

二氧化碳腐蚀缓蚀剂及其缓蚀机理的研究进展

王梦^a, 张静^{a,b}

(中国海洋大学 a.化学化工学院 b. 海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室, 山东 青岛 266100)

摘 要: 首先分别论述了单组分缓蚀剂和复配型缓蚀剂的缓蚀机理, 即不同类型的缓蚀剂在金属表面所具有的不同吸附过程。单组分缓蚀剂中特殊的分子基团在金属表面通过物理吸附、化学吸附或混合吸附过程起到缓蚀作用, 复配型缓蚀剂在金属表面通过各组分间协同吸附或竞争吸附过程起到缓蚀作用, 并指出了缓蚀机理的研究所存在的问题。然后, 主要综述了近几年来国内外对用于二氧化碳腐蚀缓蚀剂的研究进展, 包括咪唑啉衍生物、表面活性剂、季铵盐、有机胺和复配型缓蚀剂, 结合缓蚀剂的分子结构和缓蚀效率等对其进行了阐述。介绍了几种用于二氧化碳腐蚀的新型缓蚀剂, 如多活性位点有机化合物、硫醇、席夫碱和聚合物等。最后针对二氧化碳腐蚀环境的复杂性, 对未来缓蚀剂及其缓蚀机理的研究方向进行了展望。

关键词: 二氧化碳腐蚀; 缓蚀剂; 缓蚀机理

中图分类号: TG174.42 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)10-0208-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.10.028

Research Progress on Carbon Dioxide Corrosion Inhibitor and Its Inhibition Mechanism

WANG Meng^a, ZHANG Jing^{a,b}

(a.School of Chemistry and Chemical Engineering, b.Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

ABSTRACT: Firstly, the corrosion inhibition mechanisms of single-component inhibitors and complex corrosion inhibitors were discussed respectively to confirm that the adsorption process of various corrosion inhibitors on metal surface was different. The special molecular group in a single component corrosion inhibitor acted as an inhibitor on the surface of the metal by physisorption, chemisorption or mixed adsorption. Complex corrosion inhibitor acted as an inhibitor through the synergistic adsorption or competitive adsorption of each component on the metal surface. Then the problems existing in the mechanism of corrosion inhibition were pointed out. After that, the research progress of carbon dioxide corrosion inhibitors at home and abroad in recent years was reviewed mainly, including imidazoline derivatives, surfactants, quaternary ammonium salts, organic amines and complex corrosion inhibitors. Combined with the molecular structure of the inhibitor and the corrosion inhibition efficiency, these corrosion inhibitors were expounded. Several new corrosion inhibitors were introduced, including multiple active site organic compounds, mercaptan, schiff base and polymers. Finally, the future research direction of corrosion inhibitor and inhibi-

收稿日期: 2018-07-27; 修订日期: 2018-09-13

Received: 2018-07-27; Revised: 2018-09-13

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项 (201713060)

Fund: The Fundamental Research Funds for the Central Universities (201713060)

作者简介: 王梦 (1994—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为海洋腐蚀与防护。

Biography: WANG Meng (1994—), Female, Master, Research focus: marine corrosion and protection.

通讯作者: 张静 (1977—), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为海洋腐蚀与防护。邮箱: dmh217@ouc.edu.cn

Corresponding author: ZHANG Jing (1977—), Female, Doctor, Associate professor, Research focus: marine corrosion and protection. E-mail: dmh217@ouc.edu.cn

tion mechanism was prospected for complex carbon dioxide corrosion environment.

KEY WORDS: carbon dioxide corrosion; corrosion inhibitors; corrosion inhibition mechanism

在石油和天然气工业生产中,二氧化碳腐蚀会造成开采设备功能失效,输送管道损坏,还会带来一系列的安全问题和重大经济损失^[1]。二氧化碳溶于水后形成碳酸,逐级解离成 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} , 碳钢等金属设备在这种环境中产生铁的阳极溶解和阴极析氢反应, 即: $\text{Fe}-2\text{e}=\text{Fe}^{2+}$, $\text{H}^++2\text{e}=\text{H}_2$, $2\text{HCO}_3^-+2\text{e}=\text{H}_2+2\text{CO}_3^{2-}$, $2\text{H}_2\text{CO}_3+2\text{e}=\text{H}_2+2\text{HCO}_3^-$, 从而造成材料损坏^[2]。其中, 腐蚀产物碳酸铁是否具有保护性对碳钢的腐蚀缓解具有重要意义, 但碳酸铁的形成受多种因素的影响^[3-4]。因此, 二氧化碳腐蚀是一种较为复杂的过程, 添加缓蚀剂对于抑制二氧化碳腐蚀是一种经济又有效的措施。缓蚀剂不改变金属的结构和电位, 保护范围广, 实际应用中不会破坏石油天然气的生产过程, 高效绿色型缓蚀剂用量少, 对环境污染小。近几年, 用于抑制二氧化碳腐蚀的缓蚀剂的研发是国内外的研究热点, 其中咪唑啉、有机胺和季铵盐等种类较多。因二氧化碳腐蚀引发众多新问题, 如顶线腐蚀, 研究者们也相继开发出了很多新型缓蚀剂。

文中综述了国内外用于二氧化碳腐蚀环境中的缓蚀剂的研究现状, 并阐述了它们的缓蚀机理和今后的发展方向。

1 抑制 CO_2 腐蚀缓蚀剂的缓蚀机理

用于抑制二氧化碳腐蚀的缓蚀剂大多为有机缓蚀剂, 有机缓蚀剂因特殊的分子结构可通过吸附实现缓蚀。

1.1 单组分缓蚀剂的缓蚀机理

单组分缓蚀剂在金属表面的吸附有多种类型, 如物理吸附、化学吸附和混合吸附, 通过吸附过程的吉布斯自由能和金属与缓蚀剂分子之间是否形成化学键可以判断其吸附类型。

缓蚀剂分子与金属表面通过分子间作用力产生物理吸附。Z. Belarbi 等人^[5]研究了己硫醇、癸硫醇和 11-巯基十一烷酸对 X65 钢在 CO_2 饱和的 1%NaCl 溶液中的缓蚀作用及机理。XPS 结果显示不存在 $\text{Fe}-\text{S}$ 键, 所以硫醇在碳钢表面是物理吸附过程, 硫原子的自由电子对与铁形成范德华力二次键。在研究咖啡因和尼古丁对 1018 碳钢在 CO_2 饱和的 3% NaCl 溶液中的缓蚀行为过程中, 发现两种缓蚀剂与金属因静电作用而产生物理吸附。 CO_2 在 NaCl 溶液中形成碳酸使金属表面带正电荷, Cl^- 吸附在金属表面起到桥联作用, 与质子化的缓蚀分子通过静电作用形成 $(\text{Fe}^+ \text{Cl}^- \text{inhibitor}^+)_{\text{ads}}$ 吸附体系^[6]。12-氨基十二烷酸 (AA) 的吸附过程是自发、可逆的物理吸附, 在碳钢表面形成

