

油酸咪唑啉与油酸在饱和 CO_2 盐溶液中的缓蚀协同效应

刘畅¹, 陈旭¹, 杨江^{1,2}, 王欣彤³

(1. 辽宁石油化工大学, 辽宁 抚顺 113001; 2. 西安石油大学, 西安 710065;
3. 中国石油大学(华东), 山东 青岛 266000)

摘要: **目的** 探究咪唑啉与油酸的协同效应。**方法** 采用失重法和电化学技术, 研究咪唑啉与油酸缓蚀剂对 N80 钢在饱和 CO_2 油田地层水中的协同增效缓蚀效果。用 SEM 技术对腐蚀形貌进行了观察。通过测量金属表面膜的接触角, 评价金属表面膜的疏水性能, 并建立吸附模型以及拟合吸附曲线, 分析了 2 种缓蚀剂单一作用时和混合后的缓蚀机理。**结果** 咪唑啉和油酸单独使用时均能够使腐蚀电位正移, 添加量为 100 mg/L 时, 缓蚀效率分别为 82.89% 和 78.51%。二者复配后, 缓蚀效率有一定提高, 在油酸咪唑啉与油酸的复配比为 25:75 时, 缓蚀效率最大, 相较于单独添加相同浓度的油酸咪唑啉, 缓蚀效率提高了约 15%, 达到 98.07%。在添加单一缓蚀剂时, 金属表面的腐蚀程度随浓度的增加而减轻, 在添加复配的缓蚀剂后, 对比相同浓度下添加单一缓蚀剂后的腐蚀形貌, 点蚀坑数量减少且尺寸减小。两缓蚀剂复配后, 金属表面接触角较单独使用时增大, 表明其在金属表面形成的缓蚀剂膜的疏水能力较单独使用时强。经计算单独使用油酸咪唑啉和油酸时体系的吉布斯自由能 ΔG_0 分别为 -48.578、-48.319 kJ/mol。**结论** 油酸咪唑啉与油酸之间有良好的缓蚀协同效应。单一油酸咪唑啉或油酸缓蚀剂通过化学吸附作用于金属表面。油酸咪唑啉与油酸复配后的缓蚀机理可归因于两者复配后改变了混合膜的结构, 使缓蚀剂膜更致密, 从而达到更好的缓蚀效果。

关键词: 缓蚀剂; 咪唑啉; 油酸; 协同效应; CO_2 腐蚀

中图分类号: TG174.42; TB37 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2022)06-0291-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2022.06.027

Synergistic Corrosion Inhibition Effect of Oleic Acid Imidazoline and Oleic Acid in Saturated CO_2 Salt Solution

LIU Chang¹, CHEN Xu¹, YANG Jiang^{1,2}, WANG Xin-tong³

(1. Liaoning Petrochemical University, Liaoning Fushun 113001, China; 2. Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China; 3. China Petroleum University (East China), Shandong Qingdao 266000, China)

收稿日期: 2021-05-17; 修订日期: 2021-10-08

Received: 2021-05-17; Revised: 2021-10-08

基金项目: 教育部“春晖”国际合作计划项目; 辽宁省教育厅面上项目(LJKZ0416)

Fund: "Chunhui" International Cooperation Project of the Ministry of Education; Surface Project of Education Department of Liaoning Province of China (LJKZ0416)

作者简介: 刘畅(1997—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为缓蚀剂开发与应用。

Biography: LIU Chang (1997-), Female, Postgraduate, Research focus: development and application of corrosion inhibitor.

通讯作者: 陈旭(1974—), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为金属材料腐蚀与防护。

Corresponding author: CHEN Xu (1974-), Female, Doctor, Professor, Research focus: corrosion and protection of metal materials.

通讯作者: 杨江(1964—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为油田化学剂。

Corresponding author: YANG Jiang (1964-), Male, Doctor, Professor, Research focus: oilfield chemicals.

引文格式: 刘畅, 陈旭, 杨江, 等. 油酸咪唑啉与油酸在饱和 CO_2 盐溶液中的缓蚀协同效应[J]. 表面技术, 2022, 51(6): 291-299.

LIU Chang, CHEN Xu, YANG Jiang, et al. Synergistic Corrosion Inhibition Effect of Oleic Acid Imidazoline and Oleic Acid in Saturated CO_2 Salt Solution[J]. Surface Technology, 2022, 51(6): 291-299.

ABSTRACT: The synergistic effect of imidazoline and oleic acid corrosion inhibitor on corrosion inhibition of N80 steel in formation water containing CO₂ saturated oilfield was studied by weight loss method and electrochemical technology. The corrosion morphology was observed by SEM. By measuring the contact Angle of the metal surface film, the hydrophobic performance of the metal surface film was evaluated, and the adsorption model was established and the adsorption curve was fitted. The corrosion inhibition mechanism of the two corrosion inhibitors was analyzed when the two inhibitors acted alone and after mixing. The results showed that when imidazoline and oleic acid were used alone, the corrosion potential could be positively moved, and the inhibition efficiency was 82.89% and 78.51%, respectively, when the addition amount was 100 mg/L. When the imidazoline: oleic acid was 25 : 75, the inhibition efficiency was the highest. Compared with the imidazoline with the same concentration alone, the inhibition efficiency was increased by about 15% (98.07%). When a single corrosion inhibitor was added, the corrosion degree of the metal surface decreased with the increase of the concentration. After the addition of the compound corrosion inhibitor, the number and the size of pitting decreased compared with the corrosion morphology after the addition of a single inhibitor at the same concentration. The contact angle of the metal surface increased after the combination of the two inhibitors, which indicated that the hydrophobic ability of the corrosion inhibitor film formed on the metal surface was stronger than that when the two inhibitors were used alone. The Gibbs free energy ΔG_0 imidazoline and oleic acid were calculated as -48.578 kJ/mol and -48.319 kJ/mol, respectively. There is a good synergistic effect between imidazoline and oleic acid. A single imidazoline or oleic acid corrosion inhibitor acted on the metal surface through chemical adsorption. The corrosion inhibition mechanism after the combination of imidazoline and oleic acid could be attributed to the change of the structure of the mixed film which made the corrosion inhibitor film denser, thus achieving a better corrosion inhibition effect.

