

文章编号:1006-396X(2009)02-0026-04

酸化缓蚀剂对 N80 钢在盐酸溶液中的缓蚀性能

杨永飞, 姚 军, 赵修太, 赵晓珂

(中国石油大学(华东)石油工程学院, 山东东营 257061)

摘 要: 以喹啉和氯化苄为原料合成了一种母体缓蚀剂, 与增效剂炔醇和分散剂复配, 制得了一种有机含氮季铵盐型酸化缓蚀剂。采用静态挂片失重法和电化学方法考察了该缓蚀剂的缓蚀性能。结果表明, 该缓蚀剂在质量分数为 15 % 的盐酸溶液中, 在温度为 135 °C 时, 对 N80 钢片具有良好的缓蚀性能。该缓蚀剂是一种以抑制阴极过程为主的混合型缓蚀剂, 在铁表面的吸附符合 Bockris - Swinkels 吸附等温式。采用扫描电子显微镜分析了腐蚀前、后及加入缓蚀剂后 N80 钢的表面形态, 探讨了缓蚀剂的缓蚀机理。结果证明, 缓蚀剂有效地抑制了盐酸对 N80 钢的腐蚀。

关键词: 酸化缓蚀剂; 季铵盐; 缓蚀机理; 电化学测试; 扫描电镜

中图分类号: TG174.42

文献标识码: A

Inhibition Properties of Acidizing Corrosion Inhibitor for N80 Steel in Hydrochloric Acid

YANG Yong - fei, YAO Jun, ZHAO Xiu - tai, ZHAO Xiao - ke

(College of Petroleum Engineering, China University of Petroleum (East China),
Dongying Shandong 257061, P. R. China)

Received 5 May 2008; revised 14 November 2008; accepted 19 March 2009

Abstract: Parent corrosion inhibitor was synthesized with quinoline and benzyl chloride, and then mixed with synergist and dispersant to prepare organic nitrogen quaternary ammonium corrosion inhibitor. Corrosion control ability of the prepared inhibitor was evaluated using static weight - loss method and electrochemical polarization curve. The results show that the prepared corrosion inhibitor can efficiently protect N80 steel at 135 °C in mass fraction of 15 % HCl; It is a type of mixed mode corrosion inhibitor mainly repressing negative pole process, and the adsorption of inhibitor molecules fits Bockris - Swinkels adsorption isotherm on the steel surface. Scanning electron microscope was applied to investigate surface morphology of N80 steel in HCl before and after corroded. The inhibition mechanism of corrosion inhibitor was analyzed. The results indicate that the corrosion inhibitor can successfully restrain acidic component erode N80 steel.

Key words: Acidizing corrosion inhibitor; Quaternary ammonium salt; Anticorrosion mechanism; Electrochemical test; Scanning electron microscope

Corresponding author. Tel.: +86 - 546 - 7878515; fax: +86 - 546 - 8392270; e - mail: feiyongyang@sina.com

酸化是油气井增产、注水井增注的有效技术措施, 酸化缓蚀剂是油气田酸化施工中必须要添加的化学药剂之一^[1-3]。随着钻井工艺的发展和采油技术的进步, 大量深井和超深井投入开发, 对酸化用缓蚀剂的性能提出了更高的要求^[4]。研制耐高温、配伍性好和性能稳定的酸化缓蚀剂是目前亟待解决的问题之一^[5-7]。目前缓蚀效果好、油田上最常用的

两类酸化缓蚀剂是曼尼希碱型酸化缓蚀剂和季铵盐型酸化缓蚀剂^[8]。王蓉沙^[9]、黄道战^[10]和霍卫青^[11]各自研制出了一种季铵盐型酸化缓蚀剂, 分别命名为 JH - 9303、DZ - 1 和 HQ - 01, 他们仅对合成出的缓蚀剂进行了腐蚀速率评价, 没有进一步探讨缓蚀剂的吸附行为和缓蚀机理。针对目前油田高温酸化的急需, 本文研制出了一种新型的有机含氮季铵盐复合型酸化缓蚀剂, 该缓蚀剂可以应用于 135 °C 的酸化施工。

收稿日期: 2008 - 05 - 05

作者简介: 杨永飞(1982 -), 男, 山东东营市, 博士研究生。

基金项目: 中国石油大学研究生创新基金项目(S2005 - 56)。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