自组装单层缓蚀膜, 减少了腐蚀性离子进入碳钢表面的途径, 分子中 $(-\text{CH}_2)_{11}$ 链形成了紧密的疏水屏障^[7]。

化学吸附的产生是由于缓蚀剂分子中杂原子或极性基团提供的电子对或 π 电子与金属的空轨道结合。有关文献^[8]研究了低聚物 4-乙基哌啶在 CO_2 盐溶液中对碳钢的缓蚀, 低聚物 4-乙基哌啶分子中 N 原子上的孤对电子可以与铁的 3d 空轨道形成配位键, 产生化学吸附。随着温度升高, 吸附分子 (疏水链) 之间的排斥力增加, 分子更紧密地吸附在金属表面, 低聚物 4-乙基哌啶解决了高温二氧化碳腐蚀问题。脂肪酰胺的缓蚀机理^[9]是氨基与金属形成配位键, 烃链形成致密的疏水膜。

混合吸附是既有物理吸附又有化学吸附的现象。席夫碱 N,N-(吡啶-2,6-二基) bis (1-(4-甲基氧苯基)-甲胺) (PM) 在 CO_2 饱和的 3.5% NaCl 中能对 J55、N80 碳钢进行有效保护, PM 在碳钢表面的吸附过程是自发的混合吸附。量子化学计算表明, PM 有中性分子和质子化分子两种稳定形式, 中性分子的最高占据轨道与铁的费米能级距离近, 能差小, 向铁转移电子较容易, 质子化分子通过静电力与金属表面作用, PM 在铁表面能同时进行物理、化学混合型吸附而对碳钢进行保护^[10]。

1.2 复配缓蚀剂的缓蚀机理

复配缓蚀剂在单组分缓蚀剂物理吸附、化学吸附和混合吸附的基础上, 还存在分子间的协同吸附、竞争吸附等过程。

Zhao Jingmao 等人^[11]研究了油酸基咪唑啉 (OIM) 和苯甲酸钠 (SB) 在 CO_2 饱和的油田采出水中的缓蚀性能, OIM 分子最初自发吸附在金属表面, 20 min 后, SB 分子被吸附, 这是缓蚀剂间的共吸附现象。OIM 先吸附占据较多活性位点, SB 分子随后吸附使缓蚀膜更致密, 同时弥补了 OIM 由于分子间作用力产生的空隙部位。十八胺 (OCT) 和十四烷基三甲基溴化铵 (TTAB)^[12]在 H_2S 和 CO_2 共存溶液中对碳钢的缓蚀是物理吸附和化学吸附的混合过程: 一方面是 HS^- 离子起桥联作用的物理吸附, 另一方面是 TTAB 和 OCT 中的 N 原子将它们的孤对电子给予 Fe 原子的 3d 空轨道, 二者存在共吸附现象, TTAB 阳离子和 OCT 分子同时吸附在钢表面形成保护膜。

咪唑啉基不对称双季铵盐 (DBA) 和硫脲 (TU) 具有协同缓蚀作用, 实验中 DBA 与 TU 质量分数比例为 1:1, 总质量浓度为 100 mg/L 或 200 mg/L 时, 这种协同效应才比较明显^[13], 所以二者在金属表面的吸附可能存在竞争关系。Zhao Jingmao 等人研究了咪唑啉季铵盐 (QB) 和双子表面活性剂 (12-3OH-12) 在

H₂S 和 CO₂ 饱和的盐溶液中的协同机理, 结果表明, 低浓度缓蚀剂之间会产生协同效应。溶液中的 12-3OH-12 浓度较高时, 其阳离子优先吸附在钢表面, QB 分子被取代, 吸附量降低, 分子中 N⁺和固体表面(Fe)之间是平衡的, 而每个吸附的分子(N-Fe)都占据单个位点, 所以高浓度的 12-3OH-12 与 QB 的复配体系可以通过竞争吸附实现对金属的缓蚀^[14]。

咪唑啉衍生物(IM)和半胱氨酸(CYS)在 CO₂ 饱和盐水溶液中对碳钢有良好的缓蚀性能。IM 和 CYS 分别含有 N 原子和 S 原子, S 原子有两个孤立的电子对, 电负性比 N 原子小, 更容易提供电子与 Fe 形成配位键。因此, CYS 分子比 IM 分子更容易吸附在金属表面。初始吸附的 CYS 分子, 主要抑制金属表面的腐蚀反应, 随后吸附的 IM 分子具有较长的疏水烷基链主要抑制腐蚀介质的扩散过程, 同时阻止 CYS 分子解吸^[15]。与前两种吸附机理不同, 两种分子在抑制金属腐蚀过程中起不同作用, 这为以后缓蚀剂的复配机理研究提供了参考。

二氧化碳腐蚀环境比较复杂, 单组分缓蚀剂和复配型缓蚀剂有不同的缓蚀机理, 近几年对于缓蚀机理的研究仍然停留在简单的物理、化学吸附基础上, 新型缓蚀机理的发现, 需要研究者更进一步的研究。

2 抑制 CO₂ 腐蚀的缓蚀剂

2.1 咪唑啉衍生物

咪唑啉衍生物可作为盐酸、硫酸和二氧化碳腐蚀缓蚀剂, 咪唑啉环、侧链及其他基团的引入使分子有多个吸附位点和疏水基团, 毒性小, 稳定性强, 高温下也具有良好的缓蚀性^[16-18]。咪唑啉类缓蚀剂已经用于工业生产, 由于符合高效环保型缓蚀剂的要求, 一直是研究中的重点。