KEY WORDS: corrosion inhibitor; imidazoline; oleic acid; synergy; CO₂ corrosion

CO₂ 酸性气体广泛存在于石油天然气开采及集输过程中。CO₂ 腐蚀不仅大大缩短了管线和设备的服役年限,造成严重的财产损失,也对生命安全产生严重威胁^[1-2]。CO₂ 腐蚀的本质在于其溶于水后形成 H₂CO₃ 导致介质酸化, H₂CO₃ 在水中电离形成 HCO₃⁻ 和 CO₃²⁻, 引起电化学活性。在 pH 值相同的情况下, 碳酸的总酸度比盐酸更高, 对油井管材与地面集输系统具有比盐酸更强的腐蚀性^[3-5]。

工业生产中常采用耐蚀钢材、涂镀层、阴极保护和添加缓蚀剂的方法进行防腐。其中通过添加缓蚀剂控制材料腐蚀具有成本低、操作简单等优点而得以广泛应用^[6]。常用缓蚀剂包括咪唑啉及其生物类、季铵盐类、有机胺类、表面活性剂类等^[7-10], 但由于单一缓蚀剂难以达到理想的缓蚀效果, 一般采用 2 种或 2 种以上的缓蚀剂进行复配, 以达到协同增效的效果^[11-13]。李善健等^[14]研究了唑啉和硫脲在饱和 CO₂ 油田采出水中对 N80 钢的缓蚀协同作用, 结果显示, 唑啉与硫脲之间存在较强的协同作用。缓蚀剂单独使用时, 基体表面呈现较严重的全面腐蚀, 而使用复配型缓蚀剂时, 金属表面呈现少量点蚀坑, 腐蚀过程受到强烈抑制。在唑啉与硫脲的复配比为 3 : 7 时, 缓蚀效率高达 97.15%。赵景茂等^[15]证明了二氢唑啉衍生物与硫脲及表面活性剂的混合物复配后, 在 CO₂ 气液两相环境中对 Q235 钢有良好的缓蚀作用。兰旭^[16]对合成的季铵盐类缓蚀剂与几种 Gemini 表面活性剂复配后, 缓蚀效率高达 92%。咪唑啉及其生物类

缓蚀剂在复配体系中应用广泛, 复配后的缓蚀剂在提高缓蚀效率以及缓蚀剂膜的稳定性方面均有良好效果。何晓英^[17]研究了在 CO₂ 腐蚀环境下季铵盐类咪唑啉与钨酸钠之间的协同作用, 结果显示, 当钨酸钠的添加量为 500 mg/L、复配比为 1 : 2 时, 缓蚀效率高达 91.05%。Heydari 等^[18]发现当氨基咪唑啉衍生物 (IM) 与 I⁻ 复配后, I⁻ 的加入能够显著提高 IM 在金属表面的覆盖度, 增强缓蚀效果; 赵景茂等^[19]研究了咪唑啉衍生物类缓蚀剂 (OIMQ) 与硫脲 (TU) 之间的共同作用, 发现缓蚀剂在金属表面有可能形成一种双层结构, 底层以硫脲为主, 顶层主要是咪唑啉衍生物, 这种结构的形成使膜更加致密, 从而达到良好的缓蚀效果。油酸基咪唑啉由油酸和有机胺合成, 是一种常见的缓蚀剂, 但目前针对油酸咪唑啉与油酸复配的研究较少。本文对油酸基咪唑啉和油酸复配增效进行了研究, 以期获得最佳的复配比例, 对二者协同作用机理进行探究。

1 试验

1.1 材料及溶液

试验材料采用 N80 碳钢, 化学成分 (质量分数) 为: 0.35% C, 0.33% Si, 1.65% Mn, 0.02% P, 0.015% S, 余量 Fe。电化学和接触角试样的尺寸为 $\phi 13.5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$, 失重挂片试样的尺寸为 $50 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 。试样用水砂纸打磨至 1500#后, 用丙酮脱脂, 无水乙

醇清洗, 冷风吹干。

试验溶液为某油田地层水模拟溶液, 其成分为: 2.587 2 g/L NaCl, 1.739 7 g/L NaHCO₃, 0.322 8 g/L CaCl₂, 0.069 6 g/L MgCl₂。测试前, 先向试验溶液中通入高纯 N₂ 6 h, 使用哈希溶解氧仪 (HACH) 测定, 确定溶液中的氧气含量小于 0.005 mg/L, 再转入测试装置并通入 CO₂ 1 h。为了使油溶性缓蚀剂更好地分散于溶液中, 试验过程中持续固定转速进行磁力搅拌。咪唑啉 (IM) 疏水基团为油酸基, 油酸 (OA) 为分析纯, 将其溶解于无水乙醇配制成 10% 缓蚀剂溶液。IM、OA 分子结构见图 1。

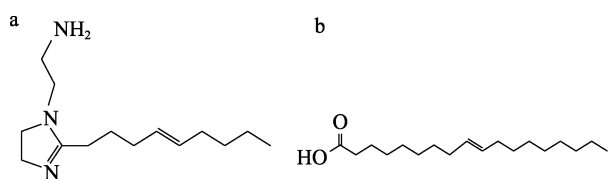


图 1 IM (a) 和 OA (b) 分子结构式
Fig.1 Molecular structure of IM (a) and OA (b)

1.2 电化学测试

电化学测量采用 Gamry 电化学工作站, 采用三电极体系, 工作电极为 N80 钢, 暴露面积为 1 cm², 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE), 辅助电极为 Pt 电极。待开路电位 (OCP) 稳定后, 进行线性极化曲线和电化学阻抗谱 (EIS) 测量。线性极化曲线的扫描范围为 -10~10 mV (vs. OCP), 扫描速率为 0.33 mV/s。EIS 测试频率为 10⁵~10⁻¹ Hz, 交流激励信号幅值为 5 mV。试验温度为 (60±2) °C。本文中的电位均相对于 SCE。

1.3 失重法

将失重试样浸泡于试验溶液中, 浸泡时间为 48 h, 浸泡温度为 (60±2) °C。失重样品处理按 GBT 16545—2015《金属和合金的腐蚀, 腐蚀试样上腐蚀

产物的清除标准》执行。

腐蚀速率和缓释剂的缓蚀效率可分别由式 (1) 和式 (2) 计算得到。失重测试结果为 3 个挂片的腐蚀速率的平均值。

$$V_{\text{corr}} = \frac{8.76 \times 10^4 \times (m - m_t)}{S_1 \cdot t \cdot \rho} \quad (1)$$

$$\eta = \frac{(V_{\text{blank}} - V_{\text{inhibitor}})}{V_{\text{blank}}} \times 100\% \quad (2)$$

式中: V_{corr} 为平均腐蚀速率, mm/a; m 为测试前挂片的质量, g; m_t 为测试后挂片的质量, g; S_1 为挂片的表面积, cm²; ρ 为挂片材料的密度, g/cm³; t 为挂片的测试时间, h; η 为缓蚀剂对金属的缓蚀效率, %。

1.4 表面观察及接触角测量

采用 MDI 5000 型光学金相显微镜对线性极化后的腐蚀形貌进行观察。将 N80 钢浸入试验溶液中浸泡预膜 30 min 后取出吹干。使用 Dataphysics OCA15 仪器测量表面膜的接触角。对于浸泡 48 h 的试样, 去除腐蚀产物后, 用 SU-8010 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察其腐蚀形貌。

