

碳钢 CO₂ 腐蚀的缓蚀剂策略及缓蚀行为研究进展

贺莎莎¹, 韩新福², 赖喜祥², 龚兴厚¹, 吴崇刚¹, 岑宏宇¹

(1. 湖北工业大学 材料与化学工程学院, 武汉 430068;

2. 厦门市九安安全检测评价事务所有限公司, 福建 厦门 361021)

摘要: 从新型 CO₂ 缓蚀剂合成制备、绿色动植物成分作为 CO₂ 缓蚀剂开发、CO₂ 缓蚀剂协同效应研究、苛刻环境下的缓蚀剂性能探究、缓蚀剂构效分析及影响因素评价等 5 个部分对 CO₂ 缓蚀剂的最新研究进展进行综述分析。针对现有部分缓蚀剂存在性能不足、污染大等问题, CO₂ 缓蚀剂的增效思路主要包括新型缓蚀剂分子合成、绿色缓蚀剂提取和缓蚀剂复配研究。新型缓蚀剂合成是通过有机化学反应, 以杂环分子为原料进行结构设计、官能团接枝或修饰得到新型缓蚀剂分子。该部分同时介绍了纳米缓蚀剂的前沿发展及面临的瓶颈问题。绿色缓蚀剂提取是以天然动植物为原料, 改善缓蚀剂的生态安全性, 针对绿色缓蚀剂的快速发展提出“全流程”绿色控制理念, 建议确立绿色定义标准。缓蚀剂协同效应研究旨在阐明不同缓蚀剂间复配增效的本质机理, 当前需要建立快速评价体系, 健全探寻最佳复配比的指导理论。另外, 缓蚀剂在复杂或极端工况下的结构稳定性、缓蚀性能持久性和缓蚀机理变化对其实际应用至关重要, 油气田开发苛刻环境下“防腐+”一体化试剂的需求增大。除上述制备与应用外, 缓蚀剂的科学体系也得到一定完善, 例如温度、CO₂ 分压、流速等工况条件改变对缓蚀剂界面吸附规律的影响机制, 腐蚀产物膜的生成时间及状态、缓蚀剂链长引起的临界胶束浓度变化等对缓蚀性能影响方式的研究皆取得重要进展。最后对 CO₂ 缓蚀剂当前发展面临的挑战和发展趋势进行了简述。

关键词: 缓蚀剂; CO₂ 腐蚀; 缓蚀机理; 协同效应

中图分类号: TG174.42 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2023)07-0117-13

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.07.009

Research Progress on Corrosion Inhibitor and Inhibition Mechanism Against CO₂ Corrosion of Carbon Steel

HE Sha-sha¹, HAN Xin-fu², LAI Xi-xiang², GONG Xing-hou¹, WU Chong-gang¹, CEN Hong-yu¹

(1. School of Materials and Chemical Engineering, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China;

2. Xiamen Ju'an Security Test & Evaluation of Office Co., Ltd., Fujian Xiamen 361021, China)

ABSTRACT: CO₂ corrosion and protection proposed by researchers have attracted extensive attention in industry. Given the low cost and easy operation, the injection of corrosion inhibitor is one of the most effective methods to inhibit metal corrosion.

收稿日期: 2022-05-25; 修订日期: 2022-10-18

Received: 2022-05-25; Revised: 2022-10-18

基金项目: 绿色轻工材料湖北省重点实验室开放基金 (202207B07)

Fund: The Open Fund of Hubei Provincial Key Laboratory of Green Materials for Light Industry

作者简介: 贺莎莎 (1998—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向金属腐蚀与防护。

Biography: HE Sha-sha (1998-), Female, Postgraduate, Research focus: metal corrosion and protection.

通讯作者: 岑宏宇 (1994—), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向金属腐蚀与防护。

Corresponding author: CEN Hong-yu (1994-), Male, Doctor, Lecture, Research focus: metal corrosion and protection.

引文格式: 贺莎莎, 韩新福, 赖喜祥, 等. 碳钢 CO₂ 腐蚀的缓蚀剂策略及缓蚀行为研究进展[J]. 表面技术, 2023, 52(7): 117-129.

HE Sha-sha, HAN Xin-fu, LAI Xi-xiang, et al. Research Progress on Corrosion Inhibitor and Inhibition Mechanism Against CO₂ Corrosion of Carbon Steel[J]. Surface Technology, 2023, 52(7): 117-129.

Most of the corrosion inhibitors that have been put into use or reported to inhibit CO_2 corrosion are organic reagents, including imidazoline and its derivatives, alkyl surfactants, quaternary ammonium salts, organic amines, Schiff bases and composite compositions. The latest research progress of CO_2 corrosion inhibitor has been summarized and analyzed from five parts: the synthesis and preparation of new CO_2 corrosion inhibitor, the development of green inhibitors composed of animal and plant components inhibiting the CO_2 corrosion, the synergistic effect of CO_2 corrosion inhibitor, the inhibition performance of corrosion inhibitor in harsh environment, and the structure-activity relationship of corrosion inhibitor and the evaluation of affecting factors. In view of the problems such as insufficient performance and large pollution of some existing corrosion inhibitors, the preparation of CO_2 corrosion inhibitor mainly includes the synthesis of new corrosion inhibitor molecules, the extraction of green corrosion inhibitors and the synergism of different inhibitors. The heterocyclic molecules are mainly used as raw materials in organic synthesis of new corrosion inhibitors from structural design, functional group grafting or modification. Meanwhile, the frontier development and challenges of nano corrosion inhibitors with different dimensions are also introduced comprehensively. Nano inhibitor is an extension of traditional theory of corrosion inhibitor, but there are also bottleneck problems in the stability and durability of inhibition performance owing to the high reactivity of nanoparticles, and the brief analysis is generalized in this study. In view of the rapid development of green corrosion inhibitors, plant extracts and extracted compounds from secondary chemical reaction should be improved in the control of green concept for the "whole process", and the green definition standard should be established. The recycling of organic solvents used in the extraction process and the post-treatment of residues after extraction are the challenges faced in the practical industrial application, but there is still a lack of specific solutions. To study the synergistic effect of corrosion inhibitors, it is necessary to establish a rapid evaluation system and improve the guiding theory to explore the best compound ratio, which is adopted to clarify the essential mechanism of synergism between different corrosion inhibitors. Although the theoretical calculation has been applied in a wide range of reports, at present, quantum chemistry is only used as a means combined with experiments to verify the results in the research of corrosion inhibitors, and the purpose of guiding design and theoretical prediction has not been fully implemented. Under complex or extreme working conditions, attention should be paid to the stability of corrosion inhibitor structure, the durability of corrosion inhibition performance and the change of corrosion inhibition mechanism, and the demand for developing "anti-corrosion +" multifunctional inhibitor has been increased by industry. Attentively, the special environment also brings challenges to the stability, adsorption performance and synergistic effect of corrosion inhibitor, which still needs to be further explored. When the working conditions such as temperature, partial pressure of CO_2 and flow rate change, the corrosion inhibitor will undergo the process of hydrolysis and protonation, and the adsorption law may change correspondingly. In addition, both the formation time and state of corrosion product film and the change of critical micelle concentration caused by chain length of inhibitor also affect the actual performance of inhibitor. The challenges and development trend of CO_2 corrosion inhibitor have been described briefly.

KEY WORDS: corrosion inhibitor; CO_2 corrosion; corrosion mechanism; synergistic effect

20 世纪 50 年代, 随着油气田工业的快速发展, CO_2 腐蚀与防护被研究者提出, 并引起工业界的广泛重视^[1-2]。NACE (美国腐蚀工程师协会) 每年关于 CO_2 腐蚀与防护的报告多达数十篇。在石油和天然气开采中, CO_2 作为伴生气总是存在于地层水或产出水中。干燥纯净的 CO_2 不会造成金属腐蚀, 但其溶于水后形成腐蚀性介质 H_2CO_3 , 能在溶液中电离产生 H^+ 。在实际生产中, 油气田探井和输送管线一般会选择使用高强度、价格低廉的碳钢。当碳钢接触上述溶液时, 易发生电化学腐蚀, 其阴极反应通常包括 H^+ 、 H_2CO_3 和 HCO_3^- 的还原过程。

H^+ 还原反应是酸性溶液中普遍存在的阴极过程, 按照动力学理论划分, 首先是氢离子的放电反应生成吸附型 H_{ad} , 随后进行化学脱附或电化学脱附反应生

成 H_2 ^[3]。关于 H_2CO_3 和 HCO_3^- 在阴极的作用机制, 目前尚未形成定论, 但是据文献报道可以大致分成 2 种, 一种被称为“直接还原”方式^[4], 另外一种为“缓冲效应”^[5]。“直接还原”理论认为, 未电离的 H_2CO_3 吸附在金属表面, 在腐蚀过程中直接发生还原反应, 生成 H_2 ; “缓冲效应”理论则认为, H_2CO_3 主要在金属和溶液界面附近进行电离, 持续提供 H^+ , 在金属表面进行还原反应。2 种理论间的争论主要集中在未电离弱酸的电活性大小。由于弱酸在溶液中的电离平衡是较为复杂的研究体系, 多反应耦合决定离子的浓度和活性, 因此准确的机理研究需要借助更为先进和精确的电分析技术, 对电荷转移速率进行精准的定量分析。在 CO_2 条件下的阳极反应同样存在一定争议, 有研究者^[6]发现, CO_2 及其溶于水后的产物会影响金

属的阳极反应, 提出了类似铁在酸性介质中的“非催化机构”过程, 认为 HCO₃⁻ 能作为中间体像 OH⁻ 一样, 直接参与铁的阳极反应。然而, 随后的研究通过动电位扫描和恒电流测试技术发现, 铁在含有 CO₂ 溶液中的阳极溶解过程与“非催化机构”存在明显区别, 并认为 HCO₃⁻ 与铁的结合形式发生改变^[4]。另外, 有研究者^[7]利用同位素标记过的 CO₂ 进行实验, 结果并没有在金属表面发现信号。关于 CO₂ 是否参与阳极反应以及有何影响, 最新研究成果仍处争议中^[8-9]。

