

# 注水介质中喹啉缓蚀剂对管线钢的缓蚀作用研究

张颖, 董国强, 胡凌艳

(兵器工业卫生研究所 安全评价中心, 西安 710065)

**摘要:** **目的** 在注水介质中加入喹啉缓蚀剂可有效防止石油设备的腐蚀, 注水管表面形成的钝化膜可减小注水介质的腐蚀, 研究喹啉缓蚀剂在 X70 钢表面的吸附膜的生长规律。 **方法** 采用恒电位快速划伤法, 利用高场强离子传导模型对划伤数据进行计算。 **结果** 高场强离子传导模型不完全适用于喹啉缓蚀剂在注水介质中 X70 钢表面的生长过程。通过进一步函数拟合, 发现模拟注水介质中喹啉缓蚀剂在 X70 钢表面的吸附膜生长动力学规律遵循  $J(t) = C_1 \exp(-\alpha t) + C_2 \exp(-\beta t) + C_0$ 。 **结论** 添加 0.3%, 0.6% (质量分数) 喹啉缓蚀剂后, 电流衰减过程中的电流波动较大, 形成的膜稳定性较差, 划痕区域有发生局部腐蚀的可能性; 添加 0.9% (质量分数) 喹啉缓蚀剂后, 拟合曲线与实测电流衰减曲线吻合度达到 0.9983, 电流波动较小, 缓蚀剂吸附膜的稳定性较好。注水介质中, 喹啉缓蚀剂含量越高, 吸附成膜的质量越好, 划伤前后电流密度差越小, 划痕表面吸附膜生长状态与未划伤表面吸附膜状态一致, 即在较高含量下喹啉吸附膜在受破损的钢表面能快速吸附成膜, 能够对试样起到快速全面的保护作用。

**关键词:** X70 管线钢; 喹啉季铵盐; 高场强离子传导模型; 划伤电极法

**中图分类号:** TG174.42

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1001-3660(2015)06-0088-05

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2015.06.017

## Research on Corrosion Inhibition Effect of Quinoline Inhibitor in Injection Water Media on Pipeline Steel

ZHANG Ying, DONG Guo-qiang, HU Ling-yan

(Safety Evaluation Center, Institute of Industrial Hygiene of Ordnance Industry, Xi'an 710065, China)

**ABSTRACT:** **Objective** To investigate the growth pattern of quinoline adsorption film on X70 steel surface in the context that the injection water with corrosion inhibitors can effectively prevent the oil devices from corrosion and the film formed on the pipeline surface can alleviate the injection water corrosion. **Methods** The data obtained from scratch test were calculated using high field ion conduction model by potentiostatic rapid scratch method. **Results** The results showed that the high field ion conduction model was only applicable for a part of adsorbing process of quinoline. The mathematic simulation by further function fitting found that the growth pattern of quinoline adsorption film on X70 steel surface in simulated media followed the equation:  $J(t) = C_1 \exp(-\alpha t) + C_2 \exp(-\beta t) + C_0$ . **Conclusion** At the concentration of 0.3%, 0.6% (mass fraction) quinoline, current fluctuated obviously and the stability of the forming film was worse. There was a possibility of local corrosion in scratch area. At the concentration of 0.9% (mass fraction) quinoline, the goodness of fit between the simulated curve and the true current decay curve reached 0.9983, the current fluctuated slightly and the stability of inhibitor adsorption film was better. In the injection water media, the content of quin-

收稿日期: 2014-12-27; 修订日期: 2015-01-30

Received: 2014-12-27; Revised: 2015-01-30

作者简介: 张颖(1982—), 女, 陕西人, 硕士, 工程师, 主要从事材料的安全评价和安全管理等方面的研究。

**Biography:** ZHANG Ying(1982—), Female, from Shaanxi, Master, Engineer, Research focus: safety evaluation & Safety management of material.

oline was higher, the quality of the forming film was better and the difference of the current density was smaller before and after scratch. The growth state of the adsorption film on the scratch surface and no-scratch surface were in a consistent state. The quino-line adsorption film could rapidly form on the damaged steel surface at the higher concentration which had a quick and overall protective effect for the sample.