2 试验结果

2.1 电化学测量结果

图 2 为添加不同缓蚀剂体系中 N80 试样的线性极化曲线测试结果。对图 2 数据进行线性拟合, 得到各缓蚀剂条件下的线性极化电阻 R_p , 如图 3 所示。根据式 (3) 计算缓蚀剂的缓蚀效率 η :

$$\eta = 1 - \frac{R_{p0}}{R_p} \quad (3)$$

式中: R_{p0} 为未添加缓蚀剂条件下的线性极化电阻值; R_p 为添加缓蚀剂条件下的线性极化电阻值。计算结果见图 4。

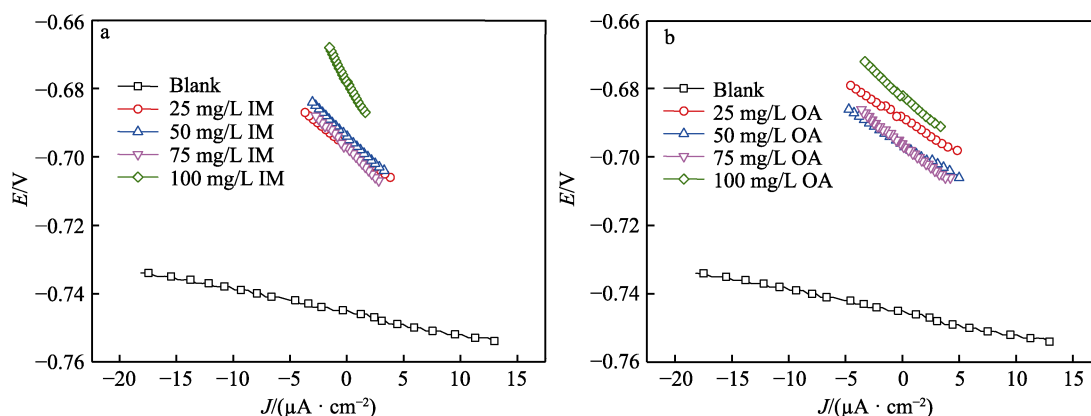


图 2 N80 钢在添加不同缓蚀剂下的线性极化曲线
Fig.2 Linear polarization curve of N80 steel with different corrosion inhibitors

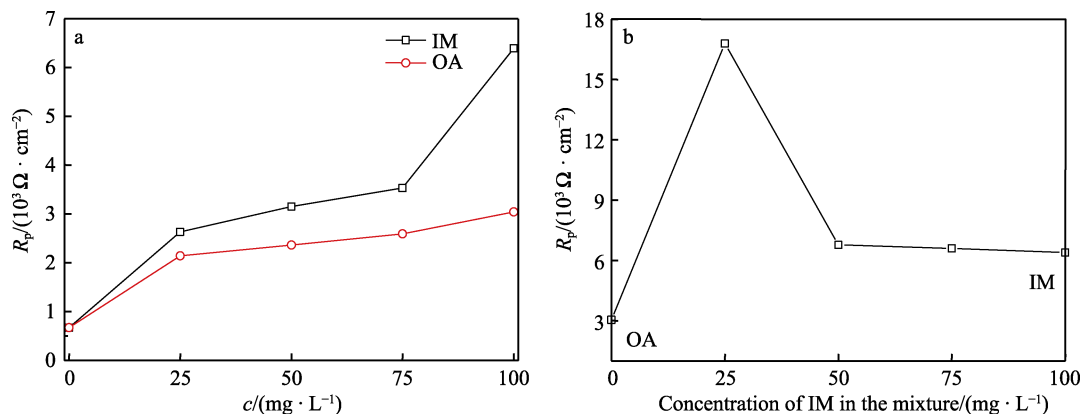


图 3 不同缓蚀剂体系的线性极化电阻 R_p
Fig.3 Linear polarization resistance R_p of different corrosion inhibitor systems

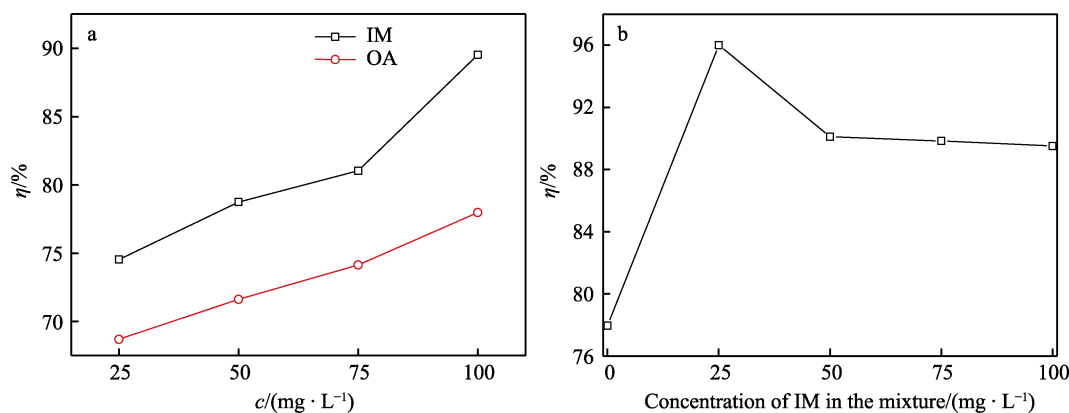


图 4 不同缓蚀剂体系的缓蚀效率
Fig.4 Corrosion inhibition efficiency of various corrosion inhibitors

由图 2—4 可以看到,随着缓蚀剂的加入,N80 钢电位发生正移,但最大正移量不大于 85 mV,说明各缓蚀剂均是抑制阳极为主的混合型缓蚀剂^[20-22]。在单独添加 IM 或 OA 时(图 3a), R_p 随缓蚀剂浓度的增大而增大,添加量为 100 mg/L 时, R_p 最大,同时缓蚀效率达到最高,分别为 89.51%和 77.96%。当 IM 和 OA 以不同比例复配后(图 3b),各复配比条件下的 R_p 值均高于单一 IM 或 OA 条件下,并且在复配比 $\varphi(\text{IM}) : \varphi(\text{OA})=25 : 75$ 时, R_p 值和缓蚀效率均达到最大,说明最佳复配比 $\varphi(\text{IM}) : \varphi(\text{OA})=25 : 75$ 。

图 5a 和图 5b 为单独添加 IM 缓蚀剂条件下的电化学阻抗谱。可以看出,在未添加缓释剂时,Nyquist 图表现为 1 个容抗弧,而加入缓蚀剂后由 2 个偏心的容抗弧组成,说明腐蚀机理发生改变。高频区电容弧可归因于双层电容及缓蚀剂在电极表面吸附的膜电阻,低频电容弧可归因于电荷转移电阻^[23],随着缓蚀剂浓度的增加,阻抗谱仍由低频区和高频区的 2 个容抗弧组成,说明浓度对腐蚀机理没有影响。随着缓蚀剂浓度的增加,低频区容抗弧的半径逐渐增大,说明此时金属腐蚀过程受到抑制。对应 Bode 图(图 5b)中低频区及高频区出现相位角峰,表明腐蚀过程受电极反应控制并且金属表面形成了保护膜^[24]。图 5c 和图 5d 为单独添加 OA 缓蚀剂条件下的电化学阻抗谱。

