去极化型。但也有介于两者之间的情况。

4.2 沉淀膜型抑制剂

这是一种在金属表面形成一层防腐沉淀膜的抑制剂。所形成的膜比氧化型抑制剂形成的氧化膜厚，厚度可从100 Å到1000 Å。如果沉淀膜致密，电阻大，可把金属和腐蚀环境遮断，就可以抑制腐蚀。这种抑制剂以抑制阴极反应的阴极抑制型为主。但也有同时抑制阳极和阴极反应的混合型抑制剂。

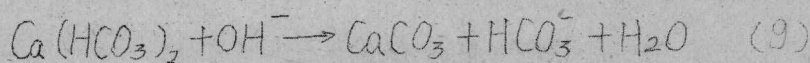
4.2.1 阴极型抑制剂

假若在中性的水溶液中加入 $ZnSO_4$ ，就可以抑制钢的腐蚀。这是由于钢在腐蚀时，按(4)式的阴极反应生成了 OH^- 。



生成的氢氧化锌在阴极表面生成沉淀膜，复盖金属表面抑制了阴极反应。这种场合，是在图1的活性区产生抑制作用，也就使图1中阳极分极曲线 AAP 不变，而阴极分极曲线 CC_p 被抑制后变成 CC_p' ，交点 P 变到 P_c ，腐蚀速度减小。除 Zn 盐外， Ca ， Mg ， Be 等的盐类也有同样的效果。

重碳酸钙和在阴极反应中生成的 OH^- 反应，按(9)式进行



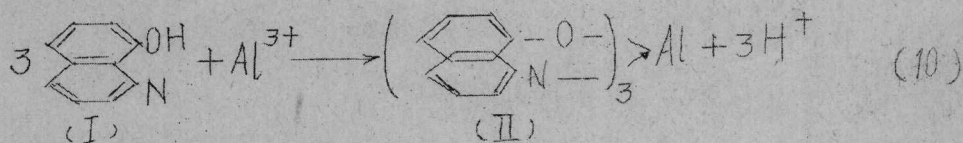
碳酸钙沉淀起抑制腐蚀的作用。若中含 Ca^{++} 的中性水溶液中的

虽然这种抑制剂单独使用时没有效果，而和其它抑制剂混合使用就可发挥其抑制效果，并且，加量不足时，也不会促进腐蚀。图5，表示的是 Zn^{2+} 和氨基磷酸酯（亚甲基磷酸钠） $N(CH_2PO_4Na_2)_n$ (AMP) 共存时的抑制效果。

4.2.2 混合抑制型抑制剂

这一类型抑制剂是能和在腐蚀反应中生成的金属离子反应生成沉淀膜的物质。虽然安息香酸或砷酸盐能和溶出的金属离子生成沉淀，但与由于氧化生成的钝化膜相比是次要的。

有一类有机抑制剂能用复数反应基和金属离子反应生成不溶性络合物沉淀膜。所谓螯合剂，就是用含复数 O, N, S 等的基团把金属离子夹住而形成螯合物。要使生成的络合物（螯合物）是不溶性的，电荷必须为 0。8-羟基奎啉 (I) 和溶出的 Al^{3+} 反应在铝的表面生成螯合物 (II) 的沉淀膜，就可抑制铝在酸性溶液中的腐蚀。



在酸性溶液中，保持有效的三链结构的抑制剂——例如丙炔醇 $\text{CH}\equiv\text{CCH}_2\text{OH}$ ，首先是吸附型抑制剂，接着经包括聚合反应的复杂反应，最后在金属表面生成一层聚合物。这种聚合

物皮膜能同时抑制阳极和阴极两种反应。图6表示的是抑制剂膜的厚度和抑制效果的关系。

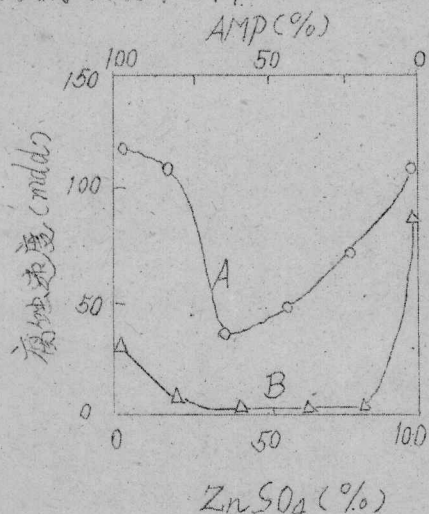


图5. $ZnSO_4$ 和亚甲基膦酸(亚甲基膦酸脂)(AMP)混合物的腐蚀抑制剂效果(Hatch和Ralston)(钢, 工业用水, PH6.5~7, 35°C)

A. 以混合物计 10 PPM

B. 以混合物计 20 PPM

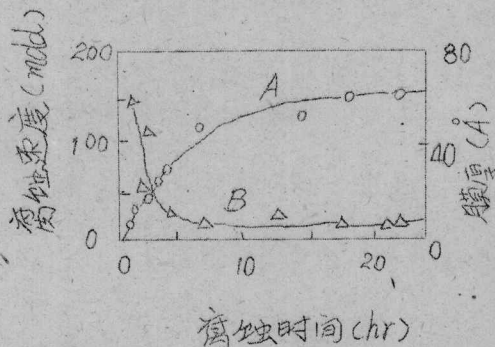
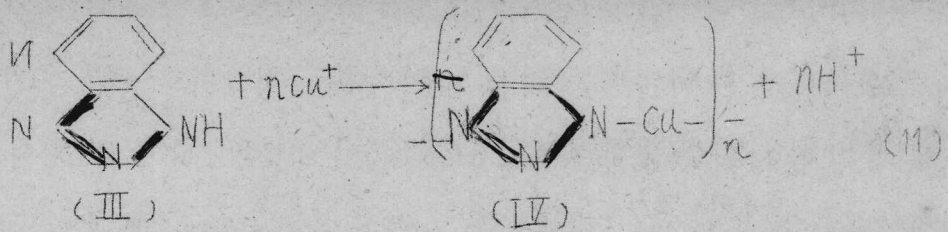