通过向油气井中注入缓蚀剂是控制 CO₂ 腐蚀较为常用的方法之一, 具有操作简便、价格低廉等优势。当前已投入使用或报道的 CO₂ 缓蚀剂绝大多数都为有机试剂, 包括咪唑啉及其衍生物、烷基表面活性剂、季铵盐、有机胺、希夫碱及复配组合物, 其中咪唑啉系列衍生物是目前商业使用量最多的 CO₂ 缓蚀剂^[10]。缓蚀剂的研究体系和工程应用依然存在着一些缺陷, 例如影响因素复杂、成本高、多步合成反应控制难、污染大、毒性强等问题。因此, 关于 CO₂ 缓蚀剂的研究工作得到持续关注, 本文就近年来有关的研究进展进行综述介绍。

1 新型 CO₂ 缓蚀剂合成制备

该方向主要利用各类化学反应得到成熟缓蚀剂的衍生物或合成新型有机分子, 从而提高缓蚀效率, 并拓宽缓蚀剂的种类。例如, 咪唑啉缓蚀剂已在油气田中得到广泛使用, Lu 等^[11]在传统的硫脲基咪唑啉上进行修饰反应合成炔氧基硫脲基咪唑啉, 在 CO₂/H₂S 环境下, 添加质量浓度为 20 mg/L 时, 缓蚀效率达到 93.5%, 具有比硫脲基咪唑啉更为显著的缓蚀性能。在此基础上, 该团队使用丙炔醇与咪唑啉硫脲基团二次反应制备双炔丙基甲氧基硫脲基咪唑啉, 产物抗 CO₂/H₂S 腐蚀性能得到进一步提高^[12]。另外, 关于席夫碱^[13]、烷基酰胺^[14]等商业缓蚀剂, 近年来同样已报道出多种高效衍生物。此类缓蚀剂开发立足于成熟的合成工艺及配方, 具有研发成本低、思路简单、产物兼容性强等特点, 适合实际应用产品的快速更新。

新型合成物是以有机反应为基础, 通过不同合成方法对产物分子进行结构设计、官能团接枝或修饰, 制备出缓蚀性能优异的新型分子。该类 CO₂ 缓蚀剂的合成思路分为 2 部分, 其中一方面为增加或优化缓蚀剂的吸附位点。如引入杂环、强极性基团使缓蚀剂在金属表面吸附的自由能降低, 其配位结合强度增加, 金属界面的活性反应区被占据, 腐蚀电化学反应的活化能升高^[15]。Zhang 等^[16]利用溴化苄的亲电取代反应制备了 2 种新型的噻二唑衍生物, 实验证实, 2 种产物在饱和 CO₂ 溶液中, 添加低浓度 (0.05 mmol/L) 即可达到 98% 的缓蚀效率, 且 72 h 未发现缓蚀剂性能出现衰退。Tang 等^[17]以水杨醛和二乙烯三胺为主

要原料, 合成了一种新型曼尼希碱缓蚀剂, 在饱和 CO₂ 环境下, 腐蚀速率仍小于 0.055 mm/a (90 °C)。另一方面, 则是通过引入苯环或增长烷基碳链来提高疏水屏蔽能力。缓蚀剂在金属表面的自吸附行为存在界面组装过程, 根据有机缓蚀剂非极性基团的屏蔽效应^[18], 疏水基团在金属表面形成阻隔层抑制腐蚀介质的渗透扩散, 腐蚀电化学反应的传质过程受到抑制。Hou 等^[19]以 2-巯基嘧啶为原料, 通过亲电加成反应合成了 2-苄基硫代嘧啶, 产物在模拟饱和 CO₂ 地层水介质中的缓蚀效率可达到 99.82%。研究认为, 苄基取代基能改善缓蚀剂分子的电子结构和疏水性能, 从而提升缓蚀效率。Abd El-Lateef 等^[20]以磺胺氯化物为原料, 通过亲核取代和季铵化反应, 得到了 3 种不同链长的磺胺衍生物-阳离子表面活性剂。他们探究了产物对 C1018 钢在饱和 CO₂ 盐溶液中的缓蚀性能, 3 种缓蚀剂在添加量为 0.5 mmol/L 时的缓蚀效率均超过 95%, 最高达到 99.5%。该研究采用电导率和表面张力联合测试, 确定了表面活性剂的临界胶束浓度, 缓蚀剂分子通过强静电吸附作用和电子配位效应在金属表面形成致密保护层。除此之外, 有研究将有机分子与无机离子结合, 研制出有机-无机混合型 CO₂ 缓蚀剂。Adam 等^[21]利用对苯二甲酰水杨酰二脲 (H₂PHL) 为有机配体, 分别与 VO²⁺ 和 Ni²⁺ 络合, 形成配合物 (VOPHL、NiPHL), 用作 CO₂ 缓蚀剂。研究表明, 配合物的缓蚀性能优于有机配体, 缓蚀效率可达到 98.22% (0.1 mmol/L, 50 °C)。其原因在于, 高价态金属离子可作为亲电试剂, 率先与铁基体结合, 提高缓蚀膜致密度。综合来看, 当前新型缓蚀剂的研制大多以实验室精细化学反应为主, 以缓蚀性能作为核心的评价指标, 产物的获得常需要经过多步反应和提纯操作, 这就造成缓蚀剂的合成条件复杂, 化工企业难以进行成果转化。油气田或工业系统消耗的缓蚀剂用量大, 更愿意接受一步法或连续反应法制备的有机缓蚀剂, 成本低、副产物少、产率高。因此, 前沿报道的 CO₂ 缓蚀剂与实际应用需求存在一定的差异, 这需要引起科研工作者的关注。

除此之外, 油气田中还需使用多种水处理剂, 例如阻垢剂、杀菌剂、破乳剂、减阻剂等, 不同化学药剂的理化性质差别大, 混合加入可能造成试剂失效, 分批加入又会造成注入工艺繁琐, 因此“防腐+”一体化试剂的需求增大。如天然气水合物堵塞和管道腐蚀是油气输送管道中的 2 个重要隐患, 由于同时注入天然气水合抑制剂和缓蚀剂可能会出现二者不兼容问题, 防腐防堵一体化抑制剂则具有显著优势。Farhadian 等^[22]采用不同单体合成了 5 种水性聚氨酯作为天然气水合物多功效抑制剂, 探究了产物对低碳钢在富含 H₂S 和饱和 CO₂ 的油田产出水中的缓蚀性能。研究结果表明, 5 种产物均具有较高的缓蚀效率 (91%~98%), 同时能抑制天然气的水合凝结作用,

有效解决了输气管的堵塞和腐蚀问题。Farhadian 等^[23]同样报道了 5 种水性聚氨酯,并探究了聚合物取代基长度和种类对缓蚀性能和天然气水合抑制性能的影响,结果表明,丁基衍生物的效果最佳。

随着缓蚀剂研究尺度从分子扩展到纳米尺度,适用于 CO_2 环境下的纳米缓蚀剂也逐渐得到报道。纳米缓蚀剂是由纳米粒子或团簇作为有效成分的新型缓蚀剂,常见制备方法包括水热法、热还原法、微波合成法等纳米制备技术。本团队以纳米碳材料为研究对象,先后制备出零维碳量子点 (N, S-CDs)^[24]、一维碳纳米管 (FCNTs)^[25]、二维氧化石墨烯 (FGO)^[26] 和三维碳复合材料 ($\text{MnS}/\text{MnO}/\text{Mn@SNC}$)^[27] 等纳米缓蚀剂,制备过程如图 1 所示。研究表明,在饱和 CO_2 盐溶液中,纳米碳材料通过外层修饰基团吸附在碳钢表面,随后在金属界面组装形成疏水保护层,纳米缓蚀剂吸附层厚度明显大于传统分子缓蚀剂,且吸附动力学过程发生显著改变。纳米缓蚀剂的性能评价当前依然采用传统测试方法,如失重挂片、电化学测试等,但由于纳米粒子的高活性特征,其吸附稳定性也成为研究者关注的重要参数,如 Zeta 电位、粒径分布等^[28]。另外,材料结构分析也成为纳米缓蚀剂研究的基础,各类报道中首先对不同纳米材料的元素组成、晶体状态、成键类型、微观形貌等进行详细表征,随后再进行缓蚀性能的探究。纳米缓蚀剂的研究仍在深入,尤其以碳量子点作为酸性介质下的缓蚀剂得到较大关注。通过将纤维素、葡萄糖、柠檬酸、水杨酸、硫脲等原料^[29]在高能量下热解碳化即可形成碳量子点,其合成具有原料来源广、工艺简便等优势。不同

来源 CDs 的组成结构与制备方法紧密相关,高能碳化的量子点主要由碳骨架和掺杂原子(基团)组成,因此原料的种类和用量比会改变 CDs 内杂原子的掺杂方式和含量,最终影响其缓蚀性能。Luo 等^[30]探究了原料中 N 元素和 S 元素的用量比对 N, S-CDs 缓蚀性能的影响,结果表明,不同比例下的 CDs 均具有优异的缓蚀性能,其中当柠檬酸铵和蛋氨酸的质量比为 90:10 时性能最佳。由于纳米材料的制备难以实现精准的定向控制,因此碳量子点内各元素的含量比与初始原料元素构成具有较大差异,准确探究碳量子点内各元素含量及结构对缓蚀性能的影响尚难以实现。另外,以水热法制备出的碳量子点产率通常在 10%~20%,大部分原料热解流失,这与实际需求仍有较大差距。总体而言,纳米缓蚀剂展现出了优异的缓蚀性能和简便的制备技术,但当前研究体系依然存在稳定性差、结构调控困难、微观结构难以分析等挑战,如何在满足实际工业需求的前提下,发展绿色纳米缓蚀剂成为重要突破方向。

综合而言,各类新型缓蚀剂的研制均取得重要进展,但是指导开发的理论体系仍需完善。在缓蚀剂设计及筛选过程中,传统经验往往占据主导,以富含 N、S、P、O 杂原子的设计成为合成有机缓蚀剂的首选原则,这对开发效率及其科学性均产生影响。借助计算机软件首先对新型分子结构进行理论计算,再与现有缓蚀剂的构效参数进行对比分析,为缓蚀剂的精确筛选提供了一条可量化的评价思路。Verma 等^[31]利用理论计算探究了 4 种取代基团 ($-\text{H}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{OH}$) 对杂环分子缓蚀性能的影响,研究发现,取代基为给