Nyquist 图中为单一容抗弧,说明电极过程仅受电荷传递过程控制^[25],随着添加 OA 浓度的增大,容抗弧半径增大,表明随着缓蚀剂添加量的增加,电荷转移难度增加,缓蚀剂形成的保护膜在金属表面的保护作用增强^[23]。对应 Bode 图中的相位角峰较宽,这是 2 个时间常数叠加的结果,随缓蚀剂浓度的增加向高频区移动,表明缓蚀剂膜逐渐形成并稳定^[20]。图 5e 和图 5f 为添加复配型缓蚀剂条件下的 EIS 结果。Nyquist 图也表现为单一容抗弧。在复配比 $\varphi(\text{IM}) : \varphi(\text{OA})=25 : 75$ 时,圆弧半径达到最大值,即此时金属的耐蚀性最好。对应 Bode 图(图 5f)中各复配比下均有 2 个峰,即存在 2 个时间常数,其中高频区的相角峰值说明金属表面存在腐蚀产物膜或缓蚀剂吸附膜。

采用 Zsimpwin 软件和图 6 的等效电路图对 EIS 结果进行拟合。其中 R_s 代表溶液电阻, C_f 和 R_f 分别为与缓蚀剂膜相关的电容元件和电阻, C_{dl} 为双层电容, R_{ct} 为电荷转移电阻。利用式(4)计算缓蚀效率。

$$\eta_E = \frac{R_{ct(\text{inh})} - R_{ct}}{R_{ct(\text{inh})}} \times 100\% \quad (4)$$

式中: R_{ct} 和 $R_{ct(\text{inh})}$ 分别为溶液中未添加和添加缓蚀剂时的电荷转移电阻值。拟合得到的电化学参数及缓蚀效率计算结果见表 1。

从表 1 可以看出,在 IM 或 OA 缓蚀剂单独作用

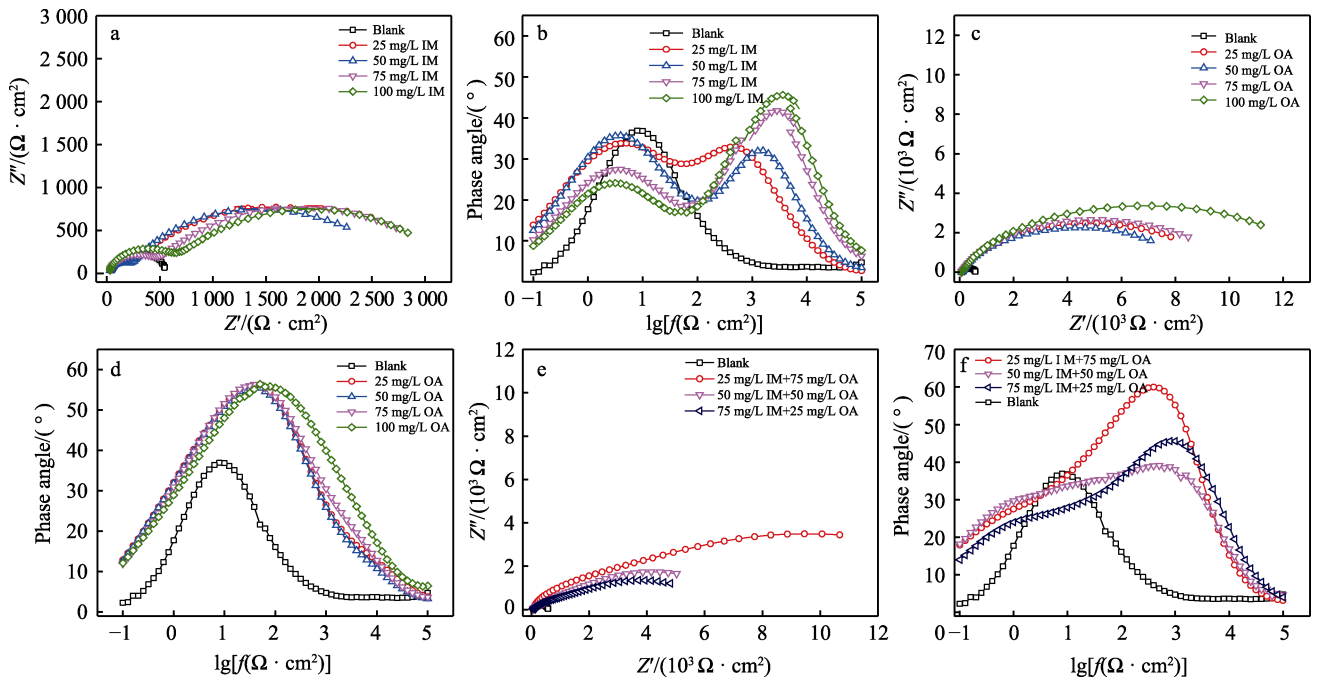


图 5 N80 钢在添加不同缓蚀剂下的电化学阻抗谱
Fig.5 Electrochemical impedance spectroscopy of N80 steel with different corrosion inhibitors: a, b) different concentrations of IM; c, d) different concentrations of OA; e, f) IM-OA compound type corrosion inhibitor

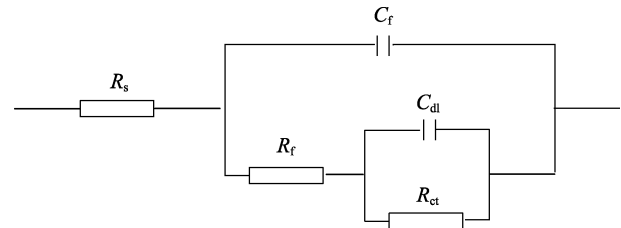


图 6 等效电路图
Fig.6 Equivalent circuit diagram

下, 随浓度的增加, 膜电容 C_f 值逐渐减小, 膜电阻 R_f 和电荷转移电阻 R_{ct} 逐渐增大。 R_{ct} 增大表明界面电化学反应难度增大。 C_f 值的大小与膜厚度呈反比^[26],

即随缓蚀剂浓度的增加, 吸附的缓蚀剂膜的厚度增大, 膜的保护性增强^[27]。当 IM 与 OA 复配后, 各比例条件下 R_{ct} 值均大于单一缓蚀剂, 说明 IM-OA 混合型缓蚀剂有效地抑制了腐蚀反应的进行, 且在复配比 $\varphi(\text{IM}) : \varphi(\text{OA}) = 25 : 75$ 时, R_{ct} 和缓蚀效率都达到最大。

2.2 失重试验结果

电化学试验结果显示, IM-OA 复配型缓蚀剂的缓蚀效果好于单独添加 IM 或 OA, 因此对 N80 钢在不同配比下的 IM-OA 复配型缓蚀剂中的失重行为进行分析, 以对不同复配比的电化学结果进行验证。失重速率测试结果见表 2, 可以看出溶液中添加复配