**KEY WORDS:** X70 pipeline steel; quaternary ammonium salt; high field ion conduction model; scratching electrode method

石油管线钢在注水系统中的腐蚀已经成为石油工业的突出问题。油田注水系统的腐蚀往往会导致整个系统无法进行正常作业,影响油田的正常生产以及各项工作的进行,从不同程度上影响了油田的经济效益<sup>[1-3]</sup>。油田注水为高矿化度 NaCl 和 NaHCO<sub>3</sub> 混合型水质,高含盐量增加了水的导电性,使注水的腐蚀性相应增强<sup>[4]</sup>。目前,大多数油田注水系统使用的保护技术主要为选择适合的材料或改变材料的组成,采取电化学保护技术、表面处理技术,以及改变环境的介质条件等。防止油田回注水腐蚀注水系统设备的最简单有效的手段是向注水中加入缓蚀剂<sup>[5-8]</sup>,所添加缓蚀剂效果显著与否在很大程度上依赖于缓蚀剂的成膜能力。成膜快、膜质量好、破损后易修复,则说明该缓蚀剂能起到很好的防护作用<sup>[9-13]</sup>。本文针对石油管道注水系统的腐蚀问题,采用添加一种喹啉缓蚀剂作为改变注水系统介质的添加剂,利用快速划伤法评价该缓蚀剂在管线钢表面吸附膜的性能,为缓蚀剂在石油注水系统中的应用提供一定的理论依据。

1 实验

划伤装置如图 1 所示。实验装置由一端封嵌在聚四氟乙烯(PTFE)盖帽中的玻璃槽组成。顶端盖帽含有不同的孔,分别用来插入 X70 钢试样、参比电极、铂电极及划痕仪。划痕仪是由一根笔直的不锈钢棒和金刚石刀头组装而成,可以水平旋转并快速向上移动。试样尺寸为 25 mm×10 mm×10 mm,将导线焊接到 10 mm×10 mm 的一端,用环氧树脂封固 10 mm×10 mm 两端,留出其余 4 个工作面,将 4 个工作面逐级砂

纸打磨,为防止打磨痕迹对划痕数据采集的影响,对试样进行抛光处理。

将抛光好的 X70 钢试样浸泡在添加不同含量的喹啉缓蚀剂注水介质中 3 h,使缓蚀剂吸附膜稳定地形成,3 h 后将辅助电极和参比电极插入实验装置。将 CS350 电化学工作站与电极分别对应连接,然后对试样进行恒电位极化测试。极化开始后大约 60 s,用划刀对试样表面进行快速划伤。为了确保实验的重现性,每一种溶液中进行 4 次划伤(试样每面一次),每次划伤之间间隔 20 min,以确保前一次的电流暂态从划伤中衰减完全。划伤过程完成后,从溶液中移出试样,在干燥箱内烘干,然后在光学显微镜下观察试样表面及划痕区域腐蚀情况。

图 2 是一种典型的恒电位划伤过程中电流随时间的变化曲线。图 2 中, O 点代表刀头开始和试样表面接触的时间, A 点代表刀头离开电极表面的时间。 O 点到 A 点电流密度增大,主要是由于划痕面积的增加引起的, A 点以后的电流密度随时间的变化反映了划痕上膜的形成速率。为了定量分析电流的衰减过程,对 A 点以后的衰减过程用 origin 软件进行拟合。

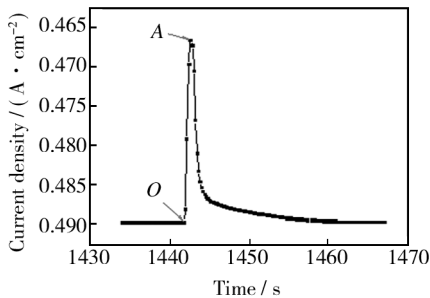


图 2 划伤过程中电流随时间的变化关系  
Fig. 2 Typical graph of current density vs. time during scratching

2 结果与讨论

2.1 划伤数据分析

图 3 为 25 ℃ 条件下, X70 管线钢在分别添加 0.3% , 0.6% , 0.9% (质量分数) 喹啉缓蚀剂的注水介质中实测的划伤前后电流密度随时间的变化。