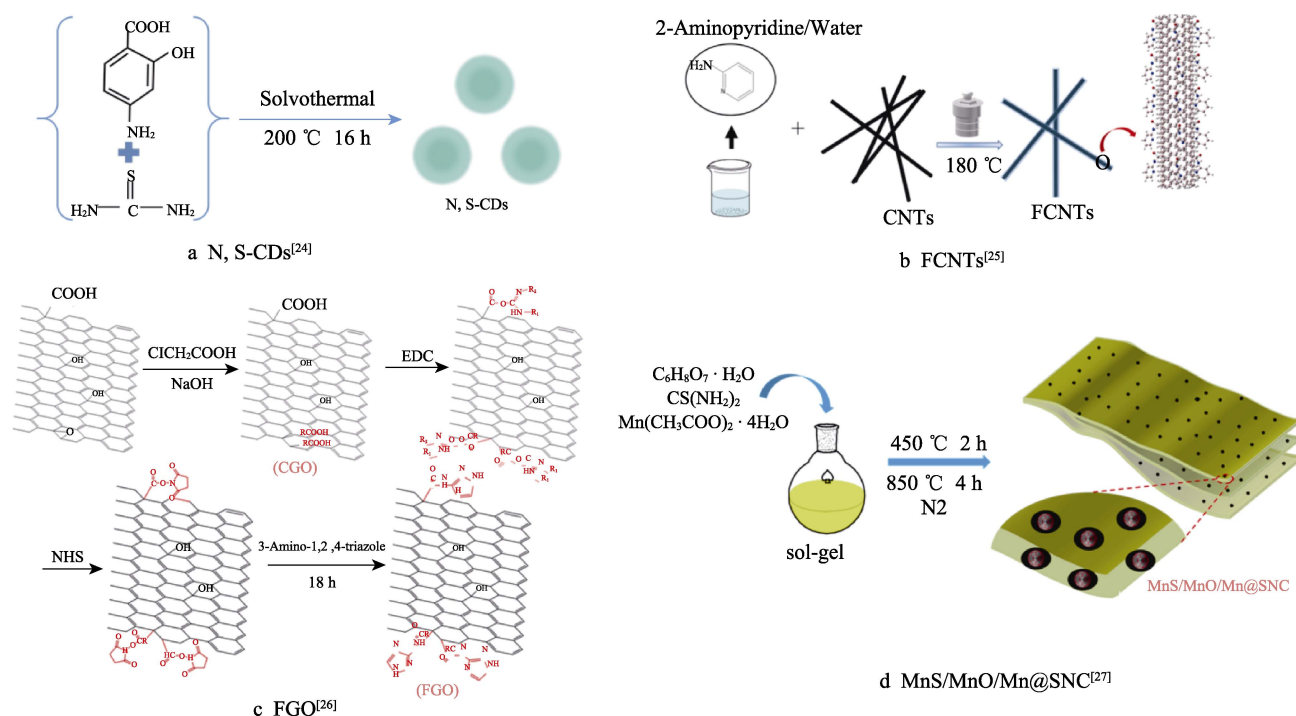


图 1 纳米碳材料缓蚀剂制备

Fig.1 Preparation of nano carbon corrosion inhibitor: a) N, S-CDs^[24]; b) FCNTs^[25]; c) FGO^[26]; d) $\text{MnS}/\text{MnO}/\text{Mn@SNC}$ ^[27]

电子基团 ($-\text{CH}_3$ 、 $-\text{OH}$) 时的缓蚀效率高于吸电子基团 ($-\text{NO}_2$), 而无特殊取代基团 ($-\text{H}$) 时的缓蚀效率最低, 失重评价和电化学测试结果与理论计算保持一致。传统筛选经验认为, 杂环分子的缓蚀性能与杂原子关系为 $\text{O} < \text{N} < \text{S}$, 因此含 S 分子常作为缓蚀剂合成中的首选原料 (如噻吩、噻唑)。Guo 等^[32]在原子层面对 3 种结构相似的杂环分子进行了电荷密度差分、功函数变化和态密度研究, 证实在缓蚀效率和供电子能力上确实满足 $\text{O} < \text{N} < \text{S}$ 顺序。这些结论为新型缓蚀剂开发提供了一定的规律指引, 然而受限于软件本身设计理论的局限和与实际应用环境较为明显的差异, 目前利用量子化学计算值评价缓蚀性能仍存在一定缺陷, 主要集中在尚未证实某些具体的参数值能否科学且准确地与吸附、成膜性能相关联。因此, 当前量子化学在缓蚀剂研究中仅作为一项与实验结合的手段辅助验证结果, 并没有真正发挥其指导设计、理论预测的目的, 建立科学的缓蚀剂开发体系和理论还需多方的共同发展。

2 绿色动植物成分作为 CO₂ 缓蚀剂开发

该方向通常利用天然动植物为原料, 提取主要化学成分直接或间接作为缓蚀剂使用, 实现绿色资源的循环利用^[33]。提取物直接用作缓蚀剂的研究起步较早, 主要使用有机溶剂对天然植物的不同部位进行萃

取, 提纯后作为缓蚀剂应用。Gomez-Guzman 等^[34]提取咖啡豆残渣里的脂肪酸酰胺用作 CO₂ 缓蚀剂, 实验证明, 缓蚀剂的缓蚀效率在添加量为 25 mg/L 时达到最大值 (95%), 随后随浓度的增加而下降。

由于提取物中各成分混合复杂, 有效含量低, 以初提物为原料进行二次反应修饰得到高纯度产物成为研究者关注的重点。Cruz-Zabalegui 等^[35]以废弃的鳄梨油为原料, 制备了二烷基二酰胺, 该 CO₂ 缓蚀剂以物理吸附为主要作用方式, 在质量浓度为 10 mg/L 时即出现最佳缓蚀效率, 但缓蚀剂在动态条件下易脱附, 且长时间的浸泡也会导致腐蚀速率增加。Tantawy 等^[36]以天然胡椒粉为前驱体, 合成出 3 种不同链长的阳离子型表面活性剂作为 CO₂ 缓蚀剂, 合成过程如图 2a 所示。研究表明, 3 种产物的缓蚀效率均超过 95% (1 mmol/L), 且缓蚀性能随着链长的增大而提高。Zhao 等^[37]通过对壳聚糖进行化学修饰, 制备了 2 种大分子衍生物, 用于 P110 钢的 CO₂ 腐蚀抑制, 合成过程如图 2b 所示。在 80 °C 下, 缓蚀剂在 100 mg/L 时的缓蚀效率达到 93.95%。研究证实, 大分子试剂能在金属表面形成疏水保护层, 抑制腐蚀介质的扩散。Ansari 等^[38]利用水杨醛与壳聚糖支链氨基发生亲核取代反应生成水杨醛壳聚糖席夫碱 (SCSB), 在添加量为 150 mg/L 时的缓蚀效率为 95.2% (65 °C), 大分子缓蚀剂通过质子化形式在金属表面吸附成膜。Zhang 等^[39]利用 2 种氨基酸与葡聚糖支链羟基发生酯化反应, 制备了大分子 CO₂ 缓蚀剂, 合成过程如

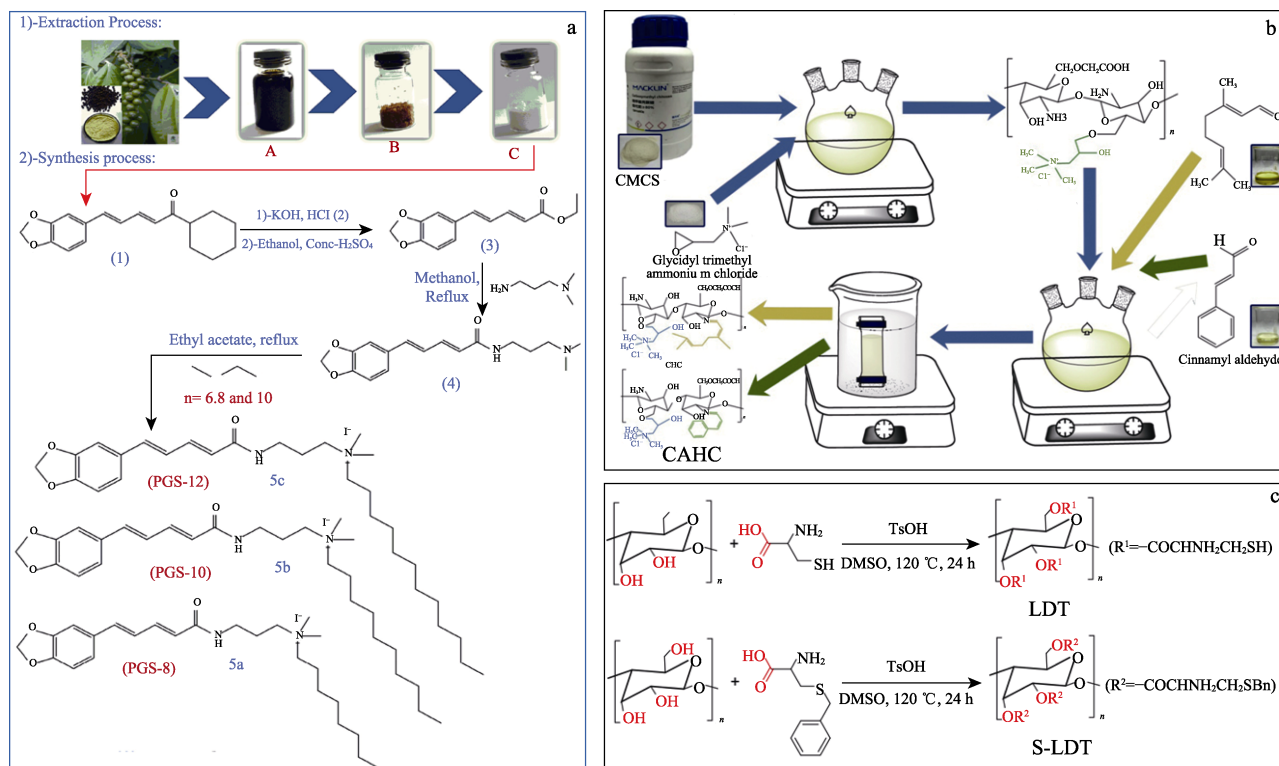


图 2 绿色缓蚀剂以动植物成分为原料的制备过程^[36-37,39]