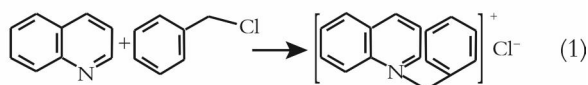
主要试剂: 喹啉(AR, 国药集团化学试剂有限公司); 氯化苄(AR, 国药集团化学试剂有限公司); 甲醇(AR, 国药集团化学试剂有限公司); 聚氧乙烯烷基酚醚(OP10, AR, 天津化学试剂有限公司); 炔醇(市售工业品)。

主要仪器: Vector - 33 红外光谱仪(德国布鲁克公司); PAR2273 电化学工作站(美国 AMETEK - AMT); JSM - 5410LN 扫描电子显微镜(日本电子); SL - B 型高温高压动态腐蚀测试仪(海安县石油科研仪器厂); 干燥烘箱(101A - 1E 型, 上海市实验仪器总厂)。

1.2 母体缓蚀剂的合成

在配有回流冷凝器、温度计、电热套和搅拌装置的三口烧瓶中加入一定量的氯化苄和喹啉, 在某一温度下剧烈搅拌反应 5 ~ 6 h, 然后降温至 50 ℃ 左右时加入甲醇, 继续降至室温即可得季铵盐母体缓蚀剂。

母体缓蚀剂的反应方程式如(1)式所示^[9,12]。



生产出的季铵盐母体缓蚀剂为棕红色液体, 有刺激性气味; 微溶于水, 极易溶于甲醇、乙醇、氯仿等大多数有机溶剂; 相对密度为 1.097。

1.3 合成产物的结构表征

使用德国布鲁克公司生产的 Vector - 33 红外光谱仪对合成产物进行结构表征。

1.4 缓蚀性能评价

采用静态挂片失重法和电化学方法评价缓蚀剂的缓蚀性能。

挂片失重法评价静态腐蚀速率参照文献[13]中推荐的方法进行。对于温度高于 90 ℃ 时的评价, 采用 SL - B 型高温高压动态腐蚀测试仪进行测试。

电化学评价方法采用 PAR2273 电化学测量系统。工作电极为待测钢片, 参比电极为 [Ag, AgCl/KCl (Sat'd)], 辅助电极为铂电极, 同时使用第二参比电极。实验测试温度为室温 20 ℃。极化曲线测量电位扫描由阳极向阴极进行, 扫描范围相对开路电位为 - 250 ~ 250 mV, 扫描速率为 0.166 mV/s。缓蚀率计算公式:

$$\eta = \frac{I - I'}{I} \times 100\% \quad (2)$$

其中: η —缓蚀率, %;

I —空白溶液中电极表面的腐蚀电流密度,

mA/cm²;

I' —添加缓蚀剂的溶液中电极表面的腐蚀电流密度, mA/cm²。

1.5 表面状态分析

使用日本电子公司生产的 JSM - 5410LN 扫描电子显微镜进行钢片表面形态研究。首先, 从无水乙醇中取出未受腐蚀或已经受到酸液腐蚀的 N80 待测钢片, 用滤纸擦干并在室温下自然干燥; 然后, 选择有代表性的钢片表面作为分析面; 最后, 选择扫描电子显微镜加速电压为 30 kV, 根据钢片的形态特征, 选择放大倍数为 50 ~ 3 500 倍进行扫描。

2 结果与讨论

2.1 中间体的表征

图 1 为合成母体缓蚀剂的红外谱图。由图 1 可知, 在 700 ~ 830 cm⁻¹ 左右出现了苯环上的氢的特征峰, 在 1 500 cm⁻¹ 出现了 C = C 双键的伸缩振动特征峰, 在 3 000 cm⁻¹ 左右出现了 C—H 键的伸缩振动特征峰, 以上 3 处特征峰说明分子中存在喹啉环结构。在 1 120 cm⁻¹ 左右, 出现了苯 - 氯键的强特征峰, 表明分子中存在苯 - 氯键; 在 1 250 cm⁻¹ 左右, 出现了 C—N 键的特征峰, 表明分子中存在 C—N 键。以上分析表明, 合成产物即为目标产物。