咪唑啉衍生物的分子结构主要包括咪唑啉环、R¹ 链和 R² 侧链(如图 1 所示), 这三部分在咪唑啉衍生物对金属的缓蚀过程中起着重要作用。赵景茂等人^[19]研究了咪唑啉缓蚀剂在 CO₂/H₂S 共存体系中的缓蚀效果, 缓蚀剂质量浓度为 100 mg/L 时, 缓蚀效率达 86.8%, 咪唑啉侧链引入的胺基乙撑数越多, 疏水性越强, 对金属的粘附力越大。R¹ 链较多引入烷基疏水链, 阻止腐蚀介质和金属接触。赵桐等人^[20]的研究结果表明, 烷基链长度增强了分子的疏水性, 碳链的碳数为 21 时, 缓蚀效果最佳。而且, 咪唑啉烷基疏水链中引入双键后能提升其疏水性, 增强对金属吸附的稳定性, 因而具有更好的缓蚀效果^[21]。侧链和烷基链双重引入的缓蚀剂可以抵制材料特殊类型的腐蚀, 如 1-(2-氨基乙基)-2-庚基咪唑啉可有效抑制缝隙腐蚀^[22]。咪唑啉类缓蚀剂的缓蚀性能还与流速和浓度有关。对 2-巯基苯并咪唑缓蚀效应的研究发现, 恒定浓度下, 缓蚀剂的性能取决于湍流条件, 与缓蚀剂分子从溶液

到钢表面扩散的增量有关; 流速恒定时, 缓蚀性能取决于其浓度, 随浓度增加, 腐蚀速率下降^[23]。在流动条件下, 通过增大缓蚀剂浓度降低金属的腐蚀速率并不是有效的措施, 需要加强对流速极值的研究。流速条件下, 加入 8.1×10^{-5} mol/L 羧乙基咪唑啉缓蚀剂, 在 500 r/min 时腐蚀速率最低^[24], 出现了流速临界值的现象, 但文献中没有做出具体的解释。Wang Bin 等人研究了浓度对咪唑啉衍生物缓蚀效率的影响, 结果表明, 浓度会影响缓蚀分子的吸附方式。硫脲基咪唑啉浓度为 0.15 mmol/dm³ 时, 缓蚀效率出现峰值, 浓度增大, 缓蚀分子由平行吸附转为垂直吸附, 占据较小的比表面积, 导致缓蚀效率急剧下降^[25]。

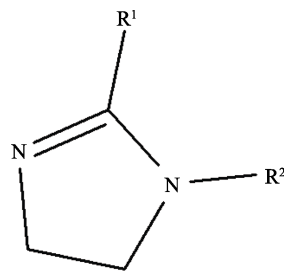


图 1 咪唑啉衍生物结构式

Fig.1 Structural formula of imidazoline derivative

2.2 表面活性剂

表面活性剂具有亲水性的极性基团和憎水性的非极性基团, 极性基团靠近水, 非极性基团远离水, 因这种结构特性可应用于缓蚀剂领域^[26]。十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)在铁表面可形成保护膜, 显著降低铁的腐蚀速率^[3]。对表面活性剂 Tween 80^[27]的研究, 结果表明, 缓蚀效率随着转速的增加而增大, Tween 80 在金属表面的吸附可抵制流速介质产生的剪切力。随着国内外对缓蚀剂研究的不断进行, 双子表面活性剂研究盛行。双子表面活性剂具有两个亲水基和疏水基, 由连接基将两个亲水基连接而成。疏水链长度的选择是研究的热点, 疏水链过短不能更好地将金属与腐蚀介质隔开, 疏水链过长会因水溶性而影响缓蚀效果。赵景茂等人研究了含羟基双子表面活性剂在 CO₂ 饱和盐水溶液中对 Q235 钢的缓蚀性能, 结果表明, 羟基双子表面活性剂(*n*-3OH-*n*, *n*=12, 14, 16, 18)碳链数为 12 和 14 时缓蚀效果最好。为了进一步提高缓蚀效率, 将羟基双子表面活性剂与硫脲组成复配体系, 达到与单组分相同的缓蚀效率时, 羟基双子表面活性剂的用量减少了 10 倍, 有效节省了缓蚀剂用量^[28-29]。

生物表面活性剂是微生物在一定条件下通过代谢过程分泌出的具有一定表面活性的代谢产物, 如糖脂、多糖脂、脂肽或中性类脂衍生物等, 无毒、可生物降解、表面活性高, 在石油领域具有广阔的应用前景。其中, 生物表面活性剂槐糖脂由大量的羰基、羟

基组成, 极性基团的亲和力可以促进槐糖脂分子与金属表面键合, 有作为缓蚀剂的潜能。本课题组研究了槐糖脂在 CO_2 饱和的油田采出水中对 X65 钢的缓蚀作用, $25\text{ }^\circ\text{C}$ 时能有效地抑制 X65 钢的 CO_2 腐蚀, 30 mg/L 槐糖脂的缓蚀效率已经达到 92.44% , 缓蚀效率随缓蚀剂浓度的增加而升高^[30]。槐糖脂是用于抵制二氧化碳腐蚀的新型、绿色、高效型缓蚀剂, 生物表面活性剂这一领域是未来缓蚀剂研发的关键领域。

2.3 季铵盐

咪唑啉季铵盐也是抵制 CO_2 腐蚀的优良缓蚀剂^[31-32]。咪唑啉季铵盐比咪唑啉单体具有更好的缓蚀性能, N^+ 增加了分子的亲水性, 成膜能力增强^[33]。Yang Dongrui 等人^[34]的研究发现, 1-癸基-3-甲基咪唑啉氯化铵在 $\text{pH}=3.8$ 时在试样表面形成缓蚀膜, 在 $\text{pH}=6.8$ 时, 缓蚀效率达 97.6% 。在高温高压 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ 下, 咪唑啉季铵盐有较好的抗硫性, 可形成抗腐蚀性

