

CI-1204 水溶性缓蚀剂作用规律研究

刘刚¹, 于涛², 马杰¹, 陈雷¹, 王洪松³, 张文亮³, 赵果³

(1. 中国石油大学储运与建筑工程学院, 山东青岛 266580; 2. 中国石油工程建设公司, 北京 100120;
3. 中石化中原油田普光分公司, 四川达州 635000)

摘要:对 CI-1204 水溶性缓蚀剂在酸性水溶液环境中的腐蚀作用规律进行研究。建立三电极系统, 腐蚀环境为 pH=4 的盐酸溶液, 向溶液中依次添加不同浓度的水溶性缓蚀剂, 利用 2273 电化学工作站对腐蚀系统极化曲线、电化学阻抗谱进行测试。利用 PowerSuite 拟合极化曲线得到腐蚀电流密度随缓蚀剂添加浓度变化的规律, 利用 ZSimpWin 软件拟合交流阻抗谱。对比等效电路 $R(Q(R(QR)))$ 与 $R(QR)(QR)$ 的参数拟合结果, 分析缓蚀剂分子在金属表面的吸附状态。结果表明:当缓蚀剂浓度为 $(200 \sim 300) \times 10^{-6}$ 时, 腐蚀电流密度最小, 电荷转移电阻值最大; 缓蚀剂分子均匀分散吸附在金属表面, 形成多个均布、微小孔隙, 宏观表现出均匀腐蚀现象。

关键词:水溶性缓蚀剂; 浓度; 腐蚀电流密度; 电荷转移电阻

中图分类号: TG 17 **文献标志码:** A

Study on acting laws of water-soluble corrosion inhibitor CI-1204

LIU Gang¹, YU Tao², MA Jie¹, CHEN Lei¹, WANG Hong-song³, ZHANG Wen-liang³, ZHAO Guo³

(1. College of Pipeline and Civil Engineering in China University of Petroleum, Qingdao 266580, China;
2. China Petroleum Engineering Construction Corporation, Beijing 100120, China;
3. Puguang Branch of Zhongyuan Oilfield, SINOPEC, Dazhou 635000, China)

Abstract: The corrosion acting laws of water-soluble corrosion inhibitor CI-1204 in acidic aqueous solution environment were studied. By establishing three-electrode system under corrosion environment for pH=4 hydrochloric acid solution and different concentrations of water-soluble corrosion inhibitor, corrosion polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy were tested by electrochemical workstation 2273. The variation laws of the corrosion current density in different concentrations of added inhibitor were obtained by fitting the polarization curves using PowerSuite. Meanwhile ZSimpWin was used to fit AC impedance spectroscopy. By comparing parameters obtained from two different equivalent circuit models, the absorption of inhibitor molecule on metal surface was analyzed. The results show that the corrosion current density reaches the minimum value and the charge-transfer resistance reaches the maximum value when the inhibitor concentration is $(200 \sim 300) \times 10^{-6}$. The absorption of inhibitor molecule on metal surface is regarded as uniform, and so are the voids between molecules, so that the corrosion on metal surface is uniform macroscopically.

Key words: water-soluble corrosion inhibitor; concentration; corrosion current density; charge-transfer resistance

与其他防腐手段相比,缓蚀剂具有使用方便、效率高、设备投入低等优点^[1-2],油气田多采用添加缓蚀剂的手段来防治内腐蚀^[3-5]。管道中所用的缓蚀剂一般为吸附型缓蚀剂^[6-7],而根据溶解性不同,缓蚀剂又可以分为油溶性缓蚀剂与水溶性缓蚀剂。由于油气田开发中含水量越来越大,而油溶性缓蚀剂

又难溶于水,其应用受到很大限制,因此水溶性缓蚀剂更适用于含水量高的情况^[8]。同时由于水溶性缓蚀剂形成的保护膜寿命比油溶性膜要短^[9],所以水溶性缓蚀剂的加注多采用连续加注,以保证缓蚀剂的有效性。连续加注水溶性缓蚀剂时存在一个加注量的选择问题,SY/T 0611-2008 规范推荐,投产