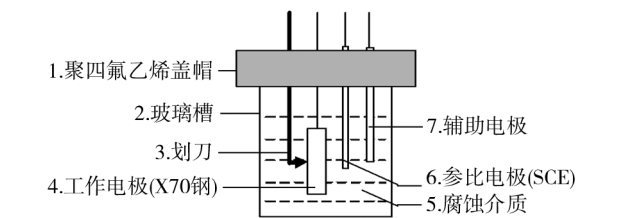


图 1 划伤装置  
Fig. 1 Scratch equipment

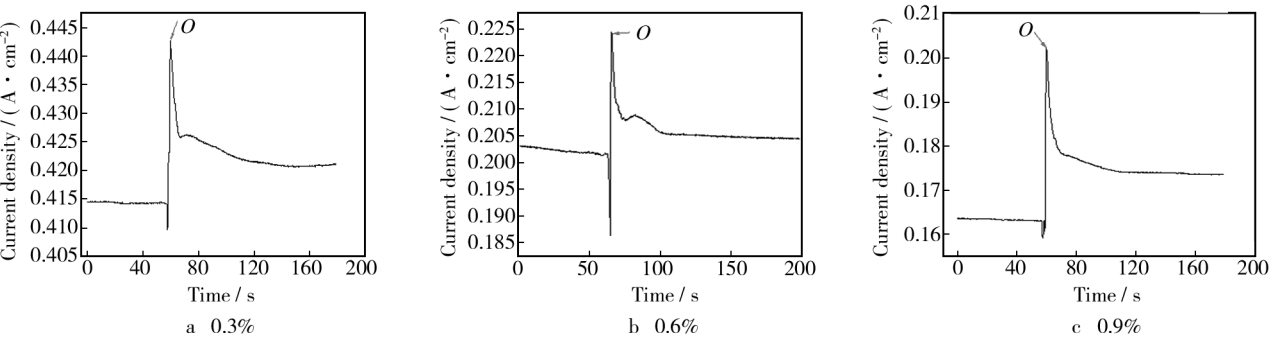


图3 X70 管线钢在不同喹啉缓蚀剂含量的注水介质中划伤前后电流密度随时间的变化

Fig.3 Plots of current density vs. time of X70 pipeline steel before and after scratch in injection water media with different concentrations of quinoline

由图3可见,划伤进行前试样在模拟腐蚀介质中的电流密度保持稳定;划伤进行时,电流密度快速增加,很快在5~6 s内衰减至稳定状态。电流密度较划伤前增加,这可能是由于缓蚀剂吸附膜在划痕处重新吸附的膜层没有初始生长的膜层致密;或者是由于划伤进行后,划痕区域相当于一条裂纹,成为试样表面的一个缺陷,因此 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{S}^{2-}$ 等侵蚀性阴离子会在划痕区域聚集,产生局部腐蚀,影响了缓蚀剂重新吸附的膜层的质量,从而导致电流密度增加。

图4为添加0.3%喹啉缓蚀剂注水介质中试样划伤后,在金相显微镜下分别放大100倍、200倍和400倍的显微照片。由图可见,划痕区域外附着了一层致密的吸附膜,膜均匀分布在试样表面,而划痕区域内部有明显可见的点蚀坑;由于划伤,划痕区域成为试样表面的缺陷区域,侵蚀性阴离子在此聚集,阻碍膜

的吸附再生长,但是并不能完全阻碍,这就是划伤后电流密度不能衰减至初始状态的原因。

表1为X70钢在添加不同含量的喹啉缓蚀剂模拟注水介质中的划伤之前的电流密度 $J_{\text{ps}}$ 、峰值电流密度 $J_{\text{bare}}$ 、划伤后120 s内的总电荷 $q_{t=120}$ 和电流密度 $J_{t=120}$ 。利用表1定量分析添加不同含量缓蚀剂对划伤前后电流密度的影响。通过用划伤前15 s的平均电流值除以总的试样面积来计算 $J_{\text{ps}}$ 。假设峰值电流密度代表裸露表面的电流密度<sup>[14]</sup>。由表1可见,随缓蚀剂含量的增加,划伤前15 s的稳态电流密度 $J_{\text{ps}}$ 减小,划伤后120 s内划痕区域吸附膜生长需要的电荷量 $q_{t=120}$ 也减小,这说明在添加较高含量缓蚀剂的注水介质中,缓蚀剂吸附膜的稳定性较高,且生成速率较快,能对试样表面起到更好的缓蚀效果。

表1 添加不同含量喹啉缓蚀剂注水介质中电流密度随时间变化曲线特征参数

Tab.1 The parameters of curves of current density in simulated media with different concentrations of quinoline

温度 /℃	质量 分数/%	$J_{\text{ps}}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	$J_{\text{bare}}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	$J_{t=120}/(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	$q_{t=120}/(\text{mC} \cdot \text{cm}^{-2})$
25	0.3	0.4143	0.4426	0.4208	50.49
	0.6	0.2014	0.22428	0.2046	24.60
	0.9	0.1632	0.20205	0.1735	20.96