表 1 交流阻抗拟合结果
Tab.1 The fitting results of EIS

$c_{\text{IM}}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$c_{\text{OA}}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$	$C_f/(10^{-6} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2})$	n_1	$R_f/(\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$	$C_{dl}/(10^{-6} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2})$	n_2	$R_{ct}/(\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	$\eta/\%$
0	0	41.65	2 006	0.17	53.18	203.0	0.82	510.8	
25	0	62.77	14.08	0.77	204.8	175.6	0.61	2 257	77.37
50	0	61.86	3.531	0.87	272.2	167.6	0.68	2 432	79.00
75	0	61.94	2.058	0.85	426.9	148.3	0.63	2 727	81.27
100	0	60.09	1.905	0.84	447.2	151.7	0.64	2 986	82.89
0	25	67.47	35.13	0.70	7 683	631.3	0.56	1 376	62.88
0	50	67.37	36.39	0.71	6 648	431.1	0.67	1 454	64.87
0	75	65.52	30.94	0.70	8 659	343.3	0.61	1 479	65.46
0	100	63.06	17.28	0.70	9 630	144.0	0.84	2 378	78.51
25	75	41.78	66.64	0.36	9 799	1.206	0.96	26 440	98.07
50	50	65.27	3.469	0.85	4 035	133.8	0.44	9 787	94.78
75	25	62.49	3.219	0.83	5 100	131.7	0.43	7 548	93.23

表 2 N80 钢在模拟溶液中 48 h 腐蚀失重速率的平均值
Tab.2 Average value of corrosion weight loss rate of
N80 steel in simulated solution for 48 h

$c_{\text{IM}}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$c_{\text{OA}}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$V_{\text{corr}}/(\text{mm}\cdot\text{a}^{-1})$	$\eta/\%$
0	0	1.16	
0	100	0.23	80.2
25	75	0.07	94.0
50	50	0.12	89.7
75	25	0.13	88.8
100	0	0.19	83.6

型缓蚀剂相比于添加单一缓蚀剂, N80 钢的腐蚀速率更低, 并且添加不同比例的 IM-OA 复配型缓蚀剂的失重腐蚀速率依次为 $V_{(75/25)} > V_{(50/50)} > V_{(25/75)}$, 即最佳复配比 $\varphi(\text{IM}) : \varphi(\text{OA}) = 25 : 75$, 这与电化学试验结果一致。

2.3 SEM 分析

图 7 为 N80 钢在不同缓蚀剂体系下浸泡 48 h 后去除腐蚀产物后的 SEM 形貌。当溶液中添加缓蚀剂

时(图 7a), N80 钢表面发生严重腐蚀。图 7b 和图 7c 分别为单独添加 100 mg/L IM 和 100 mg/L OA 时 N80 钢表面的腐蚀形貌, 可以看出金属表面的腐蚀程度明显减轻, 但仍有较多的点蚀坑。图 7d—f 为不同比例的 IM 与 OA 复配后 N80 钢表面的腐蚀形貌, 其中当 25 mg/L IM 与 75 mg/L OA 复配时(图 7d), 金属表面十分平整, 几乎未发生腐蚀, 说明该复配比对于 N80 钢的保护效果最好; 当 50 mg/L IM 与 50 mg/L OA 复配时(图 7e), 金属表面划痕加深, 但未发现点蚀坑; 当 75 mg/L IM 与 25 mg/L OA 复配时, 试样表面有明显的点蚀坑。由此可见, 相比于单一添加 IM 或 OA, 复配型缓蚀剂的缓蚀效果好于单一缓蚀剂, 其中最佳复配比 $\varphi(\text{IM}) : \varphi(\text{OA}) = 25 : 75$ 。

2.4 接触角测试结果

图 8 为各复配比条件下金属表面的接触角。表 3 为测量 IM-OA 混合复配体系的接触角结果, 可见 $\varphi(\text{IM}) : \varphi(\text{OA}) = 25 : 75$ 时, 金属表面的接触角最大, 即疏水效果最佳。这与前述试验结果一致。

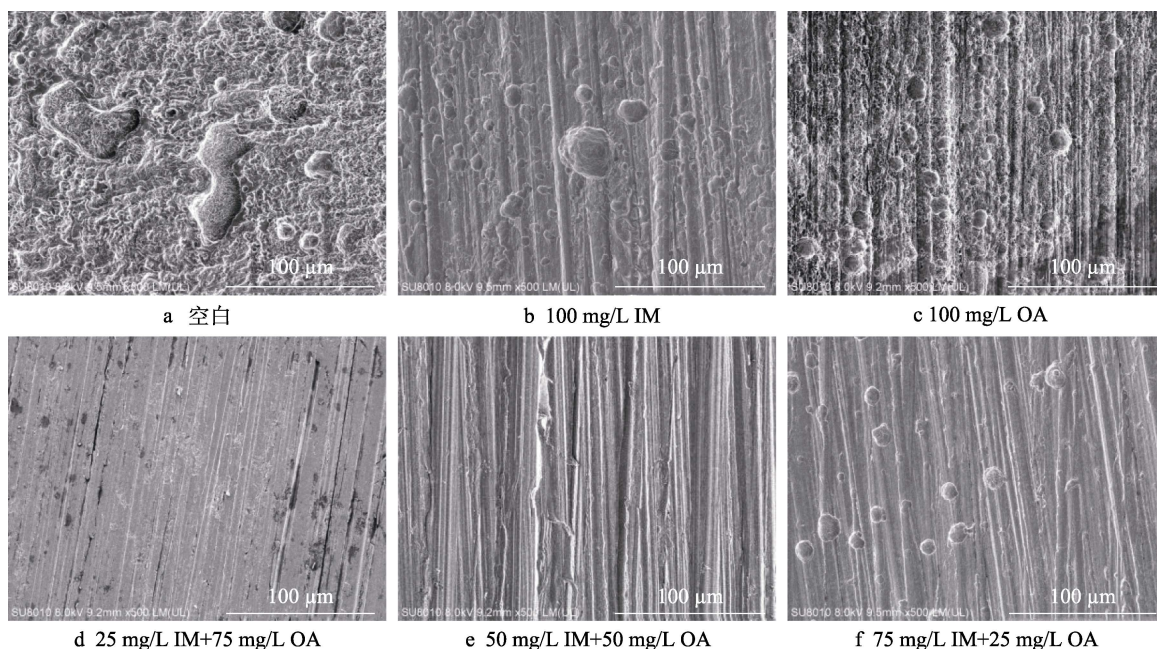


图 7 不同缓蚀剂体系下 N80 钢表面去除腐蚀产物后的 SEM 形貌

Fig.7 SEM images of N80 steel after removing corrosion products on the surface of different corrosion inhibitor systems: a) blank; b) 100 mg/L IM; c) 100 mg/L OA; d) 25 mg/L IM+75 mg/L OA; e) 50 mg/L IM+50 mg/L OA; f) 75 mg/L IM+25 mg/L OA