初期以输送介质中的含水量来确定加注量,使缓蚀剂浓度达到 100 mg/L,当按照输气量确定时,加注量为 0.17 ~ 0.66 L/10⁴ m³。但实际生产中缓蚀剂的加注量多基于厂家推荐,而推荐值一般较为保守,现场使用中,其加注量都远远超过规范推荐数值,故缓蚀剂加注存在过量的问题。裴秀丽等^[10]研究指出,缓蚀剂加注量的增加对改善顶部低浓度区的分布状况作用不大。同时,加注量的增加也会导致成本增加,并造成污水处理困难等问题^[11]。上述研究均基于数值模拟与现场经验,并没有理论指导。笔者研究 CI-1204 水溶性缓蚀剂添加浓度与防腐效果的关系,为工程实际中缓蚀剂的经济合理使用提供理论指导。

1 试验条件

参比电极:饱和甘汞电极标准电极,电位为 0.2412 V。

辅助电极:铂电极,其氢标准电位为 1.19 V。

工作电极:L360 抗硫碳钢,加工成 1 cm×1 cm×1 cm 的六面体,并在电极后侧焊接导线,然后利用模具将电极外表密封上环氧树脂,并预留 1 cm×1 cm 的工作表面,先后用 360[#]、600[#]、800[#]、1000[#] 和 2000[#] 5 种不同型号的砂纸将裸露一面进行打磨,并用抛光纸抛光,再用丙酮清洗除油脂,之后用无水乙醇进一步除水去油脂,冷风吹干,置入干燥釜内待用。

腐蚀环境:pH=4 的盐酸溶液,依次向其中加入不同浓度的水溶性缓蚀剂 CI-1204,所用的缓蚀剂主剂为吡啶,易溶于水。

2273 电化学工作站:最小时基为 20 μs,最小电流分辨率为 1.2 fA,最小电位步长为 2.5 μV,阻抗频率为 10 μHz ~ 1 MHz。

2 试验测试及其结果分析

2.1 自然腐蚀电位

将测试电极置入不同水溶性缓蚀剂浓度下的腐蚀环境中,充分稳定后,测试金属电极的自然腐蚀电位,如图 1 所示。

图 1 中,黑色曲线表示未添加水溶性缓蚀剂的情况。可以看出,未加入缓蚀剂时,自然腐蚀电位约为 -576 mV,当腐蚀溶液中加入缓蚀剂后,金属电极的自然腐蚀电位较之未添加时明显升高,这表明缓蚀剂主要抑制腐蚀过程阳极反应^[12]。但随着水溶性缓蚀剂浓度的继续增大,腐蚀电位并未一直升高,而是维持在 -540 ~ -550 mV,且电位最高的情况出

现在浓度为 (200 ~ 300) × 10⁻⁶ 时,即缓蚀剂浓度为 (200 ~ 300) × 10⁻⁶ 时对金属电极腐蚀过程的阳极反应抑制程度最高。

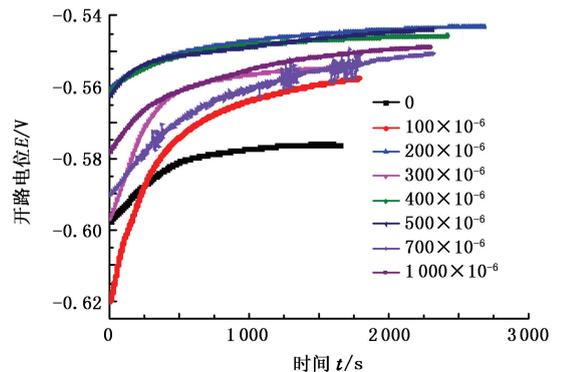


图 1 不同浓度水溶性缓蚀剂腐蚀环境下金属电极的腐蚀电位

Fig. 1 Corrosion potential of metal electrode under corrosion environment of different concentration of water-soluble corrosion inhibitor

2.2 腐蚀电流密度

利用 2273 电化学工作站对不同浓度水溶性缓蚀剂腐蚀环境下的工作电极进行极化曲线测试,测试电压范围选为 -0.05 ~ +0.05 v,测量步长为 5 mv。试验结果如图 2 所示。