Fig.2 Preparation process of green corrosion inhibitor with the components from the animals and plants as raw materials^[36-37,39]

图 2c 所示。在添加量为 250 mg/L 时, 缓蚀效率最高可达到 99.5% (60 °C)。Ansari 等^[40]对瓜尔胶进行接枝改性, 制备了大分子多糖-甲基丙烯酸甲酯复合物 (GG-MMA), 探究了 GG-MMA 对 P110 钢在饱和 CO₂ 的 NaCl 溶液中的缓蚀性能。测试实验表明, GG-MMA 在添加量为 400 mg/L 时的缓蚀效率为 90%, 复配 KI 后, 缓蚀效率达到 96.8%。相似的研究结果从麦芽糖糊精等生物大分子中同样得到证实^[41]。

除此之外, 以提取物作为成熟缓蚀剂的合成原料也得到研究报道, 用以降低缓蚀剂的生产成本。Sanchez-Salazar 等^[42]提取芒果核中的脂肪酸作为咪唑啉衍生物合成原料, 用于 API X-120 钢在饱和 CO₂ 盐溶液中的缓蚀剂。实验表明, 当添加量为 100 mg/L 时, 缓蚀效率可达到 98% (50 °C)。此外, 利用松香替代油酸合成咪唑啉^[43]、天然植物油脂酰胺化应用等陆续得到报道^[44]。

绿色缓蚀剂是未来新型缓蚀剂发展的重要方向, 当前研究主要存在两大挑战, 即缓蚀机理的准确归纳和全流程绿色控制与应用。由于提取物中成分复杂, 目前主要采用气相/液相色谱、质谱等仪器确定提取物的主要成分, 再用单组分纯物质进行缓蚀性能的对比, 最终确定有效物质。然而, 混合物在金属界面的吸附过程涉及到多组分间的相互作用, 其中的协同效应或拮抗效应更为复杂。主要成分的缓蚀性能无法衡量整体的综合效应, 因此未纯化提取物的缓蚀机理难以准确归纳。经过提纯处理的提取物, 其组成物质和含量确定, 当前研究认为, 其缓蚀机理与常规有机缓蚀剂类似, 主要由极性基团的吸附作用、螯合作用和生物大分子的屏蔽效应共同决定。另一方面, 现有研究主要着眼于原料的绿色安全, 然而对全过程中的绿色控制尚需提升, 尚未建立科学的“绿色缓蚀剂”

概念。对于提取型绿色缓蚀剂, 提取过程中所使用有机溶剂的回收利用、提取后残留物的后处理等问题是实际产业化应用中必须面对的难题, 但目前依然缺乏具体的解决方案。另外, 对于合成型绿色缓蚀剂, 除主要原料的绿色安全, 还需考虑反应过程中副产物产生类型、反应生成物的毒性和反应产率等, 减小全流程工艺中的毒害影响。因此, 适合于大规模生产的“全流程”绿色缓蚀剂仍需不断的探索。

3 CO₂ 缓蚀剂协同效应研究

该研究以成熟缓蚀剂为对象, 探索缓蚀剂间的相互关系, 实现低浓度添加量下缓蚀效果的最大化。缓蚀剂复配研究对减小缓蚀剂工业添加量, 进而降低生产成本具有重要意义。常见缓蚀剂协同效应机制有架桥理论^[45]、补强理论^[46]、协同吸附理论^[47]。架桥理论建立在不同缓蚀剂分子间的电荷电性差异, 如阳离子型缓蚀剂与阴离子的复配, 通过阴离子在金属表面吸附, 使界面累积负电荷, 从而阳离子型缓蚀剂更易吸附, 代表类型如咪唑啉系列与卤素离子的复配。张晨等^[48]发现咪唑啉季铵盐与阴离子型表面活性剂(十二烷基磺酸钠、十二烷基苯磺酸钠)在 CO₂ 饱和盐溶液中存在缓蚀协同效应, 其中正负电荷的静电引力使缓蚀膜层更为致密。Ismail 等^[49]探究了杂环缓蚀剂与尿素或 KI 复配时的相互作用, 结果表明, 由于竞争吸附, 缓蚀剂间存在一定的拮抗效应。其中, 咪唑啉分子因季铵化作用带电强, 与 I⁻ 静电引力作用使得拮抗效应减弱, 而非咪唑啉类(希夫碱)拮抗效应增强, 其过程如图 3 所示。

补强理论建立在不同缓蚀剂分子间的吸附特征差异, 如大小分子结合、阳极区和阴极区的特异性吸

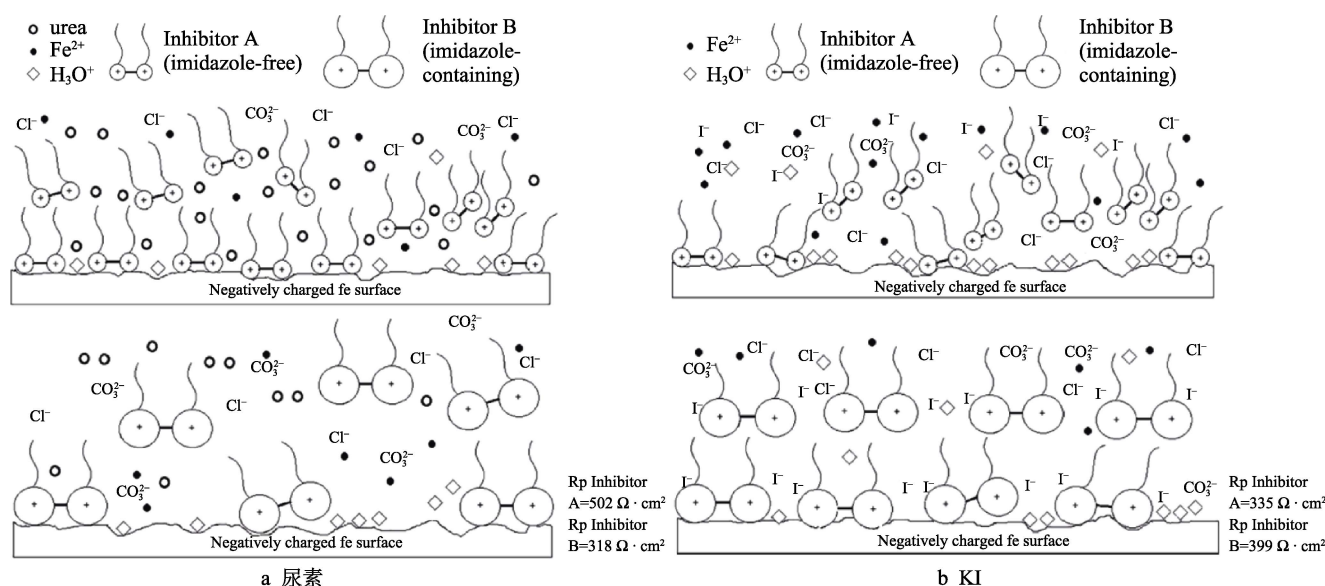


图 3 缓蚀剂复配时的相互作用^[49]

Fig.3 Interaction of urea (a) and KI (b) in corrosion inhibitor compounding^[49]

附。大分子缓蚀剂的空间位阻大, 其在保护层中的扩散较为困难, 层中缺陷处难以被快速修复, 而小分子缓蚀剂由于相对容易的迁移过程使复配后的缓蚀膜更为致密。Obot 等^[50]研究发现, 苯并咪唑衍生物在常压 CO₂ 的急速湍流中会出现缓蚀剂脱附失效特征, 但是添加少量的巯基乙醇后, 缓蚀作用明显提高, 其协同作用机理在于小分子巯基乙醇可以修复保护层缺陷, 增强苯并咪唑吸附膜的致密度。Zhu 等^[51]研究发现, 油酸咪唑啉和 L-半胱氨酸在饱和 CO₂ 环境下具有协同效应, 当二者添加比例 (物质的量的比) 为 3:1 时, 缓蚀性能最优异。他们研究认为, 油酸咪唑啉优先吸附在碳钢表面, 形成保护层, 随后 L-半胱氨酸在保护层缺陷处吸附, 最终形成双分子层致密保护膜。此外, Zhang 等^[52]对油酸咪唑啉衍生物和 L-半胱氨酸的研究也得到类似的研究结论。另外, 部分缓蚀剂在界面反应区存在特异性吸附, 将阴、阳极区吸附的缓蚀剂复配使用将使缓蚀剂膜快速形成。Onyeachu 等^[53]探究了 2-(2-吡啶基)苯并咪唑 (2PB) 在饱和 CO₂ 的动态环境下对 X60 钢的缓蚀性能, 2PB 在添加量为 2.56 mmol/L 时的缓蚀效率可达到 88.3%, 当复配 0.14 mmol/L 硫代巴比妥酸 (TBA) 后, 缓蚀效率可提高至 95.6%。他们研究认为, 2PB 主要在阴极区吸附, 而 TBA 由于质子化静电作用, 易在阳极反应位点吸附, 二者的协同作用使吸附层更为致密。

协同吸附理论建立在不同缓蚀剂间较强的相互作用, 缓蚀膜的结构具有更少的缺陷。刘畅等^[54]研究发现, 油酸咪唑啉和油酸在饱和 CO₂ 盐溶液中具有缓蚀协同效应, 其协同机制在于油酸进入到咪唑啉离子的聚集结构中, 并形成酸碱离子对, 使咪唑啉烷基链间的离子静电斥力减小, 排列更紧密, 吸附混合膜更致密。Tang 等^[55]研究发现, 喹啉季铵盐、吡啶季铵盐和硫脲三者在 CO₂ 环境下具有明显的协同效应。当 2 组分复配, 喹啉季铵盐与吡啶季铵盐的物质的量之比为 1:1 时, 复配效果最好; 当 3 组分复配, 三者的物质的量之比为 1.5:1.5:1 时, 效果最好。三者复配的添加顺序对缓蚀性能影响显著, 若硫脲首先加入, 则复配性能明显降低, 而喹啉季铵盐首先加入时,