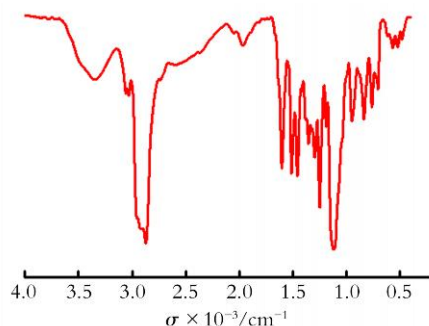


Fig. 1 IR spectrum of synthesized parent corrosion inhibitor

图 1 合成母体缓蚀剂的红外谱图

2.2 缓蚀剂配方研制

选择炔醇作为增效剂, 通过正交实验, 最终确定母体缓蚀剂与炔醇的质量比等于 5 : 1。

由于母体缓蚀剂在酸中溶解性较差, 故加入适量的分散剂(即表面活性剂 OP - 10), 最终确定季铵盐型高温酸化缓蚀剂的配方为: $m(\text{母体缓蚀剂})/m(\text{炔醇})/m(\text{OP - 10}) = 8 : 1.6 : 1$ 。

2.3 复配缓蚀剂的缓蚀性能

使用经典失重法(挂片实验)和电化学方法对室内制得的季铵盐型高温酸化缓蚀剂进行了评价。

2.3.1 经典失重法 腐蚀速率随季铵盐型高温酸化缓蚀剂质量分数的变化曲线见图 2。随着缓蚀剂

质量分数的增加,腐蚀速率逐渐变小。当缓蚀剂质量分数为 1 %时,腐蚀速率为 1.598 2 g/(m²·h),可以达到国家标准要求。使用 SL - B 型高温高压动态腐蚀测试仪进行高温腐蚀评价,按照标准 SY/T5405 - 1996 进行测试后,可知室内制得的季铵盐型高温酸化缓蚀剂可以用于 135 下的酸化施工。

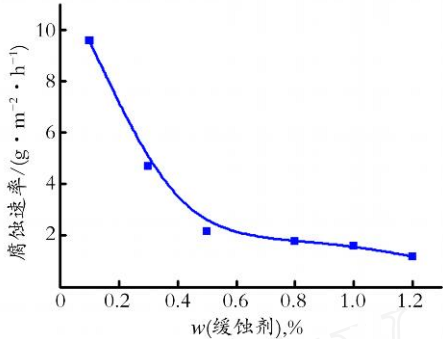


Fig.2 Corrosion rate of quaternary ammonium salt corrosion inhibitors for high temperature acidification
图 2 季铵盐型高温酸化缓蚀剂的腐蚀速率

2.3.2 电化学评价 采用 PAR2273 电化学测量系统,测定室温下不同质量分数的缓蚀剂的极化曲线。

(1) 不同质量分数缓蚀剂的极化曲线

在质量分数为 15 %的 HCl 中分别加入质量分数 0.125 %,0.250 %,0.500 %,1.000 %和 2.000 %的季铵盐型缓蚀剂,测其极化曲线,以极化电位 E 对极化电流密度的对数 $\lg I$ 作图,如图 3 所示。

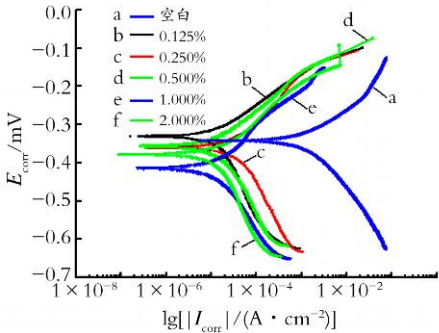


Fig.3 Polarization curves at different corrosion inhibitor concentrations
图 3 不同质量分数缓蚀剂的极化曲线

在图 3 中,从极化曲线上呈直线关系的塔菲尔区往外推,两条外推直线的交点对应的纵坐标为腐蚀电位 E_{corr} ,对应的横坐标就是腐蚀电流密度对数 $\lg |I_{\text{corr}}|$ 。按法拉第定律,腐蚀电流密度与腐蚀速度成正比,腐蚀电流密度越小,金属的腐蚀速度就越慢^[14-16]。将测得的极化曲线上强极化区的各点进行线性回归,得到塔菲尔 (Tafel) 直线关系式,对得到的腐蚀电位 E_{corr} 和腐蚀电流密度 I_{corr} 按照公式 (2),计算不同缓蚀剂质量分数下的缓蚀率,具体数据见表 1。

由图 3 可看出,加入季铵盐型酸化缓蚀剂后,铁的阴、阳极极化曲线明显向低电流方向移动,腐蚀电流不断减小,表明缓蚀剂对盐酸溶液中铁电极起到了保护作用,这也验证了经典失重法的测试结果。

