H_2SO_4 中丙炔醇复配缓蚀剂对碳钢的缓蚀作用

李珊[1]，杨丽[2]，芮玉兰[1]

（1.华北理工大学 化学工程学院，河北 唐山 063009；
2.唐山科技职业技术学院，河北 唐山 063000）

摘 要：目的 探究不同温度下丙炔醇、KI 及其复配对 Q235 碳钢和 N80 钢片在 10%（质量分数）硫酸中的缓蚀性能。**方法** 采用静态失重法和电化学方法，60 ℃下测定酸液中的单剂对 Q235 碳钢的缓蚀性，然后对二者进行复配研究。优化配比后升高实验温度，探究高温下不同配比在酸液中对 N80 钢片的缓蚀性能。根据吸附等温模型和腐蚀动力学对缓蚀机理进行初步探讨。**结果** 失重法表明，60 ℃时单独使用丙炔醇、KI，当质量浓度分别为 120、1000 mg/L 时，对 Q235 碳钢的缓蚀率均达到 90%，两者的使用浓度较高。复配后得到两个优选配比，配比 A 为丙炔醇 18 mg/L + KI 250 mg/L，配比 B 为丙炔醇 15 mg/L + KI 300 mg/L，配比 A、B 的缓蚀率均高达 98%。配比 A、B 的缓蚀率均随温度升高而降低，配比 A 在 80 ℃酸液中对 N80 的缓蚀率为 93%，配比 B 在 100 ℃酸液中的缓蚀率为 73%。**结论** 复配后缓蚀剂的使用量均降低，且在一定高温下具有良好的缓蚀性能，丙炔醇和 KI 有较好的协同作用。电化学的实验结果与失重法相一致，丙炔醇和复配剂为混合型缓蚀剂。缓蚀剂在金属表面的吸附为化学吸附，符合 Langmuir 吸附等温模型。

关键词：丙炔醇；KI；缓蚀剂；碳钢；复配；失重；电化学
中图分类号：TG174.42 **文献标识码：**A **文章编号：**1001-3660(2016)07-0062-06
DOI：10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.07.011

Inhibition Performances of Compounds of Propargyl Alcohol Inhibitior for Carbon Steel in H_2SO_4 Solution

LI Shan[1], *YANG Li*[2], *RUI Yu-lan*[1]

(1.College of Chemical Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan 063009, China;
2.Tangshan Vocational College of Science and Technology, Tangshan 063009, China)

ABSTRACT: Objective To study the inhibition ability of propargyl alcohol, potassium iodide and compound in 10% H_2SO_4 for Q235 carbon steel and N80 sheet steel at different temperature. **Methods** In this paper, the inhibition performance of the single dosage was measured by static weight-loss method and electrochemical method for Q235 carbon steel at 60 ℃, and then the compound was studied. The experimental temperature was increased after optimized to research the corrosion inhibition for N80 steel in acid solution with different proportions. The inhibitory mechanism was investigated by isothermal adsorption model and

收稿日期：2016-02-22；修订日期：2016-03-30
Received：2016-02-22；**Revised**：2016-03-30
作者简介：李珊（1990—），女，硕士生，主攻金属腐蚀与防护技术。
Biography：LI Shan (1990—), Female, Master, Research focus: metal corrosion and protection technology.
通讯作者：芮玉兰（1965—），女，博士，教授，主要研究方向为环境化工、金属腐蚀与防护。
Corresponding author：RUI Yu-lan (1965—), Female, Doctor, Professor, Research focus: environmental chemical, metal corrosion and protection.

corrosion kinetics. **Results** The results reveal that if propargyl alcohol and potassium iodide were used alone to inhibit the corrosion reaction in H_2SO_4 solution, the inhibition rate for Q235 carbon steel reached 90% at 60 ℃ when the concentrations were 120 mg/L and 1000 mg/L. There were two preferred ratios. The concentration A was propargyl alcohol 18 mg/L and KI 250 mg/L and that of B was propargyl alcohol 15 mg/L and KI 300 mg/L. The inhibition efficiency of them reached 98% at 60 ℃, that of A reached 93% at 80 ℃ for N80 and that of B reached 73% in H_2SO_4 environment at 100 ℃. The inhibition efficiencies decreased with increase in the temperature of the inhibitors. **Conclusion** The compounds sharply decrease after the concentrations of propargyl alcohol and potassium iodide and have good inhibition performance at high temperature. The synergistic effect between them is obviously good. Results obtained from weight loss and electrochemistry methods are in good agreement. The results show that propargyl alcohol and compounds are mixed type corrosion inhibitors. The adsorption of these inhibitors on mild steel surface is chemical adsorption and obeys Langmiur isotherm.