复配性能最为优异。

商业缓蚀剂大多采用复配型混合试剂, 但确定最佳复配比需进行大量的实验验证。张晨等^[48]研究发现, 在 CO₂/H₂S 腐蚀体系中, 油酸咪唑啉季铵盐 (IAS) 与烷基溴化铵间有较好的协同效应, 采用分子动力学模拟中的自由体积分数指标 (FFV) 可以对复配效果进行预测。研究表明, IAS 与十二烷基三甲基溴化铵的复配效果最佳, 而与十六烷基三甲基溴化铵存在拮抗作用, 不同链长阳离子活性剂的协同效应差异与分子的空间位阻有关。如何利用理论计算手段快速确定不同物质间的协同性能及最佳复配比, 成为当前缓蚀剂协同增效研究的重要突破点。

4 苛刻环境下的缓蚀剂性能探究

实际工况往往伴随着苛刻条件 (如高温、高压和高剪切力等), 缓蚀剂在恶劣环境下的缓蚀性能受到显著影响。例如, 咪唑啉高温失效问题, 有学者认为, 咪唑啉分子高温水解成酰胺是导致其缓蚀性能失效的主要原因^[56], 也有学者将其归因于金属表面膜层结构在高温下的快速改变^[57]。Ding 等^[58]采用改进型双高压釜联用, 用于探究升温 and 冷却的过渡时间对腐蚀速率及缓蚀效率的影响, 如图 4 所示。结果表明, 单一高压釜内, 咪唑啉在 120 °C 会失效。其原因在于, 碳钢表面在升温过程中已生成腐蚀产物层, 阻碍了缓蚀剂的吸附。但双高压釜系统避免了该问题, 显示出 61% 的缓蚀效率。在 150 °C 条件下, 快速形成的 Fe₃O₄ 导致 2 种装置内咪唑啉皆失效, 而此温度下的咪唑啉分解率仅为 50%, 表明咪唑啉高温水解并不是失效的全部原因。Choi 等^[59]选用咪唑啉和硫代硫酸盐复配缓蚀剂, 探究其在超临界 CO₂ 环境下的缓蚀性能。结果表明, 在 80 °C、12 MPa CO₂ 压力下, 缓蚀剂添加量不低于 400 mg/L 时才能使金属腐蚀速率降低到 0.1 mm/a 以下; 而实验温度对复配缓蚀剂在超临界 CO₂ 环境下的缓蚀性能的影响较小。同时也指出, 复配缓蚀剂对于碳钢的缓蚀性能明显优于含铬钢。Hu 等^[60]将双 (2-乙基己基) 磷酸酯 (BEP) 应用于富含 CO₂/O₂ 的盐溶液中, 模拟油田空气驱出水环境。研究表明, 当添加量达到 500 mg/L 时, BEP

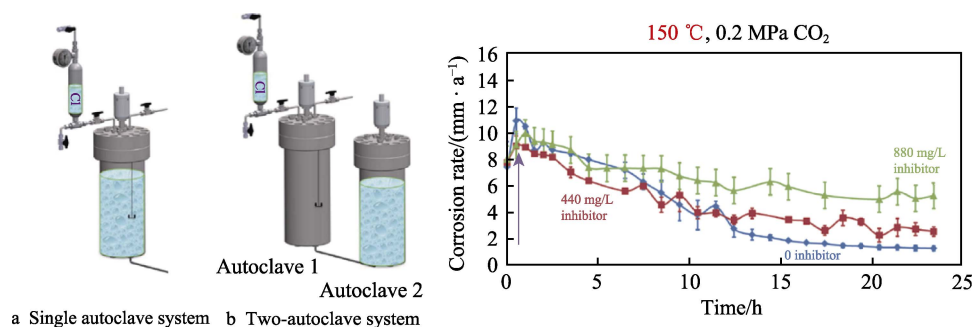


图 4 双高压釜联用探究高温升温过程对咪唑啉缓蚀剂的影响^[58]

Fig.4 Effect of two-autoclave system for studying heating process on imidazoline^[58]

的缓蚀效率可达到 93%，在金属表面检测到 P—O—Fe 和 P—Fe 成键信号。

笔者团队曾研究了传统缓蚀剂在进入超临界 CO₂/H₂O 混相流前后的缓蚀行为变化，发现阳离子型缓蚀剂（油酸咪唑啉）在由非超临界 CO₂ 状态进入超临界 CO₂ 状态后，缓蚀性能显著下降^[61]，而阴离子型缓蚀剂（2-巯基苯并噻唑）在上述过程中的缓蚀性能提高^[62]。研究发现，在非超临界 CO₂ 状态下，碳

钢表面易累积负电荷，而进入超临界 CO₂ 状态后，表面携带正电荷。由于静电作用影响，金属累积电荷的反转使得阳离子型缓蚀剂失效，而阴离子缓蚀性能增强，如图 5 所示。根据缓蚀剂在超临界 CO₂ 状态下的特点，对硫脲基咪唑啉进行基团嫁接，研制出适用于 CO₂ 驱工况下的缓蚀阻垢一体化试剂，满足 CO₂ 分压 >10 MPa 条件下的管道“防腐+阻垢”要求，目前已在长庆油田应用。

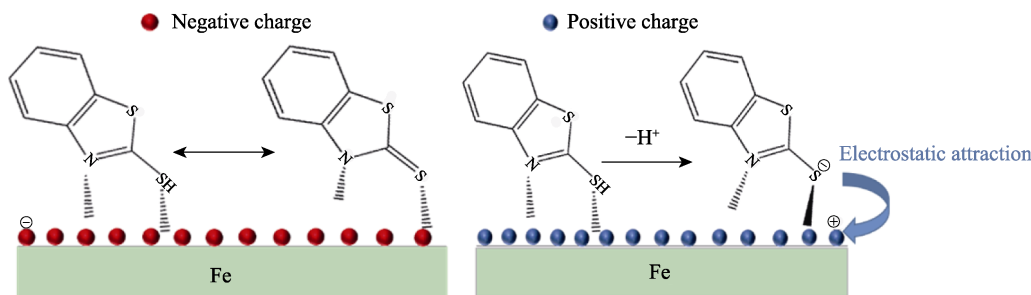


图 5 碳钢表面累积电荷电性变化对缓蚀剂吸附的影响^[62]
Fig.5 Effect of electric change of accumulated charge on the surface of carbon steel on the adsorption of corrosion inhibitor^[62]

5 缓蚀剂构效分析及影响因素评价

该部分研究主要分析缓蚀剂的构效关系，并对影响缓蚀剂性能的外部因素进行评价，丰富缓蚀剂的基础理论。烷基链增长有利于缓蚀剂在金属界面的屏蔽效应，但随之存在空间位阻和溶解度的拮抗作用。Olivo 等^[63]探究了季铵盐 CO₂ 缓蚀剂烷基链的长度与缓蚀性能间的关系，结果证实，烷基链的长度与界面的饱和浓度成反比，而与缓蚀效率成正比。他们在零电荷电位下测试了缓蚀剂在饱和浓度条件下的活化能，结果显示，烷基链越长，活化能越大。同样，Moradighadi 等^[64]研究发现，当烷基链较短时，溶液矿化度的增加不会显著影响胶束浓度。当烷基链较长（>10）时，矿化度的增加会导致缓蚀剂形成胶束的临界浓度（CMC）降低，且烷基链越长，影响越显著。他们研究指出，临界胶束浓度与缓蚀剂在金属表面的饱和吸附浓度并没有直接的关系，以 CMC 浓度作为注入缓蚀剂的指导浓度并不可取。

腐蚀产物对缓蚀剂吸附同样产生明显影响，尤其金属表面在注入缓蚀剂初期，若已发生预腐蚀形成产物层，部分缓蚀剂则会出现性能失效问题。Hou 等^[65]探究了腐蚀产物膜对缓蚀剂性能的影响，发现碳钢在超临界 CO₂ 状态下，预腐蚀形成 FeCO₃ 膜后，缓蚀剂的性能会明显降低。其原因在于，缓蚀剂优先在 FeCO₃ 上吸附，而使得 Fe 基体上的吸附浓度降低。Gupta 等^[66]研究了烷醇胺对低铬钢在饱和 CO₂ 盐溶液（80℃）中的缓蚀行为模型，研究发现，缓蚀剂的注入时间显著影响 FeCO₃ 的形成，初始的注入会降低 FeCO₃ 层的致密度，初期腐蚀速率升高，随后逐渐降

低。预腐蚀生成完整 FeCO₃ 膜后，烷醇胺的缓蚀性能快速下降，72 h 后才能逐渐恢复，因此合适的注入时间非常重要。Javidi 等^[67]研究发现，当金属表面预先存在 FeCO₃ 膜时，咪唑啉缓蚀剂的抑制效果明显减弱，其原因在于咪唑啉的吸附量减少，同时 H₂S 气体的存在会使金属的腐蚀速率继续增大。在高流速冲刷环境下，Senatore 等^[68]研究发现，空白条件下的 FeCO₃ 膜对高冲刷下的碳钢基体有一定的保护作用，研究装置如图 6 所示。当预先生成 FeCO₃ 膜后，缓蚀剂与腐蚀产物膜层具有显著的协同作用。其原因在于，缓蚀剂的加入能改善 FeCO₃ 膜的弹性，使其更适应冲刷环境。在矿化度复杂环境下，垢下腐蚀会引发金属局部穿孔等服役失效问题。Pang 等^[69]以含有 CaCO₃ 和 SiO₂ 垢的饱和 CO₂ 盐溶液为实验条件，探究了 3 种苯并咪唑啉衍生物（—OH、—NH₂、—SH）分别对碳钢在垢下腐蚀的缓蚀性能。研究结果表明，3 种衍生物均对 CaCO₃ 垢下腐蚀具有良好的抑制效果，但仅 2-巯基苯并咪唑啉对 SiO₂ 垢拥有超过 90% 的缓蚀效率，其原因在于 SiO₂ 垢对另外 2 种缓蚀剂有较高的吸附量。

此外，还有关于环境因素（如 CO₂ 分压、温度、pH 值和金属表面粗糙度）改变对缓蚀剂性能的影响报道。Palumbo 等^[70]探究了 CO₂ 分压对阿拉伯树胶（GA）缓蚀性能的影响，随着 CO₂ 分压从 0.1 MPa 升高至 4 MPa，GA 的缓蚀效率从 71.09% 升高至 84.53%。研究认为溶液中 H⁺ 浓度随着 CO₂ 分压增加而大，植物大分子更易被质子化，其与碳钢的物理吸附强度得到明显提升。Zhang 等^[71]选取硫脲基咪唑啉探究了碳钢表面粗糙度对缓蚀性能的影响，结果显示，