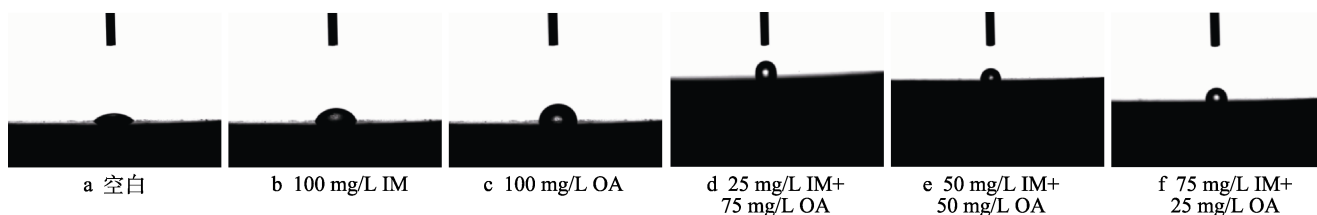


图 8 N80 钢在不同配比的复配型缓蚀剂作用下的接触角

Fig.8 Contact angle of N80 steel under the action of compound corrosion inhibitors with different proportions: a) blank; b) 100 mg/L IM; c) 100 mg/L OA; d) 25 mg/L IM+75 mg/L OA; e) 50 mg/L IM+50 mg/L OA; f) 75 mg/L IM+25 mg/L OA

表 3 N80 钢在不同配比的复配型缓蚀剂作用下的接触角值
Tab.3 Contact angle value of N80 steel under the action of compound corrosion inhibitors with different proportions

$c_{IM}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$c_{OA}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	Final state/(°)
0	0	37.6
0	100	86.1
25	75	102.2
50	50	92.7
75	25	90.8
100	0	70.2

3 分析与讨论

3.1 单独添加 IM、OA 时的缓蚀剂机理

通常采用吉布斯自由能 ΔG_0 来判定缓蚀剂的吸附行为^[28-29]。当 $\Delta G_0 < 0$ 时, 吸附行为是自发进行的, 且 $\Delta G_0 < -40 \text{ kJ/mol}$ 时为化学吸附, $\Delta G_0 > -20 \text{ kJ/mol}$ 时为物理吸附, $-40 \text{ kJ/mol} < \Delta G_0 < -20 \text{ kJ/mol}$ 时为物理-化学混合吸附^[30-31]。吉布斯自由能 ΔG_0 由式 (5) 计算得到^[32]。

$$K_{\text{ads}} = \frac{1}{55.5} \times \exp(-\Delta G_0 / RT)$$

(5)

式中: R 为通用气体常数值, $R=8.314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$; T 为温度, K; K_{ads} 为吸附平衡常数, 可由 Langmuir

吸附等温式拟合得到, 见式 (6)。

$$\frac{c}{\theta} = \frac{1}{K_{\text{ads}}} + c$$

(6)

式中: c 为缓蚀剂浓度; θ 为覆盖率, 可以用缓蚀效率 η 表示^[33-34]。以 c 为横坐标、 c/θ 为纵坐标作图并与 Langmuir 等温吸附线进行拟合, 拟合直线见图 9。由图 9 可知, 拟合度达到 0.99 以上, 即 IM 与 OA 缓蚀剂的吸附行为符合 Langmuir 吸附模型, 表明吸附的缓蚀剂膜为单分子层膜, 但直线斜率偏离 1, 所以分子间的相互作用不可忽略^[35]。

由式 (5) 计算得到单独添加 IM 和 OA 时, 缓蚀剂体系的 ΔG_0 分别为 -48.578 、 -48.319 kJ/mol , 表明缓蚀剂在金属表面的吸附过程是自发进行的化学吸附。根据 IM 和 OA 的分子结构式可知, IM 与 OA 分别通过分子中的 N 和 O 原子的孤电子对与 Fe 的 d 轨道配位。此外, IM 和 OA 的分子结构式表明两者均具有长碳链疏水结构, 能够在金属表面定向排列, 形成致密的缓蚀剂薄膜, 从而有效抑制金属基体的腐蚀。

3.2 IM-OA 复配缓蚀机理分析

通常缓蚀剂分子在金属表面形成一层缓蚀剂吸附膜, 将腐蚀性介质与金属基体分隔开来, 达到缓蚀效果, 故缓蚀剂膜的疏水性能直接决定了缓蚀剂的效率。接触角的试验结果显示, IM-OA 复配型缓蚀剂在金属表面形成的缓蚀剂膜的疏水效果比同浓度的单一缓蚀剂所形成的缓蚀剂膜的疏水效果好。

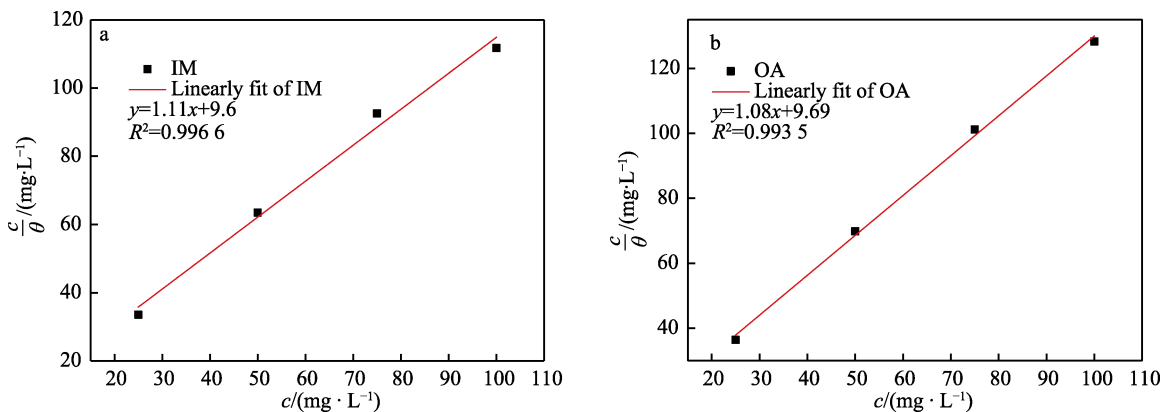


图 9 IM、OA 缓蚀剂在 60 °C 下的吸附曲线
Fig.9 The adsorption curve of IM and OA corrosion inhibitors at 60 °C