KEY WORDS: propargyl alcohol; potassium iodide; corrosion inhibitor; carbon steel; compound; weight loss; electrochemistry methods

油田注水系统的换热器、套管等金属设备，由于污水的腐蚀作用，常出现设备腐蚀穿孔的问题[1—3]。高含 H_2S、CO_2 等腐蚀气体的油气田中的腐蚀问题极为常见[4]。在油井酸化过程中加入高浓度酸液，井下温度高，油管及采油设备常出现严重的腐蚀问题，同时对地层造成伤害[5—7]。因此，深井的开发对缓蚀剂提出了更高的要求。目前，油田用缓蚀剂种类繁多，但成本低、性能稳定、效果好的耐高温缓蚀剂极少[8]。本文针对油田环境筛选耐高温缓蚀剂，并对其缓蚀性进行了评价。

1　实验

1.1　材料

试片采用 Q235 碳钢和 N80 钢片，Q235 碳钢的表面积为 20 cm^2，钢片成分（以质量分数计）为：0.017% C，0.85% Mn，0.78% Si，0.017% S，0.0047% P，余量为 Fe。N80 钢片的表面积为 13.6 cm^2，成分（以质量分数计）为：0.34% C，1.58% Mn，0.32% Si，0.012% S，0.0022% P，余量为 Fe。

1.2　失重法

试片采用 Q235 碳钢和 N80 钢片，试片为油封包装，经石油醚除油、无水乙醇除水后置于干燥器中备用。失重试验时，对处理好的试片称量，悬挂于添加缓蚀剂的硫酸溶液及空白硫酸溶液中，试片浸没在液面以下，5 h 后取出试片，用毛刷刷洗，橡皮、无水乙醇擦拭，干燥后称量，计算腐蚀速率和缓蚀率。每组试验进行三次，计算结果取平均数。

1.3　电化学测试

电化学测试采用三电极体系，工作电极是 Q235 碳钢电极，辅助电极是铂电极，参比电极是饱和甘汞电极。工作电极的暴露面积是 0.196 cm^2，测试前用砂纸 2000#、5000#打磨至镜面光亮，无水乙醇、蒸馏水清洗，干燥后待用。实验温度为 40 ℃，将电极体系浸泡在溶液中 30 min 后，进行阻抗和极化曲线测试，所用设备为上海辰华 CHI600E 电化学工作站。

2　结果与讨论

2.1　单一缓蚀剂及其复配剂的缓蚀效果

图 1 为 60 ℃时 10%硫酸介质中不同浓度丙炔醇对 Q235 碳钢的缓蚀情况。从图 1 可知，随着丙炔醇浓度的增加，腐蚀速率先减小后增大，缓蚀率先增大后减小，表现出明显的浓度极值现象。当丙炔醇质量浓度为 120 mg/L 时，缓蚀率达到最大值，为 93.04%。丙炔醇的—OH、—C≡CH 基团中，O 原子的未共用电子对和炔基的 π 电子均易与金属的空 d 轨道进行配位，使金属表面的电子层排布稳定，可以在表面形成较强的化学吸附膜[9]，将介质与金属隔离开，从而减缓金属的腐蚀。

图 2 为 60 ℃时不同浓度碘化钾在硫酸介质中对 Q235 碳钢的缓蚀情况。由图 2 可知，随着碘化钾浓度的增加，腐蚀速率不断下降，缓蚀率不断升

高，这是因为 I⁻吸附在金属表面形成保护膜[10]。当 KI 质量浓度为 1000 mg/L 时，缓蚀率可达 97.87%，但是当质量浓度达到 600 mg/L 后继续增大浓度，缓蚀率趋于平缓。