图6. 丙炔醇膜厚

(A)和Fe的腐蚀速度(B) (Poling) (Fe, 10% HCl + 0.087 M 丙炔醇 65°C)

苯三叠氮化氢(III)和 Cu^+ 发生共聚合形成(IV)那样的^{緻密}的沉淀膜,可以有效地抑制铜的腐蚀。这种沉淀膜型抑制剂,尽管开始并不知道它是从抑制阳极反应开始或是从抑制阴极反应开始?但最终是在整个金属表面上复盖上一层沉淀膜同时抑制两个反应的进行。也就是说对应于图1中的PAC状态。

PAC



4.3 吸附膜型抑制剂

这是一种吸附于金属表面，改变金属表面性质抑制腐蚀的抑制剂。尽管迄今为止，已叙述的大多数抑制剂都或多或少要产生一些吸附，但不同的是，最后是形成了钝化膜或沉淀膜，当然，吸附膜型抑制剂中也有和氧化型，沉淀膜型抑制剂性质相似的物质。

由于能改变金属和腐蚀环境界面的性质。所以这类抑制剂，也可以叫做界面活性剂。界面活性剂是由含电负性很强的O, N, S, P等元素的极性基和以C, H为主组成的非极性基所构成(图7a)。极性基具有亲水性，能吸附于金属表面。非极性基具有疏水性(亲油性)，

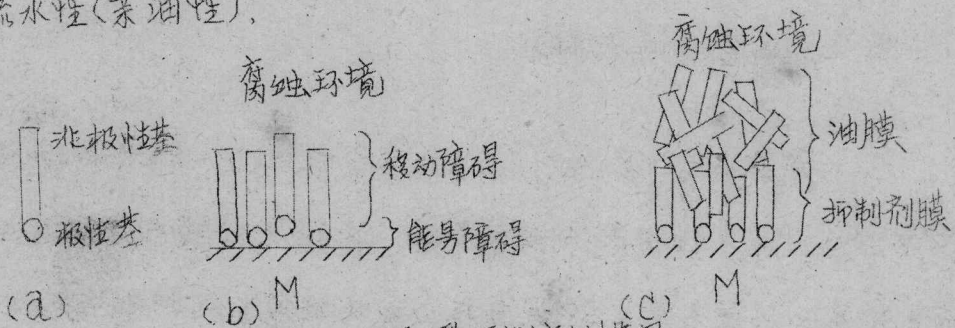


图7. 吸附型抑制剂的作用

烷基 $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})$ 用R表示)就是一个例子。由于极性基吸附在金
 $\cdot 14 \cdot (\text{C}_n\text{H}_{2n+1})$

层上，所以非极性基就从金属朝向溶液排列。由于抑制剂的吸附改变了金属表面的电荷状态。使腐蚀反应活化能增大，反应难以进行。另一方面，非极性基，大多排列在金属表面上，形成一层疏水膜，能阻止直接关系到腐蚀反应的电荷和物质运动(图7b)。因此，如果非极性基很大，能够充分复盖金属表面，抑制效果就高。图8就是表示的这一关系。如果非极性基被歧化而妨碍吸附作用，抑制效果将降低。

若从吸附剂吸附的角度来看，金属表面的电荷种类是重要的，原因是阴离子只能吸附在带正电荷的表面，阳离子只能吸附于带负电荷的表面上。金属表面不带电荷时的电位称为零电位 $E_g = 0$ 。一些物质的零电位值已列于表2。比 $E_g = 0$ 电位正的金属表面带正电荷，比 $E_g = 0$ 电位负的金属表面带负电荷。 E_{corr} 和 $E_g = 0$ 常常不一致的，如果

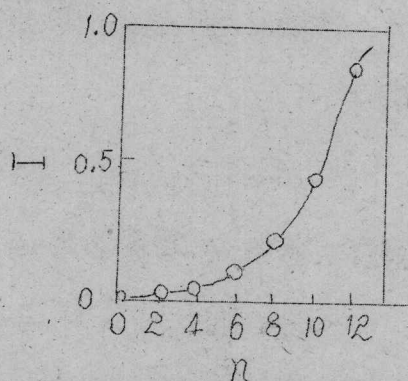


图8. 非极性基的碳原子数同防蚀率I的关系
(Aramaki 和 Hackerman)
(Fe, 6.1N 的 HCl + 0.01M 双烷基胺
($C_{n/2}H_{n/2+1}NH_2$, 30°C))

$$\varphi_{corr} = E_{corr} - E_g = 0 \quad (12)$$

$\varphi_{corr} > 0$ 时发生腐蚀的金属表面带正电， $\varphi_{corr} < 0$ 时金属表面带负电。前者的金属表面吸附阴离子的抑制剂，后者的金