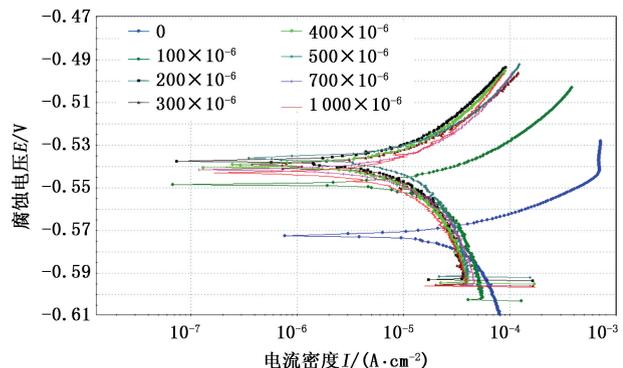


图 2 不同浓度水溶性缓蚀剂腐蚀环境下 E-Ilg 曲线

Fig. 2 E-Ilg curves under corrosion environment of different concentration of water-soluble corrosion inhibitor

图 2 中蓝线为未添加缓蚀剂时金属电极的 E-Ilg 曲线,可以看出,添加不同浓度的缓蚀剂后,曲线向左上方移动,电极发生腐蚀的趋势减弱。利用 Powersuite 软件,将 E-Ilg 曲线通过外推法进行拟合,得到相应的腐蚀电流密度,如表 1 所示。

利用 Origin 绘制腐蚀电流密度随水溶性缓蚀剂浓度的变化曲线,如图 3 所示。由图 3 可以看出,在水溶性缓蚀剂浓度为 (200 ~ 300) × 10⁻⁶ 时,腐蚀电流

密度最小,继续增加缓蚀剂浓度,腐蚀电流密度反而有所增大。为进一步探究这种现象的原因,测试不同水溶性缓蚀剂腐蚀环境中的阻抗谱,分析水溶性缓蚀剂有效作用成分对金属电极表面的作用规律。

表 1 不同水溶性缓蚀剂浓度下腐蚀电流、电位的数值

Table 1 Corrosion current and potential value under different concentration of water-soluble corrosion inhibitor

水溶性缓蚀剂浓度 $c/10^{-6}$	腐蚀电流密度 I_c ($\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)	平衡电位 E/mV
0	58.20	-572
100	56.80	-548
200	27.03	-537
300	25.90	-539
400	36.26	-540
500	40.53	-536
700	51.32	-541
1000	42.16	-543

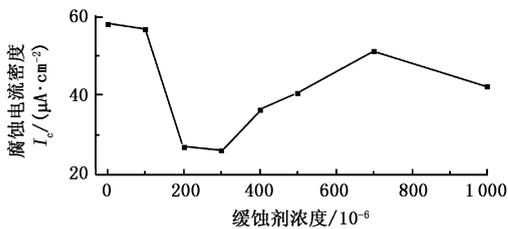


图 3 腐蚀电流密度随水溶性缓蚀剂浓度的变化曲线

Fig. 3 Variation of corrosion current density with different concentration of water-soluble corrosion inhibitor

2.3 电化学阻抗谱

采用 2273 电化学工作站测试腐蚀电极表面的电化学阻抗谱,测试选用的频率范围为 0.100 ~ 10 MHz,从高频向低频扫描,试验数据点的个数设为 100 个,扰动信号 AC 的幅值为 10 mv,试验结果如图 4 所示。由图 4 可以看出,阻抗谱的半径(一定程

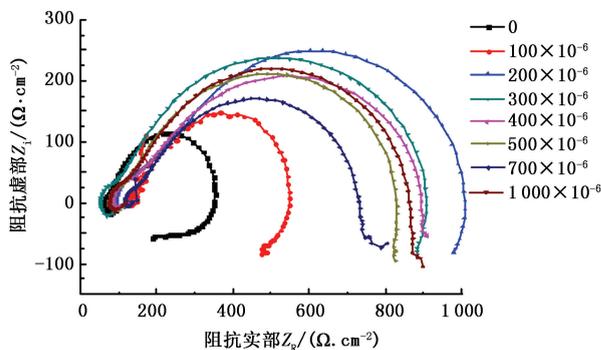


图 4 不同水溶性缓蚀剂浓度下的阻抗谱

Fig. 4 Impedance spectroscopy of different concentration of water-soluble corrosion inhibitor

度上代表了腐蚀阻抗的大小)不是随着水溶性缓蚀剂的浓度增大而一直增大的,其中,黑色曲线表示未

添加水溶性缓蚀剂的情况。当腐蚀环境中水溶性缓蚀剂浓度为 $(200 \sim 300) \times 10^{-6}$ 时,阻抗谱的半径最大,随着浓度的继续增加,阻抗谱直径有所减少。