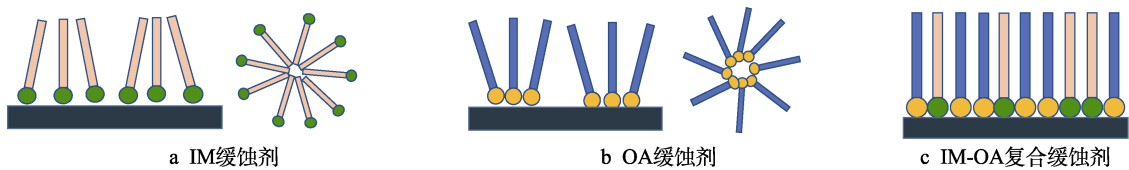


图 10 各缓蚀剂在金属表面形成的膜结构模型示意图
Fig.10 Schematic diagram of the film structure model formed by each corrosion inhibitor on the metal surface: a) IM corrosion inhibitor; b) OA corrosion inhibitor; c) IM-OA compound type corrosion inhibitor

由于各缓蚀剂的亲水亲油比值 (*HLB*) 不同, 其在溶液中的分散性也有所差别, 从而导致各分子在溶液中所形成的胶束结构不同。IM 的 *HLB* 值约为 13, 在溶液中以质子化的形式存在, 形成球状胶束并以图 10a 的形式吸附在金属表面; 而 OA 的 *HLB* 值仅为 1~4, 其在溶液中的分散性差, 易形成反相胶束, 并以图 10b 的形式吸附在金属表面。IM 与 OA 混合后, 改变了缓蚀剂在体系中的聚集结构, OA 进入到 IM 离子的聚集结构中并形成酸碱离子对, 使 IM 烷基链间的离子静电排斥力减少, 且聚集胶束外曲面减少, 排列紧密, 吸附混合膜更致密, 从而更有效地阻隔腐蚀性离子到达金属表面^[36]。其缓蚀机理如图 10c 所示。

4 结论

1) 在饱和 CO₂ 的模拟油田地层水中, IM、OA 及 IM-OA 复配型缓蚀剂均属于以抑制阳极过程为主的混合型缓蚀剂。

2) IM 和 OA 单独添加时, 在质量浓度为 100 mg/L 时, 缓蚀效率分别达到 82.25%、84.88%。IM-OA 最佳复配比为 25 : 75, 缓蚀效率高达 98.07%。

3) IM 或 OA 缓蚀剂单独作用于腐蚀体系时, 二者均发生自发的化学吸附, 在金属表面形成单分子层缓蚀剂膜。

4) IM-OA 复配后, OA 进入到 IM 离子的聚集结构中并形成酸碱离子对, 使 IM 烷基链间的离子静电排斥力减小, 排列更紧密, 吸附混合膜更致密, 从而达到更好的保护效果。

参考文献:

- [1] 王博, 孟祖超, 李成希, 等. 一种油田采出水用复合阻垢缓蚀剂的研究[J]. 表面技术, 2016, 45(11): 87-92.
WANG Bo, MENG Zu-chao, LI Cheng-xi, et al. A Composite Scale and Corrosion Inhibitor for Oilfield Produced Water[J]. Surface Technology, 2016, 45(11): 87-92.
- [2] 李丛妮. 油田酸化缓蚀剂的研究进展[J]. 表面技术, 2016, 45(8): 80-86.
LI Cong-ni. Research Progress of Oil Acidizing Corrosion Inhibitor[J]. Surface Technology, 2016, 45(8): 80-86.
- [3] BARKER R, HUA Y, NEVILLE A. Internal Corrosion of Carbon Steel Pipelines for Dense-Phase CO₂ Transport in Carbon Capture and Storage (CCS) - A Review[J]. International Materials Reviews, 2017, 62(1): 1-31.
- [4] 王珂, 张永强, 尹志福, 等. N80 和 3Cr 油管钢在 CO₂ 驱油环境中的腐蚀行为[J]. 腐蚀与防护, 2015, 36(8): 706-710.
WANG Ke, ZHANG Yong-qiang, YIN Zhi-fu, et al. Corrosion Behavior of N80 and 3Cr Tubing Steels in CO₂ Flooding Environment[J]. Corrosion & Protection, 2015, 36(8): 706-710.
- [5] 刘淑霞. 特低渗透油藏 CO₂ 驱室内试验研究[J]. 西南石油大学学报(自然科学版), 2011, 33(2): 133-136, 17.
LIU Shu-xia. Research on Laboratory Experiments of CO₂ Drive in Ultra-Low Permeability Reservoir[J]. Journal of Southwest Petroleum University (Science & Technology Edition), 2011, 33(2): 133-136, 17.
- [6] FINŠGAR M, JACKSON J. Application of Corrosion Inhibitors for Steels in Acidic Media for the Oil and Gas Industry: A Review[J]. Corrosion Science, 2014, 86: 17-41.
- [7] 张明, 程刚, 方勇, 等. 缓蚀剂的研究现状及发展趋势[J]. 化工技术与开发, 2020, 49(4): 43-45.
ZHANG Ming, CHENG Gang, FANG Yong, et al. Research Status and Development Trend of Inhibitors[J]. Technology & Development of Chemical Industry, 2020, 49(4): 43-45.
- [8] SHAMSA A, BARKER R, HUA Yong, et al. Performance Evaluation of an Imidazoline Corrosion Inhibitor in a CO₂-Saturated Environment with Emphasis on Localised Corrosion[J]. Corrosion Science, 2020, 176: 108916.
- [9] HAQUE J, SRIVASTAVA V, QURAIISHI M A, et al. Polar Group Substituted Imidazolium Zwitterions as Eco-Friendly Corrosion Inhibitors for Mild Steel in Acid Solution[J]. Corrosion Science, 2020, 172: 108665.
- [10] 王梦, 张静. 二氧化碳腐蚀缓蚀剂及其缓蚀机理的研究进展[J]. 表面技术, 2018, 47(10): 208-215.
WANG Meng, ZHANG Jing. Research Progress on Carbon Dioxide Corrosion Inhibitor and Its Inhibition Mechanism[J]. Surface Technology, 2018, 47(10): 208-215.
- [11] 赵起锋, 徐慧, 尚跃再, 等. 咪唑啉类缓蚀剂缓蚀协同效应的研究现状及展望[J]. 全面腐蚀控制, 2016, 30(11): 81-85.
ZHAO Qi-feng, XU Hui, SHANG Yue-zai, et al. Review and Prospect of Imidazoline Corrosion Inhibitor Synergistic Effect[J]. Total Corrosion Control, 2016, 30(11): 81-85.
- [12] 张晨, 赵景茂. CO₂ 饱和盐水溶液中咪唑啉季铵盐与 3 种阴离子表面活性剂之间的缓蚀协同效应[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2015, 35(6): 496-504.
ZHANG Chen, ZHAO Jing-mao. Synergistic Inhibition Effect of Imidazoline Ammonium Salt and Three Anionic Surfactants in CO₂-Saturated Brine Solution[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2015, 35(6): 496-504.
- [13] YANG Jiang, GAO Li-yang, LIU Xuan, et al. A Highly Effective Corrosion Inhibitor by Use of Gemini Imidazoline[J]. SPE Journal, 2016, 21(5): 1743-1746.
- [14] 李善建, 冯拉俊, 董晓军, 等. 唑啉与硫脲在含饱和 CO₂ 气井采出水中的协同效应[J]. 天然气工业, 2015, 35(5): 90-98.
LI Shan-jian, FENG La-jun, DONG Xiao-jun, et al. Synergetic Effects of Quinoline and Thiourea in the Produced Water from Saturated CO₂-Containing Gas Wells[J]. Natural Gas Industry, 2015, 35(5): 90-98.
- [15] 赵景茂, 顾明广, 左禹. CO₂ 腐蚀的气液双相新型缓蚀