介质稳定、不易分解的有机膜^[35]。咪唑啉季铵盐与烷基酚聚氧乙烯醚的复配体系质量浓度为 100 mg/L 时, 缓蚀效率为 97.55% ^[36]。

近几年, 咪唑啉不对称季铵盐 (相关缓蚀剂分子的结构如图 2 所示) 作为抑制 CO_2 腐蚀的缓蚀剂得到了大量研究。本课题组研究了咪唑啉基不对称双季铵盐 (DBA, 如图 2) 与硫脲 (TU) 的复配, 结果表明, 二者之间存在协同效应, 不仅克服了单一缓蚀剂的缺点, 而且显著降低了腐蚀速率, 150 mg/L DBA-TU 的最高缓蚀效率达到 94.7% ^[13,37]。咪唑啉不对称季铵盐中引入酯基可促进自身的降解, 增加活化吸附中心^[38]。LIU 等人^[39]的研究结果表明, 咪唑啉不对称磷酸酯季铵盐 (图 2b) 是一种良好的混合型缓蚀剂。另一种相似结构的咪唑啉不对称磷酸酯季铵盐 (图 2c) 对 Q235 钢在 CO_2 腐蚀环境中的缓蚀效率达 90% 以上, 吸附稳定性比硫脲基烷基咪唑啉 (图 2d) 更强^[40]。

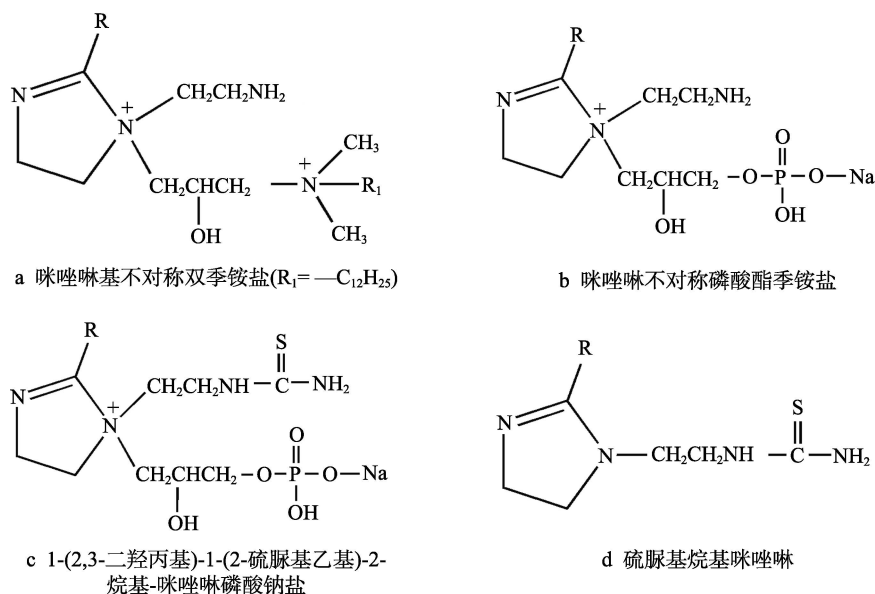


图 2 咪唑啉季铵盐结构式

Fig.2 Structural formula of imidazoline quaternary ammonium salt: a) DBA; b) imidazoline asymmetric quaternary ammonium salt; c) TAIP; d) thiourethyl imidazoline

抑制 CO_2 腐蚀的季铵盐缓蚀剂大多为咪唑啉季铵盐类, Harris^[41]等人探讨了氯化二甲基苄基烃铵 (C14) 缓蚀剂对碳钢在 CO_2 水溶液中腐蚀速率的影响。在 $60\sim 70\text{ }^\circ\text{C}$ 时, C14 有良好的缓蚀性能; 在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 形成了具有保护性的 FeCO_3 沉淀膜, 但是加入 C14 后缓蚀效率降低, FeCO_3 沉淀膜被破坏。因此, 高温条件下缓蚀剂的选择要考虑 FeCO_3 沉淀膜的形成。目前, 对有利于腐蚀产物形成的缓蚀剂研究极少, 只有早前在对咪唑啉衍生物的研究中证明了咪唑啉环 R^1 上存在亲水碳氢链时对 FeCO_3 的形成是有利的^[42]。

2.4 有机胺

有机胺含有氮杂原子可以吸附在金属表面, 在

CO_2 油田采出水中, 长碳链十二胺作为杀菌剂使用, 可抑制铁氧化菌的生长, 抵制 CO_2 和微生物双重腐蚀^[43]。刘宏伟等人^[44]研究了十二胺缓蚀剂在 $\text{CO}_2+3\%\text{ NaCl}$ 动态腐蚀介质中对 Q235 钢的缓蚀行为。随着转速的增加, Q235 钢自腐蚀电位明显正移, $1000\sim 2000\text{ r/min}$ 的测试条件下, 腐蚀电流密度增速较慢。酰胺也属于有机胺, 有关研究表明, 酰胺可以通过一个分子占据两个或多个活性位点进行吸附^[45]。酰胺中引入烷基, 缓蚀机理与表面活性剂相似, 羰基与氨基极性基团吸附在金属表面, 烷基作为疏水屏障隔离腐蚀介质^[46]。脂肪酰胺主要来源于植物油, 如米糠油、棕榈油, 用量少, 缓蚀效率高, 由于能从食物中提取, 因此无毒易降解, 符合绿色高效型缓蚀剂的要求^[9,47]。

但是硫代酰胺类^[48]化合物只有 50%以上的缓蚀效率, 缓蚀性能差, 可以考虑复配研究。

2.5 复配型缓蚀剂

复配型缓蚀剂能弥补单组分缓蚀剂效率低、用量大的缺点, 实现对低效率缓蚀剂的重新利用, 扩大缓蚀剂的应用范围, 调节合理配比可充分发挥复配组分间的协同作用。

Zhao Jingmao 等人的研究结果表明, 喹啉季铵盐 (QB) 与双子表面活性剂 (12-3OH-12) 有协同缓蚀作用, 单组分 QB 缓蚀效率为 95.2%, 12-3OH-12 为 91.7%, 当在溶液中加入 100 mg/L QB 和 30 mg/L 12-3OH-12 时, 缓蚀效率达到 98.7%, 分别提高了 3.5% 和 7.0%, 复配体系表现为阳极抑制为主的混合型缓蚀剂^[14]。5 mg/L 的十八胺 (OCT) 与 25 mg/L 的十四烷基三甲基溴化铵 (TTAB) 复配, 缓蚀效率达 99.03%^[12]。单宁酸 (戊酸-*m*-二烯丙基葡萄糖) 与 KI 在 CO₂ 饱和的 3.5% NaCl 溶液中对 API 51 X60 管线钢的缓蚀效率约为 90%^[49]。咪唑啉衍生物 (IM) 与半胱氨酸 (CYS) ^[15] 也存在协同缓蚀效应, 在 CO₂ 饱和盐水溶液中, 10 mg/L CYS 和 50 mg/L IM 的加入使接触角迅速增加, 碳钢表面的疏水性增强。