金属电极置于含有水溶性缓蚀剂的溶液中,其表面会吸附一层缓蚀剂膜。同时,溶液中的离子在缓蚀剂-金属界面处形成微腐蚀电池,引起金属腐蚀,电极系统的阻抗谱会具有两个时间常数,对这种情况下的阻抗谱一般采用图 5 中的(a)、(b)两个等效电路之一来进行描述^[13-16]。由于浸泡一段时间后,电解质溶液对膜层的渗透将会达到饱和状态,阻抗结构中的 Q 所对应的数值不再发生明显变化,此时研究 R 更能准确地反应膜层结构的阻抗变化情况^[16]。

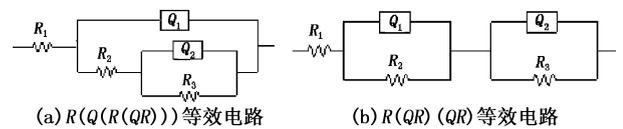


图 5 等效电路示意图

Fig. 5 Equivalent circuit diagram

图 5 中的两个等效电路分别对不同浓度下的阻抗谱图进行拟合,其中, R_1 为溶液电阻, R_2 代表缓蚀剂涂膜的电阻, R_3 代表缓蚀剂涂膜与金属界面的双电层电荷转移电阻。利用 ZSimpWin 软件用上述两个等效电路模型对阻抗谱进行数值拟合,不同等效电路中各元件参数拟合结果如表 2、3 所示。

表 2 $R(Q(R(QR)))$ 等效电路中各等效元件拟合数值结果

Table 2 Fitting numerical results of equivalent element of equivalent circuit of $R(Q(R(QR)))$

水溶性缓蚀剂 浓度 $c/10^{-6}$	$R_1/$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$R_2/$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$R_3/$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
100	131.60	77.93	315.4
200	102.50	85.77	842.8
300	60.47	51.47	812.5
400	94.47	59.78	774.7
500	83.32	46.39	720.4
700	122.20	41.73	592.9
1000	85.62	56.34	748.0

表 3 $R(QR)(QR)$ 等效电路中各等效元件拟合数值结果

Table 3 Fitting numerical results of equivalent element of equivalent circuit of $R(QR)(QR)$

水溶性缓蚀剂 浓度 $c/10^{-6}$	$R_1/$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$R_2/$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$R_3/$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
100	130.9	114.4	277.7
200	101.5	68.84	855.2
300	60	35.93	818.9
400	93.43	44.11	787.1
500	82.79	31.47	733
700	124.3	28.81	604.4
1000	85.07	38.5	762.2

根据表2、3中数据可以做出阻抗随缓蚀剂浓度的变化曲线,如图6所示。

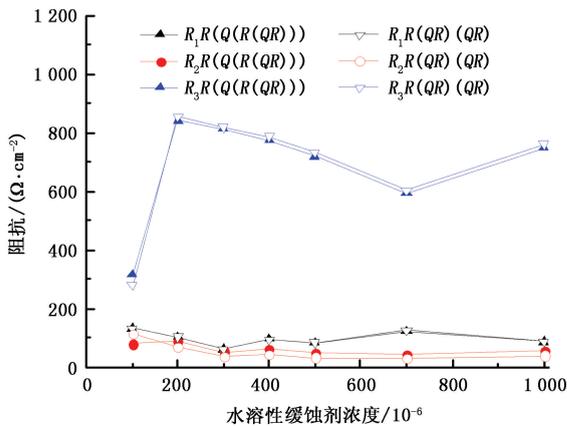


图6 不同等效电路拟合的 R_1 、 R_2 、 R_3 随水溶性缓蚀剂浓度的变化曲线

Fig.6 Variation of R_1 , R_2 , R_3 with different concentration of water-soluble corrosion inhibitor in different equivalent circuits