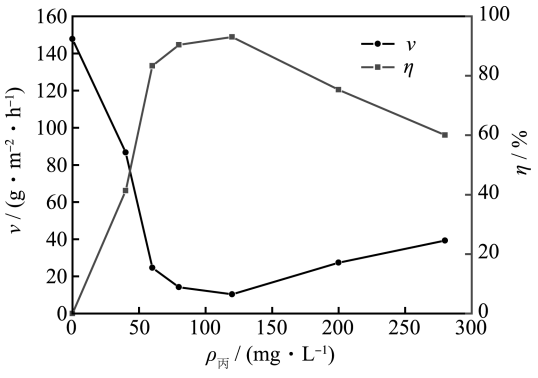


图 1　丙炔醇的缓蚀性能

Fig.1 Corrosion inhibitor of propargyl alcohol

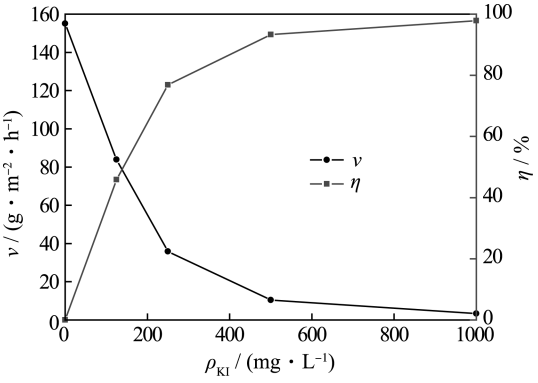


图 2　KI 的缓蚀性能

Fig.2 Corrosion inhibitor of potassium iodide

2.2　二元缓蚀剂的复配

丙炔醇的耐高温和缓蚀性较好，但有毒，为降低对环境的污染，必须减少丙炔醇的使用量。而碘化钾的缓蚀率较高，但价格高且用量大。因此为降低成本，减少污染，对两者进行复配研究。

表 1 为 60 ℃时丙炔醇和 KI 在不同配比下对 Q235 碳钢的缓蚀性能。由表 1 可知，丙炔醇与 KI 具有非常好的协同效应。在两者的最佳使用浓度基础上进行复配研究，复配使用时，不断降低丙炔醇和 KI 的使用浓度，复配剂均具有良好的缓蚀性能。当丙炔醇和 KI 的质量浓度分别降为 15、250 mg/L 时，缓蚀率为 90.33%。在此基础上调整两者浓度，得到两个优选二元配比，配比 A 为丙炔醇 18 mg/L + KI 250 mg/L，配比 B 为丙炔醇 15 mg/L + KI 300 mg/L，缓蚀率均达 98%。

表 1　60 ℃时丙炔醇和碘化钾复配

Tab.1　Return-service experiment of propargyl alcohol and potassium iodide at 60 ℃

$\rho_{丙}$/(mg · L^{-1})	ρ_{KI}/(mg · L^{-1})	v/(g · m^{-2} · h^{-1})	η/%
120	0	10.29	93.04
	250	1.51	98.98
	500	1.29	99.13
	1000	0.99	99.33
60	0	24.6	83.35
	250	8.13	94.50
	500	1.51	98.98
30	0	100.57	31.94
	250	2.13	98.56
	500	1.01	99.32
15	0	123.79	16.32
	125	61.45	58.46
	250	14.30	90.33

表 2 为不同温度下 A、B 复配剂在硫酸介质中对 N80 碳钢的缓蚀情况。由表 2 可以看出，复配剂 A 在 90 ℃时缓蚀率降低至 52.7%，钢片表面出现点蚀，温度达到 100 ℃时缓蚀率降至 3.6%，且钢片表面腐蚀严重，说明复配剂 A 的耐温性比较差。复配剂 B 在 80 ℃具有良好的缓蚀性能，缓蚀率达 96%；当温度继续上升，缓蚀率开始下降，100 ℃时 B 的缓蚀率降低至 72.7%，钢片开始出现点蚀；120 ℃时与空白试片相比，复配剂 B 有加速缓蚀的现象。

表 2　不同温度下复配剂 A 和 B 缓蚀效果

Tab.2　The corrosion inhibition effect of compound A and B at different temperature

温度/℃	η_A / %	η_B / %
60	98.3	98.5
80	93	96
90	52.7	89.7
100	3.6	72.7

2.3　丙炔醇吸附热力学计算

通过拟合丙炔醇失重法数据，探究缓蚀剂在金属表面的吸附机理。拟合成直线后，对比几种吸附等温模型，发现基本符合 Langmuir 吸附等温式。最佳拟合直线是以 c/θ（θ 为缓蚀率）对丙炔醇浓度 c 进行直线拟合，拟合结果见图 3。