缓蚀剂优先吸附在光滑的试片表面, 且吸附能力比在粗糙表面时更强。因此, 相同条件下, 缓蚀剂在光滑试片表面有更好的缓蚀效果。Solomon 等^[72]以亲疏水分配系数 ($\lg P_{o/w}$) 衡量有机分子毒性, 选用低毒型有机物 2-(氯甲基)苯并咪唑 (CMB) 作为 C1018 钢在饱和 CO₂ 盐溶液中的缓蚀剂。研究发现, 随着测试温度从 40 °C 升高到 60 °C, CMB 的缓蚀效率为 98.4%~98.58%。随着 NaCl 的质量分数增大至 7%, CMB 缓蚀效率降至 94.76%。由于 CMB 属于阳极型缓蚀剂, Cl⁻ 和 CMB 在金属阳极区存在竞争吸附, 高浓度 Cl⁻ 促使 CMB 覆盖度下降。Shamsa 等^[73]将商业咪唑啉在酸性和高温条件下水解, 评价了不同水解产物对 X65 钢在饱和 CO₂ 盐溶液中 (80 °C) 的缓蚀性

能, 水解过程如图 7 所示。研究表明, 咪唑啉在 80 °C (pH=4.1) 的水解产物具有比原始咪唑啉更优异的缓蚀性能。随着水解时间的延长, 相应条件下的腐蚀速率先减小、后增大, 在 48 h 得到最低腐蚀速率值, 而 120 °C 水解产物的缓蚀性能明显衰退, 金属腐蚀速率随咪唑啉水解时间的延长而持续上升。研究认为, 咪唑啉在 80 °C 条件下为一级水解, 生成的酰胺与少量咪唑啉分子间有协同增强效应; 而在 120 °C 条件下为二级水解, 酰胺继续水解产生小分子胺和有机酸, 缓蚀性能衰退。该团队还研究了咪唑啉对抑制碳钢均匀腐蚀和点蚀的添加工艺问题, 研究表明, 对碳钢进行短期预腐蚀处理 (2 h) 有助于提高咪唑啉对均匀腐蚀的抑制性能, 但同时会加速点蚀的萌发^[74]。

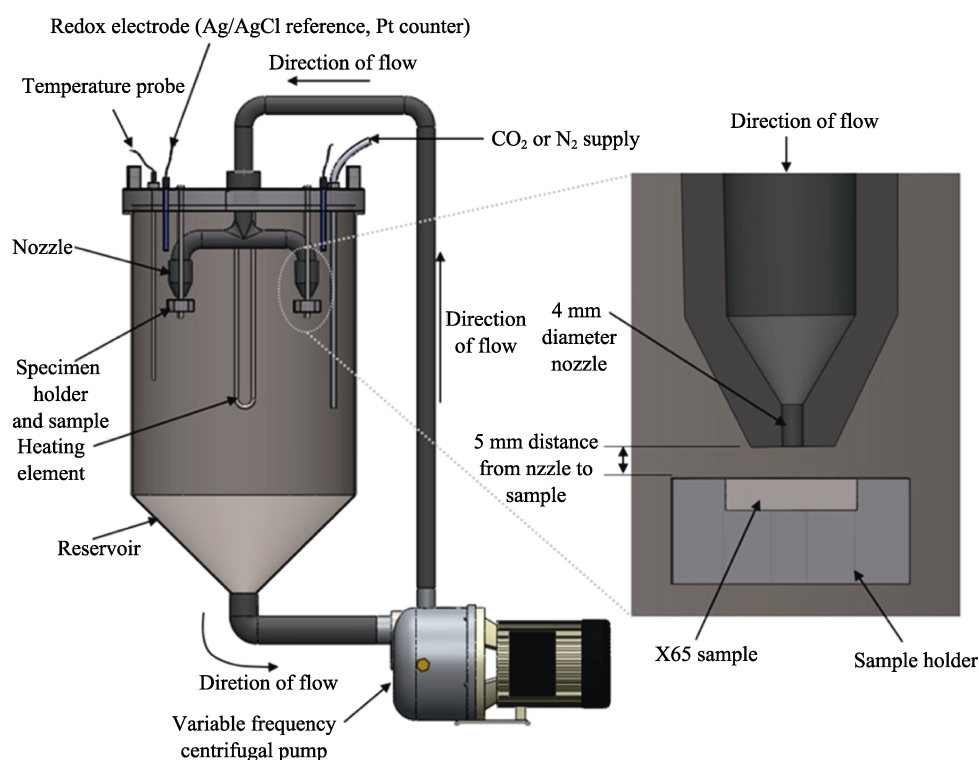


图 6 CO₂ 腐蚀耦合高速冲刷测试装置^[68]

Fig.6 Testing device used for CO₂ corrosion coupled with high-speed scouring^[68]

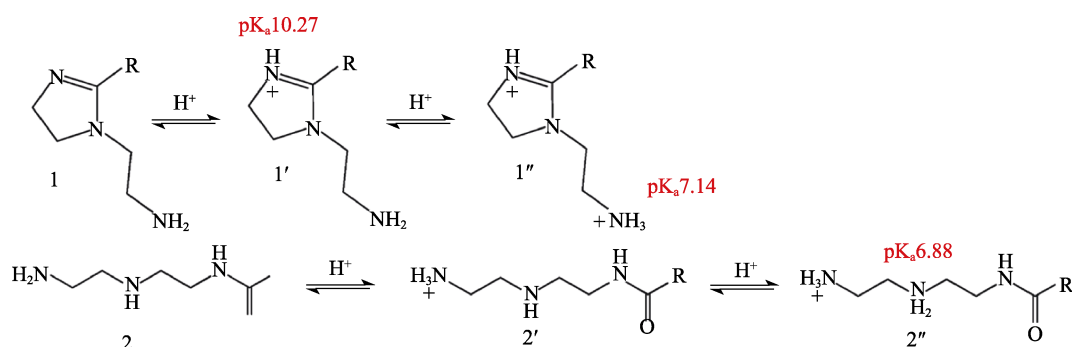


图 7 咪唑啉水解过程^[73]

Fig.7 Hydrolysis process of imidazoline^[73]

6 CO₂缓蚀剂面临的挑战和发展趋势

CO₂缓蚀剂的使用环境恶劣,通常在井下高矿化度地层水中,需要满足缓蚀性能好、配伍性强、乳化倾向低等要求,部分缓蚀剂还需满足高温稳定性。相比其他缓蚀剂,CO₂缓蚀剂的分子结构主要呈现以下特点:以氮杂环为主要吸附基团,具有优异的电子共轭效应;疏水基团由长链烷基或芳香族组成,在金属界面能组装成膜;在酸性介质中易质子化带电,与金属界面结合强度高;不含有机氯,满足石油(化)系统对有机氯的控制要求。当前CO₂缓蚀剂的发展取得丰硕成果,但依然面临着部分挑战。

首先,绿色缓蚀剂是未来缓蚀剂发展的核心,但其绿色标准和缓蚀机理尚需明确。植物提取型缓蚀剂的缓蚀机理在单一作用还是协同作用上缺乏有效探究手段。提取物中既有大分子(如纤维素),也存在小分子(如色素、多酚等),其缓蚀作用机理形成复杂,难以进行科学的准确定义。同时,当前绿色缓蚀剂适用介质大多为酸性环境,且缓蚀性能受温度变化影响较大。如何针对实际环境快速准确地进行不同类型缓蚀剂的筛选,目前评价体制还有待完善。另外,生物材料型缓蚀剂在强酸/碱环境下可能会发生水解,形成小分子单体,因此需要综合对比各组分的缓蚀性能,才能得到较为确切的作用机理。另外,绿色缓蚀剂的评价标准应取决于最后产物的生物安全性,尽可能进行生物活体试验(LD50)验证才能准确定义产物性质^[75]。

其次,指导CO₂缓蚀剂筛选和开发过程的理论不足。量子化学运算技术的发展在一定程度上完善了缓蚀剂的评价理论,但理论计算结果与缓蚀性能间的评价规律和标准仍在不断更新,发展主要呈现如下趋势:一方面,计算或模拟条件越来越趋向于真实环境,借助于运算理论和云计算大数据的发展,持续提高软件的运算力,得到更准确的结果。另一方面,运算指标的精细化,由初始的轨道能量定值逐渐向状态函数等过程量转化,评价依据更为精确。当理论计算在研究中的功能逐渐由实验后的“验证”过渡到实验前的预测,其对缓蚀剂研究更具指导性。

最后,随着油田开采工艺和实际环境的不断变化,CO₂缓蚀剂的研制更倾向于极端苛刻工况下的实际需求,如高温、高压、高矿化度(酸度)、H₂S混合以及复杂的干扰环境,特殊环境对缓蚀剂的吸附稳定性、性能持久性和协同效应均带来新的挑战。

参考文献:

- [1] 李佳航,王丹,谢飞,等.油气管道的CO₂腐蚀及防护研究进展[J].表面技术,2021,50(4):172-183.
- LI Jia-hang, WANG Dan, XIE Fei, et al. Research