由图6可看出,两个等效电路的拟合结果基本上是一致的。图5(a)等效电路主要适用于金属表面涂层存在孔隙的电化学腐蚀过程,金属表面通常表现为孔蚀或点蚀特征^[17]。图5(b)等效电路主要适用于金属表面涂层均匀覆盖的电化学腐蚀过程,金属表面腐蚀通常表现出均匀腐蚀特征^[18-19]。分析认为:CI-1204水溶性缓蚀剂分子在溶液中充分分散,均匀吸附在金属表面,但并不能完全覆盖金属表面;缓蚀剂分子之间存在微小孔隙,可以发生电荷交换;缓蚀剂分子间的微小孔隙“小且多”,并且均匀分布,使金属表面腐蚀表现出均匀腐蚀特征。所以,吸附有缓蚀剂分子的金属表面均匀腐蚀现象实际上是多个、均布、微小孔蚀的宏观表现。

由拟合曲线可以看出,代表缓蚀剂吸附层与双电层之间电荷转移电阻的 R_3 变化较大,在缓蚀剂浓度为 $(200 \sim 300) \times 10^{-6}$ 时, R_3 值最大,之后随着浓度的继续增加,阻抗值有所减少;代表溶液电阻的 R_1 与代表缓蚀剂涂膜电阻的 R_2 在较小的范围内波动。这说明:水溶性缓蚀剂的添加,主要通过增加金属表面双电层电荷转移电阻降低腐蚀速率。也就是说,水溶性缓蚀剂的作用机制主要是在裸露金属表面形成很薄的吸附层,减弱双电层中电荷转移速率,进而降低金属腐蚀速率;缓蚀剂在金属表面并未表现出明显的成膜现象,而且腐蚀溶液中分散的水溶性缓蚀剂分子并不会增加溶液中电荷转移电阻;缓蚀剂有效成分分子之间存在相互作用,当水相中缓蚀剂

浓度较高时,缓蚀剂分子之间的相互排斥明显,导致在金属表面的吸附效果下降,表现出阻抗值 R_3 的下降和图3中所示的腐蚀电流密度增大。

该类缓蚀剂在盐酸溶液环境中,添加浓度在 $(200 \sim 300) \times 10^{-6}$ 时,金属表面吸附效果最好,防腐性能最优。故现场应用时,应根据实际情况,合理选择缓蚀剂添加浓度,保证防腐效果,同时可以最大限度降低防腐费用。

3 结论

(1) 缓蚀剂浓度在 $(200 \sim 300) \times 10^{-6}$ 时,金属表面腐蚀电流密度最小,阻抗值最大,缓蚀剂的作用机制主要是在裸露金属表面形成很薄的吸附层,减弱双电层中电荷转移速率,进而降低金属腐蚀速率。

(2) 缓蚀剂有效成分分子之间存在相互作用,当水相中缓蚀剂浓度过高时,缓蚀剂分子之间的相互排斥明显,导致在金属表面的吸附效果下降,表现出阻抗值的下降和腐蚀电流密度的增大。一味地增加水相中缓蚀剂浓度,并不能有效提高防腐效果。

(3) 水溶性缓蚀剂分子均匀吸附在金属表面,但并不能完全覆盖,从而形成多个均布、微小孔隙。电荷通过孔隙交换,产生多个均匀分布的微孔腐蚀,使金属表面宏观表现出均匀腐蚀现象。等效电路 $R(Q(R(QR)))$ 与 $R(QR)(QR)$ 对阻抗谱均有很好的拟合效果。

参考文献:

- [1] 张天胜. 缓蚀剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [2] 高文字. 油井缓蚀剂研究与开发[D]. 大庆: 大庆石油学院化学化工学院, 2007.
GAO Wen-yu. Research & development of corrosion inhibitor of oil wells[D]. Daqing: College of Chemistry and Chemical Engineering, Daqing Petroleum Institute, 2007.
- [3] 李静, 孙冬柏, 李桂芝, 等. CO₂ 腐蚀缓蚀剂研究现状及进展[J]. 石油化工腐蚀与防护, 1998, 15(4): 39-41.
LI Jing, SUN Dong-bo, LI Gui-zhi, et al. Status-quo of research of the corrosion inhibitor for CO₂ corrosion and development[J]. Corrosion & Protection in Petrochemical Industry, 1998, 15(4): 39-41.
- [4] 刘清云, 高峰, 吾买尔江, 等. 天然气集输缓蚀剂的研究进展[J]. 广州化工, 2010, 38(12): 74-75, 112.
LIU Qing-yun, GAO Feng, WU Mai-er-jiang, et al. Research progress of inhibitor for storage and transportation