由图 3 可知，拟合的相关系数为 0.9925，基本符合 Langmuir 吸附等温式。热力学吸附平衡常数 K 的大小表示吸附物质之间吸附能力的强弱，K 值越大，吸附能力越强，缓蚀性能越好。图 3 中直线的截距为 0.2284，计算得 K=2.45×10^5 L/mol，可以看出金属和丙炔醇之间有很强的吸附作用，可以认为两者间的化学吸附是由于电子的转移和共享而产生的[11]。根据 K 与标准吸附吉布斯函数 $\Delta G_{ads}^{\ominus}$ 的关系式，计算得 $\Delta G_{ads}^{\ominus}$ = –40.7 kJ/mol。$\Delta G_{ads}^{\ominus}$ 为负值说明吸附过程的自发性和吸附层的稳定性。当 $\Delta G_{ads}^{\ominus} \geq$–20 kJ/mol 时是物理吸附，当 $\Delta G_{ads}^{\ominus} \leq$–40 kJ/mol 时是化学吸附，位于两者之间则为弱化学吸附[12]。所以，丙炔醇在酸液中的吸附为化学吸附，而且吸附过程可以自发有效地进行，能够有效地抑制金属的腐蚀。

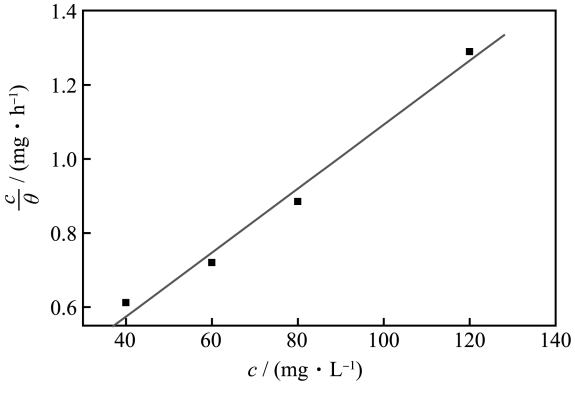


图 3　Langmuir 吸附等温模型

Fig.3 Langmuir isotherm adsorption model

2.4　腐蚀动力学计算

复配剂 B 在不同温度下的缓蚀效果较好。腐蚀过程的表观活化能 E_a 可由 Arrhenius 公式的斜率计算所得：$\ln v = -E_a/(RT) + \ln A$，其中 v 是缓蚀剂的腐蚀速率，A 为指前因子。

图 4 为利用 origin 对 ln$v$ 和 1000/T 进行线性拟合所得图。由图 4 可知，空白和添加复配剂 B 的相关系数分别为 0.9957 和 0.9993，都接近于 1。通过计算得出，空白条件下的表观活化能 E_a=36.4 kJ/mol，添加缓蚀剂时的表观活化能 E_a=167.1 kJ/mol。在化学反应中，E_a 越大，反应过程的阻力增大，反应速率越低[12]。添加缓蚀剂后 E_a 的增幅较大，说明腐蚀过程的反应速率极低，腐蚀极难进行，金属表面缓蚀剂的吸附阻碍了反应的进行，表明缓蚀剂在使用温度低于 100 ℃时有极好的缓蚀性能。

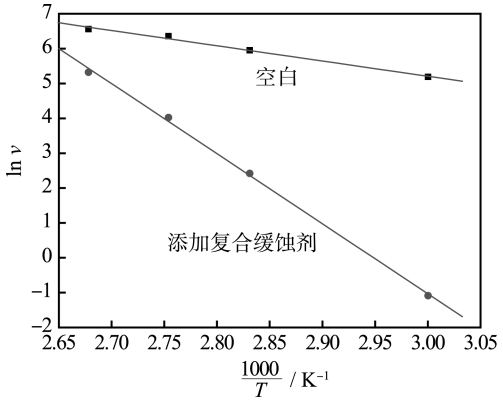


图 4　空白条件下和添加复配剂 B 时的 Arrhenius 图

Fig.4 Arrhenius plots for carbon steel in H_2SO_4 solution without and with compound B

2.5　极化曲线分析

图 5 是 Q235 碳钢电极浸泡在 40 ℃空白介质以及添加缓蚀剂的 10%硫酸介质中 30 min 后测得的极化曲线，相应的极化曲线参数列于表 3。由图 5 可知，加入缓蚀剂后，极化曲线的腐蚀电位均未发生明显变化，但腐蚀电流密度降低，说明丙炔醇、KI、复配剂 A、复配剂 B 能够在金属表面形成吸附膜，起到了缓蚀的效果。利用 Tafel 外推法计算可得，复配剂 A、B 的缓蚀率都达到 90%以上，高