- Progress on CO₂ Corrosion and Protection of Oil and Gas Pipelines[J]. Surface Technology, 2021, 50(4): 172-183.
- [2] 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.
- [3] KITTEL J, ROPITAL F, GROSJEAN F, et al. Corrosion Mechanisms in Aqueous Solutions Containing Dissolved H₂S. Part 1: Characterisation of H₂S Reduction on a 316L Rotating Disc Electrode[J]. Corrosion Science, 2013, 66: 324-329.
- [4] KAHYARIAN A, SINGER M, NESIC S. Modeling of Uniform CO₂ Corrosion of Mild Steel in Gas Transportation Systems: A Review[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2016, 29: 530-549.
- [5] TRAN T N, BROWN B, NEŠIĆ S. Corrosion of Mild Steel in an Aqueous CO₂ Environment – Basic Electrochemical Mechanisms Revisited[C]. International Corrosion Conference. [s. l.]: NACE, 2015.
- [6] DAVIES D H, BURSTEIN G T. The Effects of Bicarbonate on the Corrosion and Passivation of Iron[J]. CORROSION, 1980, 36(8): 416-422.
- [7] WIĘCKOWSKI A, GHALI E, SZKLARCZYK M, et al. The Behaviour of Iron Electrode in CO₂-Saturated Neutral Electrolyte—II. Radiotracer Study and Corrosion Considerations[J]. Electrochimica Acta, 1983, 28(11): 1627-1633.
- [8] KAHYARIAN A, BROWN B, NESIC S. Electrochemistry of CO₂ Corrosion of Mild Steel: Effect of CO₂ on Iron Dissolution Reaction[J]. Corrosion Science, 2017, 129: 146-151.
- [9] ALMEIDA T C, BANDEIRA M C E, MOREIRA R M, et al. Discussion on "Electrochemistry of CO₂ Corrosion of Mild Steel: Effect of CO₂ on Iron Dissolution Reaction" [J]. Corrosion Science, 2018, 133: 417-422.
- [10] CHAUHAN D S, QURASHI M A, QURASHI A. Recent Trends in Environmentally Sustainable Sweet Corrosion Inhibitors[J]. Journal of Molecular Liquids, 2021, 326: 115117.
- [11] LU Yuan, WANG Wei, ZHANG Chen, et al. A Novel Imidazoline Derivative Used as an Effective Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in a CO₂/H₂S Environment[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2019, 14(9): 8579-8594.
- [12] 陆原,张国欣,刘保山,等.丙炔醇改性硫脲基咪唑啉在CO₂/H₂S共存体系中对X65钢的腐蚀抑制作用[J].表面技术,2021,50(7):345-350.
- LU Yuan, ZHANG Guo-xin, LIU Bao-shan, et al. The Corrosion Inhibition Effect of Propargynol-Modified Midazolol on X65 Steel in CO₂/H₂S Co-Existence System[J]. Surface Technology, 2021, 50(7): 345-350.
- [13] 李俊莉,沈燕宾,李霁阳,等.抗高温高浓盐酸席夫碱基吡啶季铵盐缓蚀剂的研究[J].表面技术,2021,50(9):

- 303-310.
LI Jun-li, SHEN Yan-bin, LI Ji-yang, et al. Study on the Inhibitor of Schiff Base Pyridine Quaternary Ammonium Salt for Anti-High Temperature and High Concentration Hydrochloric Acid[J]. *Surface Technology*, 2021, 50(9): 303-310.
- [14] 柯从玉, 王卫明, 孙妩娟, 等. 妥尔油脂肪酰胺缓蚀剂的合成及性能评价[J]. *材料保护*, 2019, 52(12): 39-42.
KE Cong-yu, WANG Wei-ming, SUN Wu-juan, et al. Synthesis and Performance Evaluation of Tall Oil Fatty Amide Corrosion Inhibitor[J]. *Materials Protection*, 2019, 52(12): 39-42.
- [15] 曹楚南. 腐蚀电化学原理[M]. 第 3 版. 北京: 化学工业出版社, 2008.
CAO Chu-nan. Principles of Electrochemistry of Corrosion[M]. 3rd edition. Beijing: Chemical Industry Press, 2008.
- [16] ZHANG Q H, HOU B S, XU N, et al. Two Novel Thiadiazole Derivatives as Highly Efficient Inhibitors for the Corrosion of Mild Steel in the CO₂-Saturated Oilfield Produced Water[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2019, 96: 588-598.
- [17] TANG Ming-jin, LI Jian-bo, LI Zhi-da, et al. Mannich Base as Corrosion Inhibitors for N80 Steel in a CO₂ Saturated Solution Containing 3wt% NaCl[J]. *Materials*, 2019, 12(3): 449.
- [18] 张天胜, 张浩, 高红. 缓蚀剂[M]. 第 2 版. 北京: 化学工业出版社, 2008: 1-11.
ZHANG Tian-sheng, ZHANG Hao, GAO Hong. Inhibitor[M]. 2nd Edition. Beijing: Chemical Industry Press, 2008: 1-11.
- [19] HOU B S, ZHANG Q H, LI Y Y, et al. In-Depth Insight into the Inhibition Mechanism of Pyrimidine Derivatives on the Corrosion of Carbon Steel in CO₂-Containing Environment Based on Experiments and Theoretical Calculations[J]. *Corrosion Science*, 2021, 181: 109236.
- [20] ABD EL-LATEEF H M, SHALABI K, TANTAWY A H. Corrosion Inhibition and Adsorption Features of Novel Bioactive Cationic Surfactants Bearing Benzenesulphonamide on C1018-Steel under Sweet Conditions: Combined Modeling and Experimental Approaches[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, 320: 114564.
- [21] ADAM M S S, SOLIMAN K A, ABD EL-LATEEF H M. Homo-Dinuclear VO²⁺ and Ni²⁺ Dihydrazone Complexes: Synthesis, Characterization, Catalytic Activity and CO₂-Corrosion Inhibition under Sustainable Conditions[J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2020, 499: 119212.
- [22] FARHADIAN A, GO W, YUN S, et al. Efficient Dual-Function Inhibitors for Prevention of Gas Hydrate Formation and CO₂/H₂S Corrosion Inside Oil and Gas Pipelines[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 431: 134098.
- [23] FARHADIAN A, VARFOLOMEEV M A, RAHIMI A, et al. Gas Hydrate and Corrosion Inhibition Performance of the Newly Synthesized Polyurethanes: Potential Dual Function Inhibitors[J]. *Energy & Fuels*, 2021, 35(7): 6113-6124.
- [24] CEN Hong-yu, CHEN Zhen-yu, GUO Xing-peng. N, S Co-Doped Carbon Dots as Effective Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in CO₂-Saturated 3.5% NaCl Solution[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2019, 99: 224-238.
- [25] CEN Hong-yu, CAO Jiao-jiao, CHEN Zhen-yu. Functionalized Carbon Nanotubes as a Novel Inhibitor to Enhance the Anticorrosion Performance of Carbon Steel in CO₂-Saturated NaCl Solution[J]. *Corrosion Science*, 2020, 177: 109011.
- [26] CEN Hong-yu, CHEN Zhen-yu. Amide Functionalized Graphene Oxide as Novel and Effective Corrosion Inhibitor of Carbon Steel in CO₂-Saturated NaCl Solution [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 615: 126216.
- [27] CEN Hong-yu, WU Chong-gang, CHEN Zhen-yu. N, S Co-Doped Carbon Coated MnS/MnO/Mn Nanoparticles as a Novel Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in CO₂-Saturated NaCl Solution[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 630: 127528.
- [28] CEN Hong-yu, ZHANG Xing, ZHAO Lin, et al. Carbon Dots as Effective Corrosion Inhibitor for 5052 Aluminium Alloy in 0.1 M HCl Solution[J]. *Corrosion Science*, 2019, 161: 108197.
- [29] BERDIMURODOV E, VERMA D K, KHOLIKOV A, et al. The Recent Development of Carbon Dots as Powerful Green Corrosion Inhibitors: A Prospective Review[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2022, 349: 118124.
- [30] LUO Jia-xin, CHENG Xiong, CHEN Xin-hua, et al. The Effect of N and S Ratios in N, S Co-Doped Carbon Dot Inhibitor on Metal Protection in 1 M HCl Solution[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2021, 127: 387-398.
- [31] VERMA C, OLASUNKANMI L O, EBENSO E E, et al. Adsorption Behavior of Glucosamine-Based, Pyrimidine-Fused Heterocycles as Green Corrosion Inhibitors for Mild Steel: Experimental and Theoretical Studies[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(21): 11598-11611.
- [32] GUO Lei, OBOT I B, ZHENG Xing-wen, et al. Theoretical Insight into an Empirical Rule about Organic Corrosion Inhibitors Containing Nitrogen, Oxygen, and Sulfur Atoms[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 406: 301-306.
- [33] FAZAL B R, BECKER T, KINSELLA B, et al. A Review of Plant Extracts as Green Corrosion Inhibitors for CO₂ Corrosion of Carbon Steel[J]. *NPJ Materials Degradation*, 2022, 6: 1-14.
- [34] GOMEZ-GUZMAN N B, MARTINEZ DE LA ESCALERA D M, PORCAYO-CALDERON J, et al. Performance of an Amide-Based Inhibitor Derived from Coffee Bagasse Oil as Corrosion Inhibitor for X70 Steel in CO₂-Saturated