抑制 CO₂ 腐蚀的多体系复配缓蚀剂可以用于特殊腐蚀类型的缓蚀。以酸酐、多胺、乙氧基咪唑啉、季铵盐、乙醇和硫醇为基础的缓蚀剂, 以及以有机组分氮、磷、羧酸的混合物为基础的化学混合物, 可降低流蚀和磨损腐蚀。四种复合缓蚀剂 MIQ (马来酸、咪唑啉和季铵盐组分)、PIP (膦酸盐、咪唑啉和季铵盐组分)、MA (马来酸和胺组分)、MPA (马来酸、磷酸和胺组分) 可抑制严重的局部腐蚀和坑蚀^[50-52]。但这些多体系混合物各组分的比例在文献中并没有提及, 缓蚀机理也不清楚。

综上, 选择合适的复配对象与比例的复配型缓蚀剂是用于二氧化碳腐蚀的理想型缓蚀剂, 但目前对多体系复配缓蚀剂及其机理的研究鲜有新成果出现。多种缓蚀组分之间的吸附过程相互影响, 机理复杂, 每种组分所起的缓蚀作用难以衡量, 组成选择不当可能会适得其反, 这可能也是研究的困难所在。

2.6 新型缓蚀剂

为了更深入地解决石油和天然气工业中的 CO₂ 腐蚀问题, 一些新型化合物相继被用于缓蚀剂领域, 如多活性位点化合物、硫醇、席夫碱和聚合物等。

Tian Huiwen 等人^[53]设计了两种多活性位点缓蚀剂, 即 CITT 和 CATA。CITT 具有苯环、三唑、亚胺基、巯基和烯烃等, CATA 还包含氨基、羰基和硫原子。分子中氮、氧、硫原子可在碳钢表面进行化学吸附, 双键提供的 π 电子与铁 3d 空轨道形成 π -d 键增强分子吸附, CATA 还存在分子间氢键, 可以形成双层缓蚀膜。7.7×10⁻⁴ mol/L 的两种缓蚀剂的缓蚀效率

将近 95%。将多个活性吸附基团集中在一个分子中, 相同量的该分子有多个可吸附基团, 有利于提高缓蚀效率, 减少使用量。因为较大基团 (如苯环) 的引入可能会因空间位阻而屏蔽一些基团, 使其失去吸附能力, 所以, 在不考虑分子设计困难的情况下, 多活性吸附位点有机缓蚀剂避免了缓蚀剂复配体系的复杂筛选过程, 又减少了缓蚀剂用量, 未来可能成为国内外缓蚀剂研发的一大热点, 目前只有极少人研究。

Z Belarbi 等人研究了己硫醇、癸硫醇和 11-巯基十一烷酸对 X65 钢在 CO₂ 饱和的 1% NaCl 溶液中的缓蚀作用及机理。硫醇在碳钢表面是物理吸附, 硫原子的自由电子与铁键合形成范德华力二次键, 癸硫醇和 11-巯基十一烷酸的长疏水基团阻碍腐蚀介质侵蚀碳钢基体^[5]。人们利用硫醇的挥发性和缓蚀性解决了石油和天然气工业中的顶线腐蚀问题, 对于烷基硫醇的研究还很少, 较多的研究内容是将巯基引入分子中作为缓蚀基团, 如硫代咪唑啉缓蚀剂、2-巯基苯并咪唑等^[23, 25]。

3,5-二溴水杨醛-2-噻吩甲酰肼席夫碱是一种化学吸附缓蚀剂, 在 CO₂ 水溶液中可以稳定地平行吸附在金属表面, 抑制其腐蚀^[54]。Ambrish Singh 等人^[10]合成了席夫碱、N,N-(吡啶-2,6-二基) bis(1-(4-甲基氧苯基)-甲胺) (PM), 缓蚀效率在 90%以上。加入 PM 后接触角明显增大, 碳钢表面疏水性增强, 腐蚀速率减小。在此之前, 国外还鲜有研究表明席夫碱可作为抑制二氧化碳腐蚀的缓蚀剂。

另外, 还有文献介绍了高分子化合物也可用作油气工业的缓蚀剂, 如聚乙烯胺、聚天冬氨酸、聚苯胺、多糖和纤维素衍生物等, 与小分子缓蚀剂不同, 聚合物具有更好的成膜能力, 可以显著提高对金属的缓蚀性能^[55]。低聚物 4-乙烯基吡啶可以解决高温 CO₂ 腐蚀缓蚀剂的失效问题, 随着温度升高, 疏水链之间的排斥力增加, 分子更紧密地吸附在金属表面^[8]。棕榈酸聚丙酰胺分子结构中 CH₃(CH₂)₇CH=CH(CH₂)₇CO 和 CONH—R 基团吸附在高密度的钢表面, 形成一种抑制碳钢腐蚀的分子膜, 可有效抑制 CO₂ 腐蚀^[56]。

3 结语

目前, 咪唑啉类缓蚀剂种类繁多, 一直在被发掘和研究, 在 CO₂ 腐蚀环境中, 咪唑啉及其衍生物是一种通用型缓蚀剂, 可用于 CO₂+H₂S、CO₂ 水溶液、CO₂+NaCl、CO₂ 盐溶液等环境中。有机胺、季铵盐、表面活性剂和复配型缓蚀剂也广泛应用于抑制二氧化碳腐蚀, 新型缓蚀剂的研发与应用相继解决了二氧化碳腐蚀产生的新问题。今后, 二氧化碳腐蚀缓蚀剂的研究可以从缓蚀机理和新型缓蚀剂的研发两个方面展开。