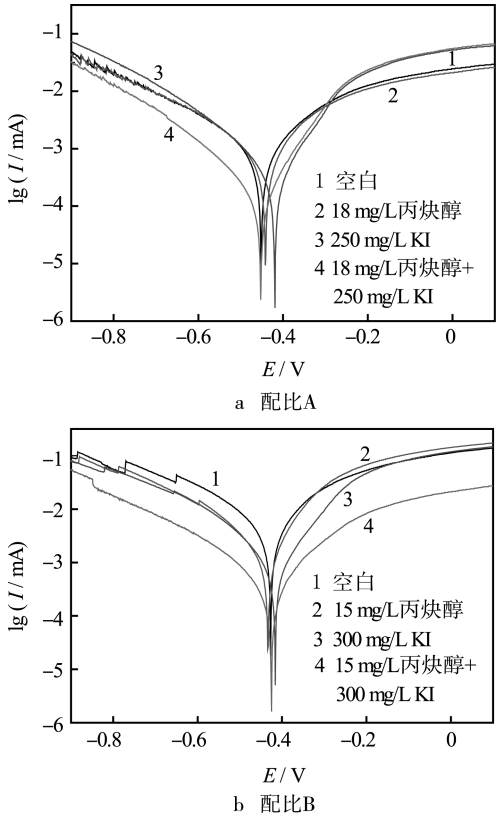


图 5　碳钢的极化曲线

Fig.5 Polarization curves of carbon steel

表 3　40 ℃时碳钢的极化曲线参数

Tab.3 Polarization parameters for carbon steel at 40 ℃

缓蚀剂	配比 A			配比 B		
	E_{corr}/mV	J_{corr}/(mA · cm^{-2})	η/%	E_{corr}/mV	J_{corr}/(mA · cm^{-2})	η/%
空白	452	4.29		427	20.77	
丙炔醇	442	3.53	17.72	434	17.29	16.75
KI	419	1.51	64.80	425	4.49	78.38
丙炔醇+KI	453	0.40	90.67	416	1.57	92.44

于单剂的缓蚀率，与失重法的结果一致[13]，说明丙炔醇和 KI 具有良好的协同作用。极化曲线结果说明了丙炔醇、KI、复配剂 A、复配剂 B 都能够抑制金属在酸液中的腐蚀，具有不同程度的缓蚀作用。

2.6　交流阻抗测试

通过交流阻抗测试，研究加入不同缓蚀剂对碳钢电极的缓蚀行为。图 6 和图 7 为碳钢电极浸泡于 40 ℃含有缓蚀剂和空白的硫酸溶液中 30 min 后测得的电化学阻抗谱图。

由图 6a 和图 7a 可知，Nyquist 图在整个频率范围内都近似于半圆弧，对应着一个时间常数的过程[13]。半圆直径的大小说明了腐蚀过程中电荷转移电阻 R_t 的大小，直径越大，则 R_t 值越大，金属溶解受到的阻力相应增大，缓蚀剂的缓蚀性能就越好。由图 6a 和图 7a 可以看出，R_t 值的大小顺序为配比>KI>丙炔醇>空白，说明复配剂的缓蚀率比单剂高。双电层电容 C_{dl} 的大小与电荷转移电阻 R_t 成反比，双电层电容的减小是由介电常数的减小和双电层厚度的增加导致的[14]，说明了缓蚀剂在金属-溶液界面的吸附起到了缓蚀作用。

低频点的阻抗模值|Z|代表了电极的耐腐蚀性，阻抗膜值越大，抗腐蚀性越好。阻抗模值公式为 $|Z|^2=(Z'^2+Z''^2)$，算得阻抗模值|Z|后，以|Z|对频率