- of oil and gas[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2010, 38(12):74-75,112.
- [5] 蒋秀, 郑玉贵. 油气井缓蚀剂研究进展[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2003, 15(3):164-168.
JIANG Xiu, ZHENG Yu-gui. Research progress of inhibitor for oil and gas well[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2003, 15(3):164-168.
- [6] 崔斌, 武国军, 赵锐. 油气集输管道内腐蚀及内防腐技术[J]. 石油化工设计, 2007, 24(1):51-54.
CUI Bin, WU Guo-jun, ZHAO Rui. Corrosion and anti-corrosion techniques for the inner wall of oil and gas transportation pipelines [J]. Petrochemical Design, 2007, 24(1):51-54.
- [7] HACKERMAN N. Review of corrosion inhibition science and technology[J]. Material Performance, 1990, 29(2):44-47.
- [8] 姬娜娜. 硫化氢/二氧化碳体系水溶性缓蚀剂的开发[D]. 北京: 北京化工大学材料科学与工程学院, 2011.
JI Na-na. Study on the water-soluble corrosion inhibitor used in H₂S/CO₂ system[D]. Beijing: College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, 2011.
- [9] 王日礼. 缓蚀剂的选择及投加方法[J]. 天然气工业, 1982(2):78-81.
WANG Ri-li. The selection and adding method of corrosion inhibitor[J]. Natural Gas Industry, 1982(2):78-81.
- [10] 裴秀丽, 谭慧敏, 王建军, 等. 正常加注工艺中缓蚀剂液滴在湿天然气集输管道内流动分布的数值研究[J]. 化学工程与装备, 2011(4):1-8.
PEI Xiu-li, TAN Hui-min, WANG Jian-jun, et al. Numerical study of normal distribution of corrosion inhibitor droplets during filling process in wet gas pipelines[J]. Fujian Chemical Industry, 2011(4):1-8.
- [11] 张诚, 陈惟国, 张庆生, 等. 普光高酸性气田集输系统腐蚀控制技术[J]. 腐蚀与防护, 2012, 33(z2):13-17.
ZHANG Cheng, CHEN Wei-guo, ZHANG Qing-sheng, et al. Corrosion control techniques of gathering and transportation system in Puguang high sour gas field[J]. Corrosion & Protection, 2012, 33(z2):13-17.
- [12] 曹楚南. 腐蚀电化学原理[M]. 3版. 北京: 化学工业出版社, 2008.
- [13] 李亚坤. 薄液层下金属电化学腐蚀行为研究[D]. 青岛: 中国海洋大学化学化工学院, 2007.
LI Ya-kun. Electrochemical behavior research of metal corrosion under thin electrolyte lay[D]. Qingdao: College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, 2007.
- [14] 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(8):2990-2998.
- [15] OLIVARES-XOMETL O, LIKHANOVA N V, DOMÍNGUEZ-AGUILAR M A, et al. Surface analysis of inhibitor films formed by imidazolines and amides on mild steel in an acidic environment [J]. Applied Surface Science, 2006, 252(6):2139-2152.
- [16] 曹楚南, 腐蚀电化学原理[M]. 2版. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [17] 赵为民, 王勇, 薛锦, 等. 镍基合金涂层包覆钢腐蚀失效过程的电化学阻抗谱研究[J]. 金属学报, 2005, 41(2):178-184.
ZHAO Wei-min, WANG Yong, XUE Jin, et al. EIS study of the corrosion failure process of steel coated by Nickel base alloy[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2005, 41(2):178-184.
- [18] 张永强, 雷万学. 氧化锌薄膜的电化学交流阻抗法研究[J]. 河南师范大学学报: 自然科学版, 2010, 38(5):139-141.
ZHANG Yong-qiang, LEI Wan-xue. Electrochemical impedance spectroscopy study on ZnO films[J]. Journal of Henan Normal University (Natural Science), 2010, 38(5):139-141.
- [19] 徐春花, 曹威, 李香利, 等. 多孔阳极氧化铝膜的制备及电化学阻抗谱分析[J]. 金属热处理, 2011, 36(8):34-37.
XU Chun-hua, CAO Wei, LI Xiang-li, et al. Preparation of porous anodic aluminum oxide membrane and analysis on electrochemical impedance spectroscopy[J]. Heat Treatment of Metals, 2011, 36(8):34-37.

(编辑 沈玉英)