2.2 缓蚀剂吸附膜再生长初期电流暂态分析和建模

根据Burststein和Marshall等的观点,如果膜生长遵循离子导通机理,其动力学规律为<sup>[15]</sup>:

$$J=A\exp\left(\frac{BV}{x}\right)$$

(1)

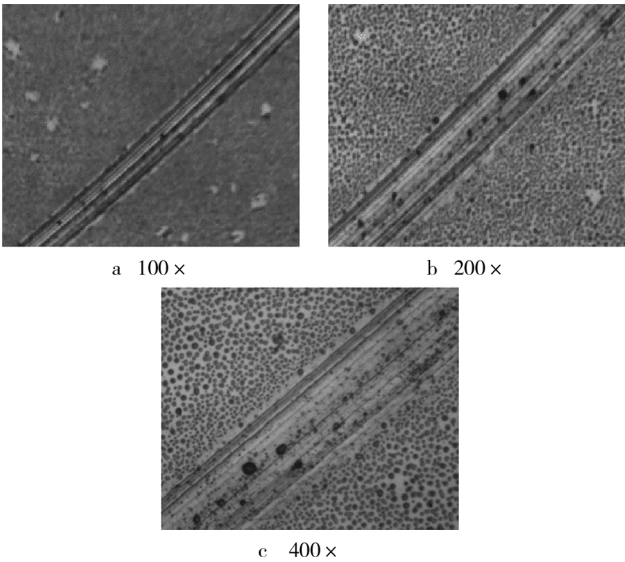


图4 划伤后 X70 钢试样表面金相显微照片

Fig.4 Micrograph of X70 steel surface after scratching

式中: $V$  是贯穿膜的电压差, $x$  是膜厚度, $A,B$  分别是与离子迁移速率有关的常数。

假设流过单位面积的裸露表面上所有电量都用于增加膜厚度,没有溶解发生,那么在时间  $t$  内流过的电量  $q$  与膜的厚度  $x$  有如下关系:

$$q=\frac{Z\rho Fx}{M}$$

(2)

式中: $M$  是摩尔质量, $\rho$  是膜的密度, $F$  是法拉第常数。将式(2)代入式(1)中,经过整理并取对数后,可得:

$$\lg J=\lg A+\frac{BVZF\rho}{2.3Mq}$$

(3)

由式(3)可知, $\lg J$  和  $1/q$  呈线性关系。

根据实验中测得的电流密度随时间衰减曲线数据作出  $\lg J$  和  $1/q$  的关系图,如图 5 所示。根据上述模型,如果膜生长遵循该模型,则  $\lg J$  和  $1/q$  应该表现为线性关系。然而,由图 5 可知,整个电流随时间衰减过程没有如模型预期的线性关系。这主要是由于该模型存在一个问题,即:假设所有经过划痕表面的电量都参与到膜层的形成过程,膜溶解和金属溶解对初期电流暂态的影响被忽略。但是从分段来看,图中,a—b 部分呈非线性关系,b—c 部分呈线性关系。这是由于当新鲜表面裸露在添加缓蚀剂的介质中时,首先发生金属的溶解,缓蚀剂分子的吸附过程先是替代金属表面的水分子,再与金属阳离子结合成络合物覆盖于金属表面,金属的溶解速度大于缓蚀剂分子的膜层的形成速度,单分子吸附膜层还未完全形成,从而导致 a—b 段的  $\lg J$  和  $1/q$  偏离线性;这个过程非常短暂,几秒后成膜过程中所有流过的电荷均用于膜生长,此时膜层的生长遵从高电场离子导通机理。