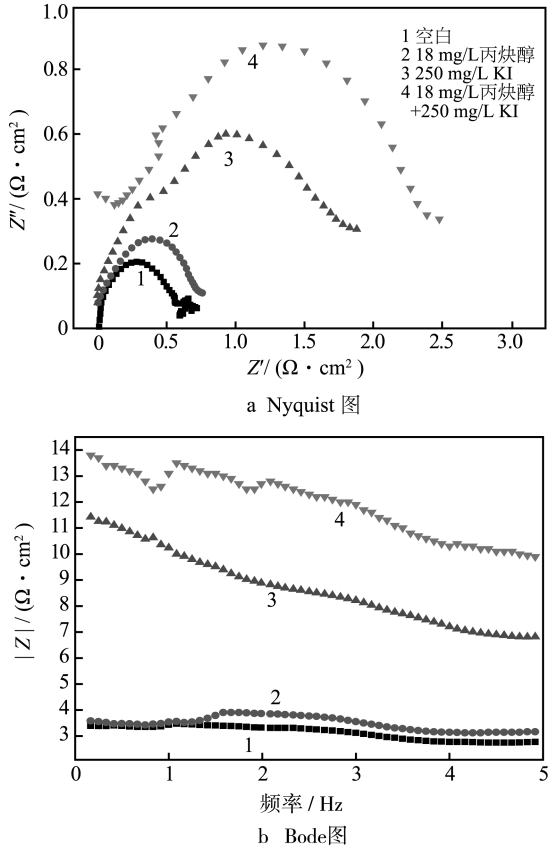


图 6　40 ℃下添加复配剂 A 时的阻抗谱

Fig.6 Electrochemical impedance plots in compound A at 40 ℃

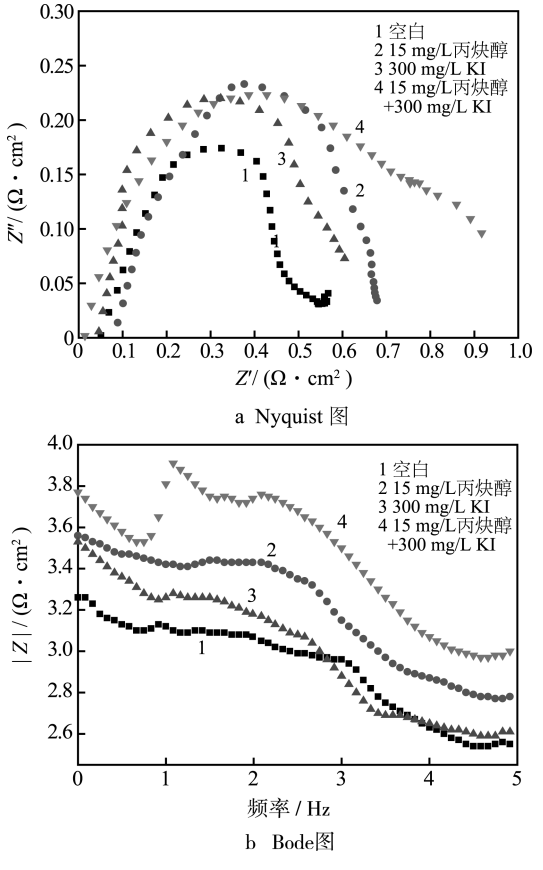


图 7　40 ℃下添加复配剂 B 时的阻抗谱

Fig.7 Electrochemical impedance plots in compound B at 40 ℃

作图得 Bode 图。由图 6b 和图 7b 可知，添加复配剂 A、B 时的|*Z*|值最大，说明了复配剂的缓蚀性能较单剂的效果好[15]。

Nyquist 图和 Bode 图两种阻抗谱图都说明了丙炔醇和 KI 的协同作用良好，在一定的温度下具有优异的缓蚀性能，且测试结果与失重实验和极化曲线的结果相一致。

3　结论

1）60 ℃时，在 10%硫酸溶液中，单独使用丙炔醇和碘化钾，两者质量浓度分别为 120 mg/L、1000 mg/L 时，缓蚀率分别为 93.04%和 97.87%。

2）丙炔醇和碘化钾协同作用良好，复配后使用浓度降低，缓蚀率增大。丙炔醇 18 mg/L + KI 250 mg/L 的复配剂 A 和丙炔醇 15 mg/L + KI 300 mg/L 的复配剂 B 在 60 ℃时缓蚀率均达 98%。

3）复配剂 A 在 80 ℃时具有良好的缓蚀性能，复配剂 B 的使用温度为 100 ℃时缓蚀率为 73%，继续升高温度，缓蚀效果急剧下降。

4）热力学和动力学结果表明，缓蚀剂在金属表面的吸附为化学吸附，符合 Langmuir 吸附等温模型。

参考文献

[1] 古海娟. 高温缓蚀剂配方筛选及评价研究[J]. 油气田地面工程, 2009, 28(6): 21—22.
GU Hai-juan. The Study of Selecting and Evaluating Corrosion Inhibitor Formula at High Temperature[J]. Oil-Gas Field Surface Engineering, 2009, 28(6): 21—22.