在缓蚀机理的研究方面: 1) 二氧化碳腐蚀环境

复杂, 缓蚀机理还需要进一步加强, 特别是与腐蚀产物具有协同作用的缓蚀剂的研究, 而缓蚀剂对腐蚀产物膜形成的影响, 还鲜有研究成果出现; 2) 采用合适的研究方法和先进的表征手段深入研究复配型缓蚀剂的缓蚀机理; 3) 在多体系复配缓蚀剂的研究中, 研究者不仅要考虑缓蚀剂与金属间的吸附作用, 还要考虑缓蚀剂与腐蚀环境以及各个缓蚀分子间的相互作用和影响。

在新型缓蚀剂的研发方面: 1) 绿色高效型缓蚀剂仍然是今后的研究热点, 如生物表面活性剂, 无毒、易降解、表面活性高, 是用于抑制二氧化碳腐蚀的新型、绿色、高效型缓蚀剂; 2) 运用理论计算方法指导多活性吸附位点有机缓蚀剂的合成, 既能避免复配缓蚀剂的复杂筛选过程, 又会减少缓蚀剂用量, 未来可能成为国内外缓蚀剂研发的一大热点; 3) 工业生产中的 CO_2 腐蚀环境越来越苛刻, 如高温、高压等, 解决缓蚀剂的使用寿命问题是一大难题, 而聚合物可以解决高温 CO_2 腐蚀下缓蚀剂的失效问题, 是研究中的重点; 4) 考虑到工业成本问题, 复配型缓蚀剂可以减少昂贵缓蚀剂的用量, 扩大对廉价助剂的使用范围, 笔者认为, 从一些失效药物和过期食品中提取与分离的有机分子可能是潜在的廉价助剂。

参考文献:

- [1] 陈焱, 朱昌军. 浅议油气田开发中二氧化碳腐蚀的危害性及现状[J]. 化工技术, 2012(10): 60.
CHEN Yan, ZHU Chang-jun. Harm and present situation of carbon dioxide corrosion in oil and gas field development[J]. Chemical technology, 2012(10): 60.
- [2] BHAT S. Material selection for oilfield development-narration of practical experience[J]. Corrosion, 2017, 73(7): 1-11.
- [3] FOSS M, DIPLAS S, GULBRANDSEN E, et al. Mechanistic study of adsorption of cetyltrimethyl ammonium bromide on high purity iron using contact angle, polarization resistance and XPS[J]. Electrochimica acta, 2010, 55: 4851-4857.
- [4] INGHAM B, KO M, LAYCOCK N, et al. First stages of siderite crystallisation during CO_2 corrosion of steel evaluated using in situ synchrotron small- and wide-angle X-ray scattering[J]. The royal society of chemistry, 2015, 180: 171-190.
- [5] BELARBI Z, FARELAS F, SINGER M, et al. Thiols as volatile corrosion inhibitors for top of the line corrosion[J]. Corrosion, 2017, 73(7): 9096-9109.
- [6] ESPINOZA A, GOMEZ F J. Caffeine and nicotine in 3% NaCl solution with CO_2 as corrosion inhibitors for low carbon steel[J]. The royal society of chemistry, 2016, 74(6): 70226-70236.
- [7] GHAREBA S, OMANOVIC S. Interaction of 12-aminododecanoic acid with a carbon steel surface: towards the development of 'green' corrosion inhibitors[J]. Corrosion science, 2010, 52: 2104-2113.
- [8] ILIM I, BAHRI S, SIMANJUNTAK W, et al. Performance of oligomer 4-vinylpiperidine as a carbon dioxide corrosion inhibitor of mild steel[J]. Journal of materials and environmental sciences, 2017, 8(7): 2381-2390.
- [9] PORCAYO-CALDERON J, RIVERA-MUNOZ E M, PEZA-LEDESMA C, et al. Sustainable development of palm oil: synthesis and electrochemical performance of corrosion inhibitors[J]. Journal of electrochemical science and technology, 2017, 8(2): 133-145.
- [10] SINGH A, ANSARI K R, XU X H, et al. An impending inhibitor useful for the oil and gas production industry: weight loss, electrochemical, surface and quantum chemical calculation[J]. Scientific reports, 2017(7): 1-17.
- [11] ZHAO J M, CHEN G H. The synergistic inhibition effect of oleic-based imidazoline and sodium benzoate on mild steel corrosion in a CO_2 -saturated brine solution[J]. Electrochimica acta, 2012, 69: 247-255.
- [12] ZHANG C, ZHAO J M. Synergistic inhibition effects of octadecylamine and tetradecyl trimethyl ammonium bromide on carbon steel corrosion in the H_2S and CO_2 brine solution[J]. Corrosion science, 2017, 126: 247-254.
- [13] REN Y M, ZHANG J, DU M, et al. The synergistic inhibition effect between imidazolinebased dissymmetric bis-quaternary ammonium salts and thiourea on Q235 steel in CO_2 corrosion process[J]. Research on chemical intermediates, 2016, 42(2): 641-657.
- [14] ZHAO J M, DUAN H B, JIANG R J. Synergistic corrosion inhibition effect of quinoline quaternary ammonium salt and gemini surfactant in H_2S and CO_2 saturated brine solution[J]. Corrosion science, 2015, 91: 108-119.
- [15] ZHANG C, DUAN H B, ZHAO J M, et al. Synergistic inhibition effect of imidazoline derivative and L-cysteine on carbon steel corrosion in a CO_2 -saturated brine solution[J]. Corrosion science, 2016, 112: 160-169.
- [16] 任帅, 陈旭, 马贵阳, 等. 一种咪唑啉类缓蚀剂的合成及其缓蚀性能评价[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2016, 28(3): 199-205.
REN Shuai, CHEN Xu, MA Gui-yang, et al. Synthesis corrosion inhibition performance of a new imidazoline inhibition[J]. Corrosion science and protection technology, 2016, 28(3): 199-205.
- [17] ALJOURANI J, GOLOZAR M A, RAEISSI K, et al. The inhibition of carbon steel corrosion in hydrochloric and sulfuric acid media using some benzimidazole derivatives [J]. Materials chemistry and physics, 2010, 121(1): 320-325.
- [18] 杜威. 抑制 CO_2 腐蚀用咪唑啉类缓蚀剂及机理研究进展[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2016, 28(6): 584-588.
DU Wei. Progress in research on imidazoline corrosion inhibitors for inhibiting CO_2 corrosion and its mechanism [J]. Corrosion science and protection technology, 2016, 28(6): 584-588.