为了进一步研究膜的生长速率,图 2 中  $O$  点以

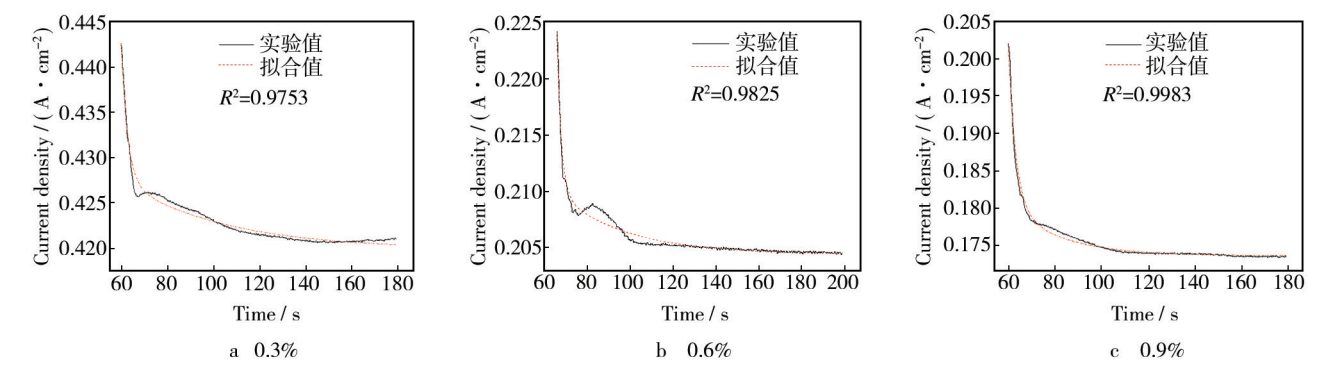


图 6 不同含量喹啉缓蚀剂注水介质中 X70 钢划伤后电流时间衰减拟合曲线

Fig. 6 Simulated curves of current density after scratching decreasing with time of X70 steel in simulated media with different concentrations of quinoline

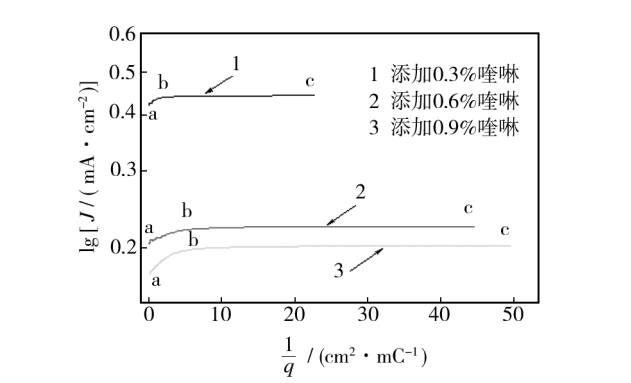


图 5 不同含量喹啉缓蚀剂模拟注水介质中  $\lg J$  和  $1/q$  的关系

Fig. 5 Graphs of  $\lg J$  vs.  $1/q$  in simulated injection water media with different concentrations of quinoline

后,表示吸附膜的生长阶段,对其采用单指数函数及双指数函数进行曲线拟合,最后发现与如下公式十分吻合:

$$J(t)=C_1\exp(-\alpha t)+C_2\exp(-\beta t)+C_0$$

(4)

式中: $C_1,C_2,C_0,\alpha,\beta$  均为常数。

由图 6a 和图 6b 可见,在缓蚀剂吸附膜修复再生生长达到稳定之前,即 75 ~ 100 s 时间段内,曲线斜率骤变吻合度相对较小,该时间段内电流密度波动原因有 2 个:1) 由于划痕中局部腐蚀过程开始发生;2) 由于缓蚀剂吸附膜的生长和溶解处于动态平衡过程,从而造成电流衰减中的波动。添加 0.9% 喹啉缓蚀剂后,拟合曲线与实测电流衰减曲线吻合度达到 0.9983,说明该缓蚀剂含量下,缓蚀剂吸附膜的稳定性较好,对划痕区域内的局部腐蚀能起到很好的抑制,电流波动较少,重新吸附成膜的膜质量优于较低浓度缓蚀剂的膜质量,对试样起到更好的保护作用。



### 3 结论

采用恒电位快速划伤法,结合数学拟合,研究了喹啉缓蚀剂在 X70 钢表面的吸附膜的生长规律,得出以下结论。

1) 高场强离子传导模型只适用于喹啉缓蚀剂在注水介质中 X70 钢表面生长的初期过程。

2) 模拟注水介质中喹啉缓蚀剂在 X70 钢表面的吸附膜生长动力学规律遵循  $J(t) = C_1 \exp(-\alpha t) + C_2 \exp(-\beta t) + C_0$ 。添加 0.9% 喹啉缓蚀剂后,拟合曲线与实测电流衰减曲线吻合度达到 0.9983,缓蚀剂吸附膜的稳定性较好,电流波动较少,重新吸附成膜的膜质量优于浓度较小时,能够对试样起到更好的保护作用。