[2] ANSARI K R, QURAISHI M A, AMBRISH S. Pyridine Derivatives as Corrosion Inhibitors for N80 Steel in 15% HCl: Electrochemical, Surface and Quantum Chemical Studies[J]. Measurement, 2015, 76:136—147.

[3] 高建村, 冯丽. 新型耐高温油气田酸化缓蚀剂的合成与评价[J]. 新疆石油天然气, 2007, 3(2):47—48.
GAO Jian-cun, FENG Li. The Synthesis and Evaluation of New Type Acid Corrosion Inhibitor for High Temperature Oil and Gas Field[J]. Xinjiang Oil & Gas, 2007, 3(2): 47—48.

[4] RINERA-GRAU L M, CASALES M, REGLA I, et al. H_2S Corrosion Inhibition of Carbon Steel by a Coconut-modified Imidazoline[J]. International Journal of Electrochem Science, 2012, 7: 12391—12403.

[5] LIU Y C, ZHANG Y L, YUAN J M. Influence of Produced Water with High Salinity and Corrosion Inhibitors on the Corrosion of Water Injection Pipe in Tuha Oil field[J]. Engineering Failure Analysis, 2014, 45: 225—233.

[6] PANOSSIAN Z, ALMEIDA N L D. Corrosion of Carbon Steel Pipes and Tanks by Concentrated Sulfuric Acid: A Review[J]. Corrosion Science, 2012, 58: 1—11.

[7] MATJAZ F, JENNIFER J. Application of Corrosion Inhibitors for Steels in Acidic Media for the Oil and Gas Industry: a Review[J]. Corrosion Science, 2014, 86: 17—44.

[8] 杨永飞. 高温酸化缓蚀剂研究[D]. 北京:中国石油大学, 2004.
YANG Yong-fei. Study on Corrosion Inhibitor for High-temperature Acidification[D]. Beijing: China University of Petroleum, 2004.

[9] YAZDZAD A R, SHAHRABI T, HOSSEINI M G. Inhibition of 3003 Aluminum Alloy Corrosion by Propargyl Alcohol and Tartrate Ion and Their Synergistic Effects in 0.5% NaCl Solution[J]. Materials Chemistry and Physics, 2008, 109:199—205.

[10] 黄开宏, 周坤, 芮玉兰. 色氨酸复配缓蚀剂对碳钢在硫酸中的缓蚀性能[J]. 表面技术, 2012, 41(5): 21—29.
HUANG Kai-hong, ZHOU Kun, RUI Yu-lan. The Corrosion Inhibition of Tryptophan and Its Compound for Carbon Steel in H_2SO_4 Solution[J]. Surface Technology, 2012, 41(5): 21—29.

[11] MORETTI G, GUIDI F, FABRIS F. Corrosion Inhibition of the Mild Steel in 0.5 mol/L HCl by 2-butyl- hexahydropyrrolo[1,2-b][1,2]oxazole[J]. Corrosion Science, 2013, 76: 206—218.

[12] ATKINS P W. Physical Chemistry[M]. London:Oxford University Press, 1999: 857.

[13] 曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论[M]. 北京:科学出版社, 2002.
CAO Chu-nan, ZHANG Jian-qing. An Introduction to Electrochemical Impedance Spectroscopy[M]. Beijing: Science Press, 2002.

[14] 曹毅, 芮玉兰, 黄开宏. HCl 溶液中氨基酸复合缓蚀剂对碳钢的缓蚀作用[J]. 表面技术, 2011, 40(5):13—17.
CAO Yi, RUI Yu-lan, HUANG kai-hong. Inhibition Performances of Compound of Amino Acid Inhibitors for Carbon Steel in HCl Solution[J]. Surface Technology, 2011, 40(5): 13—17.

[15] YADAN M, BEHERA D, SHARMA U. Nontoxic Corrosion Inhibitors for N80 Steel in Hydrochloric Acid[J]. Arabian Journal of Chemistry, 2012, 175(4): 68—77.