- 剂的开发[J]. 腐蚀与防护, 2005, 26(10): 436-438, 454.
- ZHAO Jing-mao, GU Ming-guang, ZUO Yu. Development of a New Corrosion Inhibitor for Controlling CO_2 Corrosion in Vapor and Liquid Phases[J]. Corrosion & Protection, 2005, 26(10): 436-438, 454.
- [16] 兰旭. L360 钢在 $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ 体系中的气液两相腐蚀规律及缓蚀剂研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2011.
- LAN Xu. Study on Inhibitors and Corrosion Behaviors of L360 Steel in Vapor and Liquid Phases Containing $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2011.
- [17] 何晓英. 咪唑啉缓蚀剂的合成及其缓蚀性能评价[D]. 大庆: 东北石油大学, 2015.
- HE Xiao-ying. Synthesis of Imidazoline Corrosion Inhibitor and Study on Its Inhibition Performance[D]. Daqing: Northeast Petroleum University, 2015.
- [18] HEYDARI M, JAVIDI M. Corrosion Inhibition and Adsorption Behaviour of an Amido-Imidazoline Derivative on API 5L X52 Steel in CO_2 -Saturated Solution and Synergistic Effect of Iodide Ions[J]. Corrosion Science, 2012, 61: 148-155.
- [19] 赵景茂, 刘鹤霞, 狄伟, 等. 咪唑啉衍生物与硫脲之间的缓蚀协同效应研究[J]. 电化学, 2004, 10(4): 440-445.
- ZHAO Jing-mao, LIU He-xia, DI Wei, et al. The Inhibition Synergistic Effect between Imidazoline Derivative and Thiourea[J]. Electrochemistry, 2004, 10(4): 440-445.
- [20] 梁爽, 宋海燕, 王立军. 碳钢用绿色复配气相缓蚀剂的制备[J]. 包装工程, 2021, 42(17): 132-141.
- LIANG Shuang, SONG Hai-yan, WANG Li-jun. Preparation and Research of Green Compound Gas Phase Corrosion Inhibitor for Carbon Steel[J]. Packaging Engineering, 2021, 42(17): 132-141.
- [21] SINGH A, LIN Yuan-hua, OBOT I B, et al. Macrocyclic Inhibitor for Corrosion of N80 Steel in 3.5% NaCl Solution Saturated with CO_2 [J]. Journal of Molecular Liquids, 2016, 219: 865-874.
- [22] FERREIRA E S, GIACOMELLI C, GIACOMELLI F C, et al. Evaluation of the Inhibitor Effect of L-Ascorbic Acid on the Corrosion of Mild Steel[J]. Materials Chemistry and Physics, 2004, 83(1): 129-134.
- [23] HAN Peng, CHEN Chang-feng, LI Wei-hua, et al. Synergistic Effect of Mixing Cationic and Nonionic Surfactants on Corrosion Inhibition of Mild Steel in HCl: Experimental and Theoretical Investigations[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2018, 516: 398-406.
- [24] WEI Li-sha, CHEN Zhen-yu, GUO Xing-peng. Inhibition Behavior of an Imidazoline Inhibitor for Carbon Steel in a Supercritical $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ System[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2017, 164(9): C602-C609.
- [25] ZHANG Chen, ZHAO Jing-mao. 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.
- [26] 张金亮, 梁会军, 金向红, 等. 茴三硫作为一种新型高效缓蚀剂对铜在 0.5 mol/L 硫酸溶液中的缓蚀性能[J]. 表面技术, 2019, 48(10): 292-300.
- ZHANG Jin-liang, LIANG Hui-jun, JIN Xiang-hong, et al. Determination of Corrosion Inhibition of Copper in 0.5 mol/L Sulfuric Acid Solution by Anethole Trithione as a New High-Efficiency Corrosion Inhibitor[J]. Surface Technology, 2019, 48(10): 292-300.
- [27] SINGH A K, QURAISHI M A. Effect of Cefazolin on the Corrosion of Mild Steel in HCl Solution[J]. Corrosion Science, 2010, 52(1): 152-160.
- [28] ZHANG Q B, HUA Y X. Corrosion Inhibition of Mild Steel by Alkylimidazolium Ionic Liquids in Hydrochloric Acid[J]. Electrochimica Acta, 2009, 54(6): 1881-1887.
- [29] CHANDRA A, VERA J, DURNIE W, et al. Understanding the Relationship between Corrosion Inhibitor Adsorption and Surfactant Properties and Micellization: Methodology[J]. Applied Surface Science, 2018, 542: 875.
- [30] 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(6): 2104-2113.
- [31] HASSAN H H. Inhibition of Mild Steel Corrosion in Hydrochloric Acid Solution by Triazole Derivatives: Part II: Time and Temperature Effects and Thermodynamic Treatments[J]. Electrochimica Acta, 2007, 53(4): 1722-1730.
- [32] ATKINS P W. Physical Chemistry[M]. Sixth Edition. London: Oxford University Press, 1999: 857.
- [33] 苏铁军, 李克华, 石东坡, 等. 胺甲基化改性的苯并咪唑对盐酸中 N80 钢的缓蚀作用[J]. 西安石油大学学报(自然科学版), 2014, 29(6): 88-93, 11.
- SU Tie-jun, LI Ke-hua, SHI Dong-po, et al. Inhibition Effect of Benzimidazole Modified by Aminomethylation on Corrosion of N80 Steel in Hydrochloric Acid[J]. Journal of Xi'an Shiyou University (Natural Science Edition), 2014, 29(6): 88-93, 11.
- [34] NOOR E A, AL-MOUBARAKI A H. Thermodynamic Study of Metal Corrosion and Inhibitor Adsorption Processes in Mild Steel/1-Methyl-4[4'-(X)-Styryl] Pyridinium Iodides/Hydrochloric Acid Systems[J]. Materials Chemistry and Physics, 2008, 110(1): 145-154.
- [35] ZHAO Tian-pei, MU Guan-nan. The Adsorption and Corrosion Inhibition of Anion Surfactants on Aluminium Surface in Hydrochloric Acid[J]. Corrosion Science, 1999, 41(10): 1937-1944.
- [36] WANG Bin, DU Min, ZHANG Jing, et al. Corrosion Inhibition of Mild Steel by the Hydrolysate of an Imidazoline-Based Inhibitor in CO_2 -Saturated Solution[J]. RSC Advances, 2019, 9(63): 36546-36557.