- [19] 赵景茂, 赵起锋, 姜瑞景. 咪唑啉缓蚀剂在 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ 共存体系中的构效关系研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2017, 37(2): 142-147.
ZHAO Jing-mao, ZHAO Qi-feng, JIANG Rui-jing. Relationship between structure of imidazoline derivates with corrosion inhibition performance in $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ environment[J]. Journal of chinese society for corrosion and protection, 2017, 37(2): 142-147.
- [20] 赵桐, 赵景茂, 姜瑞景. 流速和碳链长度对咪唑啉衍生物在高压 CO_2 环境中缓蚀性能的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2015, 35(2): 163-168.
ZHAO Tong, ZHAO Jing-mao, JIANG Rui-jing. Effect of flow velocity and carbon chain length on corrosion inhibition performance of imidazoline derivates in high pressure CO_2 environment[J]. Journal of Chinese society for corrosion and protection, 2015, 35(2): 163-168.
- [21] 赵景茂, 赵雄, 姜瑞景. 在动态 $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ 体系中疏水链上的双键对咪唑啉衍生物缓蚀性能的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2015, 35(6): 505-509.
ZHAO Jing-mao, ZHAO Xiong, JIANG Rui-jing. Effect of double bonds in hydrophobic chains on corrosion inhibition performance of imidazoline derivates in dynamic $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ environment[J]. Journal of Chinese society for corrosion and protection, 2015, 35(6): 505-509.
- [22] LI Y Z, XU N, GUO X P, et al. Inhibition effect of imidazoline inhibitor on the crevice corrosion of N80 carbon steel in the CO_2 -saturated NaCl solution containing acetic acid[J]. Corrosion science, 2017, 126: 127-141.
- [23] OLVERA-MARTINEZ M E, MENDOZA-FLORES J, GENESCA J. CO_2 corrosion control in steel pipelines: influence of turbulent flow on the performance of corrosion inhibitors[J]. Journal of loss prevention in the process industries, 2015, 35: 19-28.
- [24] ORTEGA-TOLEDO D M, GONZALEZ-RODRIGUEZ J G, CASALES M, et al. CO_2 corrosion inhibition of X-120 pipeline steel by a modified imidazoline under flow conditions[J]. Corrosion science, 2011, 53(11): 3780-3787.
- [25] WANG B, DU M, ZHANG J. Electrochemical and surface analysis studies on corrosion inhibition of Q235 steel by imidazoline derivative against CO_2 corrosion[J]. Corrosion science, 2011, 53(1): 353-361.
- [26] 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬. 物理化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2006.
FU Xian-cai, SHEN Wen-xia, YAO Tian-yang. Physical chemistry[M]. Beijing: Higher Education Press, 2006.
- [27] CEDENO M L, VERA L E, PINEDA T Y. A study of corrosion inhibition of steel AISI-SAE 1020 in CO_2 -brine using Tween 80[J]. Journal of physics: Conference series, 2017, 786(1): 012038.
- [28] 赵景茂, 李俊. 含羟基双子表面活性剂在 CO_2 饱和盐水溶液中对 Q235 钢的缓蚀性能[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2012, 32(4): 349-352.
ZHAO Jing-mao, LI Jun. Inhibition of Q235 steel by hydroxyl gemini surfactants in CO_2 saturated saline solution[J]. Journal of Chinese society for corrosion and protection, 2012, 32(4): 349-352.
- [29] 赵景茂, 王帅东, 李俊. 双子表面活性剂与硫脲在 CO_2 饱和盐水中对碳钢的缓蚀协同效应[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2013, 25(3): 189-194.
ZHAO Jing-mao, WANG Shuai-dong, LI Jun. Synergistic inhibition effect of gemini surfactant and thiourea on corrosion of carbon steel in CO_2 -saturated brine solution[J]. Corrosion science and protection technology, 2013, 25(3): 189-194.
- [30] ZHANG J, WANG J, ZHU F M. Investigation of inhibition properties of sophorolipids for X65 steel corrosion in simulated oilfield produced water saturated with carbon dioxide[J]. Industrial and engineering chemistry research, 2015, 54: 5197-5203.
- [31] LI W, POTS B F M, ZHONG X K, et al. Inhibition of CO_2 corrosion of mild steel-study of mechanical effects of highly turbulent disturbed flow[J]. Corrosion science, 2017, 126: 208-226.
- [32] BELARBI Z, BROWN B, SINGER M, et al. Study of adsorption of corrosion inhibitor 1-(2-aminoethyl)-2-oleyl-2-imidazolinium chloride on carbon steel under CO_2 environment by using in-situ AFM measurements[C]// NACE2017. New Orleans: [s. n.], 2017.
- [33] 王彬, 张静, 杜敏. 咪唑啉类缓蚀剂对含饱和 CO_2 的模拟油田采出液中 Q235-A 钢的缓蚀作用[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2010, 30(1): 16-20.
WANG Bin, ZHANG Jing, DU Min. Corrosion inhibition of imidazoline corrosion inhibitor on Q235-A steel in simulated oilfield produced liquid containing saturated CO_2 [J]. Journal of Chinese society for corrosion and protection, 2010, 30(1): 16-20.
- [34] YANG D R, ZHANG M Z, ZHENG J, et al. Corrosion inhibition of mild steel by an imidazolium ionic liquid compound: the effect of pH and surface pre-corrosion[J]. The royal society of chemistry, 2015(5): 95160-95170.
- [35] 董猛, 刘烈伟, 刘月学, 等. 高温高压 $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ 环境缓蚀剂分子结构与缓蚀性能关系的研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2012, 32(2): 157-162.
DONG Meng, LIU Lie-wei, LIU Yue-xue, et al. Study on the relationship between molecular structure and corrosion inhibition performance of high temperature and high pressure $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ environment inhibitor[J]. Journal of Chinese society for corrosion and protection, 2012, 32(2): 157-162.
- [36] 赵景茂, 尚洪帅, 王帅东. 咪唑啉季铵盐的合成及其在 CO_2 腐蚀环境中的缓蚀性能[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2012, 39(5): 1-5.
ZHAO Jing-mao, SHANG Hong-shuai, WANG Shuai-dong. Synthesis of imidazoline quaternary ammonium salt and its corrosion inhibition in CO_2 corrosion environment [J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural science), 2012, 39(5): 1-5.
- [37] ZHANG J, SUN X J, REN Y M, et al. The synergistic