### 参考文献

- [1] 崔硕,霍海波. 吴起采油厂注水系统腐蚀机理及影响因素研究[J]. 辽宁化工,2013,42(10):1203—1206.  
CUI Shuo, HUO Hai-bo. The Study of Corrosion Mechanism and Influencing Factors of Water Injection System of Wuqi Oil Production [J]. Liaoning Chemical Industry, 2013, 42(10):1203—1206.
- [2] 宋福政,卢继源,文华,等. 高含水油田注水系统腐蚀分析及控制对策[J]. 内蒙古石油化工,2007,9(7):138—139.  
SUN Fu-zheng, LU Ji-yuan, WEN Hua, et al. High Water Cut oil Field Water Flood System's Corrosion Analysis and Control Countermeasures[J]. Inner Mongolia Petrochemical Industry, 2007, 9(7):138—139.
- [3] 刘宇,郭书海,朱月娥,等. 采油污水会用水伴采系统缓蚀阻垢剂研究[J]. 工业水处理,2008,28(6):43—46.  
LIU Yu, GUO Shu-hai, ZHU Yue-e, et al. Research of Corrosion-scale Inhibitor for Water Drive recovery System of Oil-bearing Wastewater Recycle[J]. Industrial Water Treatment, 2008, 28(6):43—46.
- [4] 李瑞涛,唐道林,黄春梅. 延长石油注水系统腐蚀因素分析及缓蚀剂的优选[J]. 石油和化工设备,2014,17(2):66—70.  
LI Rui-tao, TANG Dao-lin, HUANG Chun-mei. Optimization of Water Flood System Corrosion Factors and Corrosion Inhibitor of Yanchang Petroleum [J]. Petro & Chemical Equipment, 2014, 17(2):66—70.
- [5] 解旭东. 油田注水系统腐蚀原因及对策[J]. 油气田地面工程,2013,32(9):113—115.  
XIE Xu-dong. The Corrosion Causes and Countermeasures of Oilfield Water Injection System[J]. Oil Gas field Surface Engineering, 2013, 32(9):113—115.
- [6] TANG J W, SHAO Y W, GUO J B. The Effect of  $H_2S$  Concentration on the Corrosion Behavior of Carbon Steel at 90 °C [J]. Corrosion Science, 2010, 52(4):2050—2058.
- [7] CLAUDIA C, OMAR R, MAGDALENA S. Corrosion of Low Carbon Steel by Microorganisms from the 'Pigging' Operation Debris in Water Injection Pipelines [J]. Bioelectrochemistry, 2014, 97(6):97—109.
- [8] DONG Bin, XU Ying. Effects of Pipeline Corrosion on the Injection Water Quality of Low Permeability in Oilfield [J]. Desalination, 2013, 326(8):141—147.
- [9] LI Xiang-hong. Blue Tetrazolium as a Novel Corrosion Inhibitor for Cold Rolled Steel in Hydrochloric Acid Solution [J]. Corrosion Science, 2010, 52(9):2786—2792.
- [10] VAKILI M. Water-base Acrylic Terpolymer as a Corrosion Inhibitor for SAE1018 in Simulated Sour Petroleum Solution in Stagnant and Hydrodynamic Conditions [J]. Corrosion Science, 2012, 64(1):44—54.
- [11] ORTEGATOLEDIO D.  $CO_2$  Corrosion Inhibition of X-120 Pipeline Steel by a Modified Imidazoline under Flow Conditions [J]. Corrosion Science, 2011, 53(11):3780—3787.
- [12] LI Xiang-hong. Inhibition Effect of 6-benzylaminopurine on the Corrosion of Cold Rolled Steel in  $H_2SO_4$  Solution [J]. Corrosion Science, 2009, 51(3):620—634.
- [13] TANG Li-bin. The Synergistic Inhibition between 8-hydroxy-quinoline and Chloride Ion for the Corrosion of Cold Rolled Steel in 0.5M Sulfuric Acid [J]. Materials Chemistry and Physics, 2006, 95:29—38.
- [14] LINDSEY R. Repassivation Behavior of X65 Pipeline Steel in Fuel Grade Ethanol and Its Implications for the Stress Corrosion Cracking Mechanism [J]. Corrosion Science, 2012, 65(2):238—248.
- [15] 李德林,朱日彰,张文奇. 321 不锈钢单晶体在 3.5%  $MgCl_2$  水溶液中的再钝化过程 [J]. 中国科学, 1989, 2(2):210—216.  
LI De-lin, ZHU Ri-zhang, ZHANG Wen-qi. The Passivation Process Again of 321 Stainless Steel Single Crystal in the 3.5%  $MgCl_2$  Aqueous Solution [J]. Science China, 1989, 2(2):210—216.