- Brine[J]. Green Chemistry Letters and Reviews, 2019, 12(1): 49-60.
- [35] CRUZ-ZABALEGUI A, VAZQUEZ-VELEZ E, GALICIA-AGUILAR G, et al. Use of a Non-Ionic Gemini-Surfactant Synthesized from the Wasted Avocado Oil as a CO₂- Corrosion Inhibitor for X-52 Steel[J]. Industrial Crops and Products, 2019, 133: 203-211.
- [36] TANTAWY A H, SOLIMAN K A, ABD EL-LATEEF H M. Novel Synthesized Cationic Surfactants Based on Natural Piper Nigrum as Sustainable-Green Inhibitors for Steel Pipeline Corrosion in CO₂-3.5%NaCl: DFT, Monte Carlo Simulations and Experimental Approaches[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 250: 119510.
- [37] ZHAO Qing, GUO Ji-xiang, CUI Guo-dong, et al. Chitosan Derivatives as Green Corrosion Inhibitors for P110 Steel in a Carbon Dioxide Environment[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2020, 194: 111150.
- [38] ANSARI K R, CHAUHAN D S, QURAISHI M A, et al. Chitosan Schiff Base: An Environmentally Benign Biological Macromolecule as a New Corrosion Inhibitor for Oil & Gas Industries[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 144: 305-315.
- [39] ZHANG Q H, HOU B S, LI Y Y, et al. Dextran Derivatives as Highly Efficient Green Corrosion Inhibitors for Carbon Steel in CO₂-Saturated Oilfield Produced Water: Experimental and Theoretical Approaches[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 424: 130519.
- [40] SINGH A, ANSARI K R, QURAISHI M A. Inhibition Effect of Natural Polysaccharide Composite on Hydrogen Evolution and P110 Steel Corrosion in 3.5 Wt% NaCl Solution Saturated with CO₂: Combination of Experimental and Surface Analysis[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(46): 25398-25408.
- [41] SINGH A, ANSARI K R, ALANAZI A K, et al. Biological Macromolecule as an Eco-Friendly High Temperature Corrosion Inhibitor for P110 Steel under Sweet Environment in NACE Brine ID196: Experimental and Computational Approaches[J]. Journal of Molecular Liquids, 2022, 345: 117866.
- [42] SANCHEZ-SALAZAR E, VAZQUEZ-VELEZ E, URUCHURTU J, et al. Use of a Gemini-Surfactant Synthesized from the Mango Seed Oil as a CO₂-Corrosion Inhibitor for X-120 Steel[J]. Materials, 2021, 14(15): 4206.
- [43] GENG Shuai, HU Jun-ying, YU Jian-sheng, et al. Rosin Imidazoline as an Eco-Friendly Corrosion Inhibitor for the Carbon Steel in CO₂-Containing Solution and Its Synergistic Effect with Thiourea[J]. Journal of Molecular Structure, 2022, 1250: 131778.
- [44] 李循迹, 王福善, 陈庆国, 等. 桐油水解制备咪唑啉缓蚀剂及其量子化学研究[J]. 装备环境工程, 2020, 17(10): 68-74.
- LI Xun-ji, WANG Fu-shan, CHEN Qing-guo, et al. Preparation of Imidazoline and Its Quantum Chemistry by Hydrolysis of Tung Oil[J]. Equipment Environmental Engineering, 2020, 17(10): 68-74.
- [45] KHAMIS A, SALEH M M, AWAD M I. Synergistic Inhibitor Effect of Cetylpyridinium Chloride and other Halides on the Corrosion of Mild Steel in 0.5 M H₂SO₄[J]. Corrosion Science, 2013, 66: 343-349.
- [46] ZHANG Jing, SUN Xu-jin, REN Yuan-ming, et al. The Synergistic Effect between Imidazoline-Based Dissymmetric Bis-Quaternary Ammonium Salts and Thiourea Against CO₂ Corrosion at High Temperature[J]. Journal of Surfactants and Detergents, 2015, 18(6): 981-987.
- [47] 刘畅, 陈旭, 杨江. CO₂ 腐蚀及其缓蚀剂应用研究进展[J]. 化工进展, 2021, 40(11): 6305-6314.
- LIU Chang, CHEN Xu, YANG Jiang. Corrosion Inhibitors and Its Application in CO₂ Corrosion[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2021, 40(11): 6305-6314.
- [48] 张晨, 陆原, 赵景茂. CO₂/H₂S 腐蚀体系中咪唑啉季铵盐与 3 种阳离子表面活性剂间的缓蚀协同效应[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2020, 40(3): 237-243.
- ZHANG Chen, LU Yuan, ZHAO Jing-mao. Synergistic Inhibition Effect of Imidazoline Ammonium Salt and Three Cationic Surfactants in H₂S/CO₂ Brine Solution[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2020, 40(3): 237-243.
- [49] ISMAIL M C, YAHYA S, RAJA P B. Antagonistic Effect and Performance of CO₂ Corrosion Inhibitors: Water Chemistry and Ionic Response[J]. Journal of Molecular Liquids, 2019, 293: 111504.
- [50] OBOT I B, ONYEACHU I B, UMOREN S A. Alternative Corrosion Inhibitor Formulation for Carbon Steel in CO₂-Saturated Brine Solution under High Turbulent Flow Condition for Use in Oil and Gas Transportation Pipelines[J]. Corrosion Science, 2019, 159: 108140.
- [51] ZHU Yuan-qiang, SUN Qing-qing, WANG Yuan, et al. Molecular Dynamic Simulation and Experimental Investigation on the Synergistic Mechanism and Synergistic Effect of Oleic Acid Imidazoline and L[J]. Corrosion Science, 2021, 185: 109414.
- [52] ZHANG Chen, DUAN Han-bing, ZHAO Jing-mao. Synergistic Inhibition Effect of Imidazoline Derivative and L-Cysteine on Carbon Steel Corrosion in a CO₂ - Saturated Brine Solution[J]. Corrosion Science, 2016, 112: 160-169.
- [53] ONYEACHU I B, OBOT I B, ADESINA A Y. Green Corrosion Inhibitor for Oilfield Application II: The Time-Evolution Effect on the Sweet Corrosion of API X60 Steel in Synthetic Brine and the Inhibition Performance of 2-(2-Pyridyl) Benzimidazole under Turbulent Hydrodynamics[J]. Corrosion Science, 2020, 168: 108589.
- [54] 刘畅, 陈旭, 杨江, 等. 油酸咪唑啉与油酸在饱和 CO₂ 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 CO₂ Salt Solution[J]. Surface

- Technology, 2022, 51(6): 291-299.
- [55] LANG Jun-lei, HU Yu-xin, WANG Hu, et al. Complicated Synergistic Effects between Three Corrosion Inhibitors for Q235 Steel in a CO₂-Saturated 3.5wt% NaCl Solution[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2019, 14(3): 2246-2264.
- [56] 张静, 杜敏, 于会华, 等. 分子结构对咪唑啉缓蚀剂膜在 Q235 钢表面生长和衰减规律的影响[J]. *物理化学学报*, 2009, 25(3): 525-531.
- ZHANG Jing, DU Min, YU Hui-hua, et al. Effect of Molecular Structure of Imidazoline Inhibitors on Growth and Decay Laws of Films Formed on Q235 Steel[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2009, 25(3): 525-531.
- [57] PALENCŠÁR A, GULBRANDSEN E, KOSORÚ K. High Temperature Testing of Corrosion Inhibitor Performance[C]//*International Corrosion Conference Series*. [s. l.]: NACE, 2013.
- [58] DING Y, BROWN B, YOUNG D, et al. Effectiveness of an Imidazoline-Type Inhibitor against CO₂ Corrosion of Mild Steel at Elevated Temperatures (120 °C-150 °C) [C]// *Corrosion 2019*. Phoenix: OnePetro, 2018.
- [59] CHOI Y S, HASSANI S, VU T N, et al. Strategies for Corrosion Inhibition of Carbon Steel Pipelines under Supercritical CO₂/H₂S Environments[J]. *CORROSION*, 2019, 75(10): 1156-1172.
- [60] HU Jun-ying, XIONG Qi, CHEN Long-jun, et al. Corrosion Inhibitor in CO₂-O₂-Containing Environment: Inhibition Effect and Mechanisms of Bis(2-Ethylhexyl) Phosphate for the Corrosion of Carbon Steel[J]. *Corrosion Science*, 2021, 179: 109173.
- [61] WEI Li-sha, CHEN Zhen-yu, GUO Xing-peng. Inhibition Behavior of an Imidazoline Inhibitor for Carbon Steel in a Supercritical CO₂/H₂O System[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2017, 164(9): C602-C609.
- [62] CEN Hong-yu, CAO Jiao-jiao, CHEN Zhen-yu, et al. 2-Mercaptobenzothiazole as a Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in Supercritical CO₂-H₂O Condition[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 476: 422-434.
- [63] OLIVO J D, BROWN B, YOUNG D, et al. Effect of Corrosion Inhibitor Alkyl Tail Length on the Electrochemical Process Governing CO₂ Corrosion of Mild Steel[J]. *CORROSION*, 2019, 75(2): 137-139.
- [64] MORADIGHADI N, LEWIS S, OLIVO J D, et al. Effect of Alkyl Tail Length on CMC and Mitigation Efficiency Using Model Quaternary Ammonium Corrosion Inhibitors [C]//*Corrosion 2019*. Nashville: OnePetro, 2019.
- [65] HOU B S, ZHANG Q H, LI Y Y, et al. Influence of Corrosion Products on the Inhibition Effect of Pyrimidine Derivative for the Corrosion of Carbon Steel under Supercritical CO₂ Conditions[J]. *Corrosion Science*, 2020, 166: 108442.
- [66] GUPTA S, GUPTA K K, ANDERSSON M, et al. Electrochemical and Molecular Modelling Studies of CO₂ Corrosion Inhibition Characteristics of Alkanolamine Molecules for the Protection of 1Cr Steel[J]. *Corrosion Science*, 2022, 195: 109999.
- [67] JAVIDI M, CHAMANFAR R, BEKHRAD S. Investigation on the Efficiency of Corrosion Inhibitor in CO₂ Corrosion of Carbon Steel in the Presence of Iron Carbonate Scale[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2019, 61: 197-205.
- [68] SENATORE E V, TALEB W, OWEN J, et al. Evaluation of High Shear Inhibitor Performance in CO₂-Containing Flow-Induced Corrosion and Erosion-Corrosion Environments in the Presence and Absence of Iron Carbonate Films[J]. *Wear*, 2018, 404-405: 143-152.
- [69] PANG L, WANG Z B, LU M H, et al. Inhibition Performance of Benzimidazole Derivatives with Different Heteroatoms on the Under-Deposit Corrosion of Carbon Steel in CO₂-Saturated Solution[J]. *Corrosion Science*, 2021, 192: 109841.
- [70] PALUMBO G, KOLLEBEK K, WIRECKA R, et al. Effect of CO₂ Partial Pressure on the Corrosion Inhibition of N80 Carbon Steel by Gum Arabic in a CO₂-Water Saline Environment for Shale Oil and Gas Industry[J]. *Materials*, 2020, 13(19): 4245.
- [71] ZHANG Huan-huan, PANG Xiao-lu, GAO Ke-wei. Effect of Surface Roughness on the Performance of Thioureido Imidazoline Inhibitor in CO₂-Saturated Brine [J]. *Corrosion Science*, 2019, 157: 189-204.
- [72] SOLOMON M M, ONYEACHU I B, NJOKU D I, et al. Adsorption and Corrosion Inhibition Characteristics of 2-(Chloromethyl) Benzimidazole for C1018 Carbon Steel in a Typical Sweet Corrosion Environment: Effect of Chloride Ion Concentration and Temperature[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 610: 125638.
- [73] SHAMSA A, BARMATOV E, HUGHES T L, et al. Hydrolysis of Imidazoline Based Corrosion Inhibitor and Effects on Inhibition Performance of X65 Steel in CO₂ Saturated Brine[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2022, 208: 109235.
- [74] 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.
- [75] SINGH A, ANSARI K R, QURAIISHI M A, et al. Aminoantipyrine Derivatives as a Novel Eco-Friendly Corrosion Inhibitors for P110 Steel in Simulating Acidizing Environment: Experimental and Computational Studies[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2020, 83: 103547.

责任编辑: 刘世忠