- effect between imidazoline-based dissymmetric bis-quaternary ammonium salts and thiourea against CO₂ corrosion at high temperature[J]. *Journal of surfact deterg*, 2015, 18(6): 981-987.
- [38] ZHANG J, SHI D L, GONG X L, et al. Inhibition performance of novel dissymmetric bisquaternary ammonium salt with an imidazoline ring and an ester group[J]. *Journal of surfact deterg*, 2013, 16: 515-522.
- [39] LIU F G, DU M, ZHANG J, et al. Inhibition mechanism of imidazoline derivative inhibitor for Q235 steel in salt-water saturated with CO₂[J]. *Acta physico-chimica sinica*, 2008, 24(1): 138-142.
- [40] ZHANG J, NIU L W, ZHU F M, et al. Theoretical and experimental studies for corrosion inhibition performance of Q235 steel by imidazoline inhibitors against CO₂ corrosion[J]. *Journal of surfact deterg*, 2013, 16: 947-956.
- [41] MICHAEL H. Effects of corrosion inhibitor on the corrosion behavior of low carbon steel in CO₂ environment[R]. Ohio: The University of Akron, 2017.
- [42] LOPEZ D A, SCHREINER W H, SIMISON S N, et al. The influence of inhibitors molecular structure and steel microstructure on corrosion layers in CO₂ corrosion an XPS and SEM characterization[J]. *Applied surface science*, 2004, 236: 77-97.
- [43] LIU H W, GU T Y, ZHANG G A, et al. Corrosion inhibition of carbon steel in CO₂-containing oilfield produced water in the presence of iron-oxidizing bacteria and inhibitors[J]. *Corrosion science*, 2016, 105: 149-160.
- [44] 刘宏伟, 熊福平, 吕亚林, 等. 动态条件下十二胺对 Q235 碳钢 CO₂ 腐蚀的缓蚀行为研究[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2016, 36(6): 645-651.
- LIU Hong-wei, XIONG Fu-ping, LV Ya-lin, et al. CO₂ corrosion inhibition of carbon steel by dodecylamine under flow conditions[J]. *Journal of Chinese society for corrosion and protection*, 2016, 36(6): 645-651.
- [45] 艾俊哲, 梅平, 郭兴蓬. 饱和 CO₂ 盐水溶液中咪唑啉缓蚀剂在碳钢表面上的吸附行为[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2011, 31(4): 305-308.
- AI Jun-zhe, MEI Ping, GUO Xing-peng, Adsorption behavior of imidazoline corrosion inhibitor on carbon steel in saturated CO₂ salt solution[J]. *Journal of Chinese society for corrosion and protection*, 2011, 31(4): 305-308.
- [46] DESIMONE M P, GRUNDMEIER G, GORDILLO G, et al. Amphiphilic amido-amine as an effective corrosion inhibitor for mild steel exposed to CO₂ saturated solution: polarization, EIS and PM-IRRAS studies[J]. *Electrochimica acta*, 2011, 56: 2990-2998.
- [47] REYES-DORANTES E, ZUNIGA-DIAZ J, QUINTO-HERNANDEZ A, et al. Fatty amides from crude rice bran oil as green corrosion inhibitors[J]. *Journal of chemistry*, 2017(4): 1-15.
- [48] KHALIFA A A. Synthesis and study of different thioamides as corrosion inhibitors[J]. *Journal of chemistry and chemical engineering*, 2017(1): 24-34.
- [49] USMAN B J, UMOREN S A, GASEM Z M. Inhibition of API 5L X60 steel corrosion in CO₂-saturated 3.5% NaCl solution by tannic acid and synergistic effect of KI additive[J]. *Journal of molecular liquids*, 2017, 237: 146-156.
- [50] IGE O O, BARKER R, HU X, et al. Assessing the influence of shear stress and particle impingement on inhibitor efficiency through the application of in-situ electrochemistry in a CO₂-saturated environment[J]. *Wear*, 2013, 304: 49-59.
- [51] NEVILLE A, WANG C. Erosion-corrosion mitigation by corrosion inhibitors—An assessment of mechanisms[J]. *Wear*, 2009, 267: 195-203.
- [52] SANDERS L, HU X M, MAVREDAKI E, et al. Assessment of combined scale/corrosion inhibitors—A combined jar test/bubble cell[J]. *Journal of petroleum science and engineering*, 2014, 118: 126-139.
- [53] TIAN H W, LI W H, HOU B R, et al. Insights into corrosion inhibition behavior of multi-active compounds for X65 pipeline steel in acidic oilfield formation water [J]. *Corrosion science*, 2017, 117: 43-58.
- [54] 刘洁, 刘峥, 刘进, 等. 3,5-二溴水杨醛-2-噻吩甲酰肼席夫碱缓蚀剂在油田水中对碳钢的缓蚀性能及分子动力学模拟[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2014, 34(2): 101-111.
- LIU Jie, LIU Zheng, LIU Jin, et al. Inhibition performance of a new 3,5-dibromosalicylaldehyde-2-thenoyl hydrazine schiff base for carbon steel in oilfield water and relevant molecular dynamics simulation[J]. *Journal of Chinese society for corrosion and protection*, 2014, 34(2): 101-111.
- [55] TIU B D, ADVINCULA R C. Polymeric corrosion inhibitors for the oil and gas industry: Design principles and mechanism[J]. *Reactive and functional polymers*, 2015, 95: 25-45.
- [56] HAN T L, LIU J Y. Facile synthesis of palmitic acid polyacrylamide and its application for steel protection from corrosion using electrochemical determination[J]. *Procedia engineering*, 2010(7): 404-409.