表 1 电化学参数及缓蚀率

Table 1 Electrochemistry parameters and inhibitive efficiency

$w(\text{缓蚀剂}), \%$	$E(I=0)/\text{mV}$	I_{corr}	b_a/mV	b_c/mV	$\eta, \%$
0	-341.676	944.600	76.846	108.804	0
0.125	-330.414	28.180	132.223	708.272	97.017
0.250	-358.545	20.570	117.976	190.570	97.822
0.500	-356.296	17.050	125.524	205.208	98.195
1.000	-414.348	13.940	105.461	182.089	98.524
2.000	-377.757	11.070	87.029	280.678	98.828

注: b_a, b_c 分别指阳极区和阴极区塔菲尔 (Tafel) 直线段的斜率。

由图 3 和表 1 可知,随季铵盐型酸化缓蚀剂质量分数的增加,阴极和阳极 Tafel 斜率均略有增大,腐蚀电流密度 I_{corr} 大大减小,腐蚀电位 E_{corr} 总体向负方向移动,但腐蚀电位的变化并没有明显一致的趋势,缓蚀剂对阳极过程和阴极过程均有抑制作用,但对阴极的抑制作用强于对阳极的抑制作用,所以缓蚀剂是以抑制阴极过程为主的混合型缓蚀剂。

(2) 吸附等温式

对于季铵盐型酸化缓蚀剂,把实验测得的缓蚀率 η 与溶液中缓蚀剂的质量分数进行拟合,缓蚀剂在钢片表面的吸附符合 Bockris - Swinkels 吸附等温式,且一个缓蚀剂粒子吸附时需要排挤掉吸附在金属表面上的 3 个 H_2O 分子。

Bockris - Swinkels 吸附等温式为^[17-19]:

$$\frac{\theta}{(1-\theta)^n} \times \frac{[\theta + n(1-\theta)]^{n-1}}{n^n} = K_w \quad (3)$$

式中, K 为吸附平衡常数; n 是每一个缓蚀性吸附粒

子吸附时需要排挤掉的吸附在金属表面上的 H_2O 分子的个数; w 为缓蚀剂的质量分数; θ 为缓蚀剂在金属表面上的吸附覆盖率,其值等于在几何覆盖效应情况下的缓蚀率 η 。

对于 Bockris - Swinkels 吸附等温式,取 $n = 3$,拟合后的曲线见图 4。

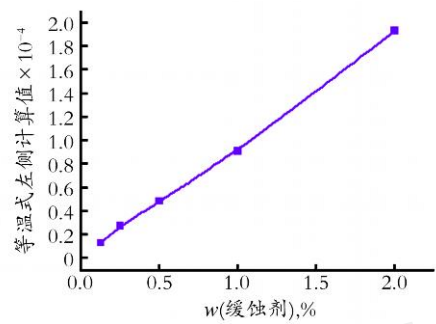


Fig. 4 Bockris - Swinkels adsorption isotherm
图 4 Bockris - Swinkels 吸附等温式

2.4 N80 钢的表面状态

使用扫描电镜,在常压下研究了腐蚀前后金属表面的形貌,结果见图 5。原始试片(图 5(a))表面光滑均匀,由于受抛光等加工工艺的影响,表面出现少量规则的划痕^[20]。图 5(b)和(c)为 N80 钢片在 90 ℃ 下质量分数为 15 % 的 HCl 中腐蚀 1 h 后的表面形态,钢片表面总体上呈现蜂窝状,且有大量的腐蚀坑,存在严重的局部腐蚀。图 5(d)为 N80 钢片在 90 ℃ 下,在加有季铵盐型酸化缓蚀剂,质量分数为 15 % 的 HCl 中腐蚀 4 h 后的形态,由扫描照片可以看出,钢片表面略有轻微腐蚀小坑,整体上得到了有效保护。

2.5 缓蚀机理

季铵盐系列酸化缓蚀剂分子中含有季铵阳离子,在溶液中可以完全解离成季铵阳离子和卤素阴离子。季铵阳离子可以和酸性溶液中带负电荷的金属表面产生静电吸附,其疏水的非极性基远离金属表面作定向排列,不仅可以有效阻滞 H^+ 在碳钢表

面的阴极放电过程,同时在金属表面构成致密的保护膜,有效阻碍金属离子向腐蚀介质中的扩散和侵蚀性离子向金属表面的迁移,表现出优异的缓蚀效果^[21-23]。

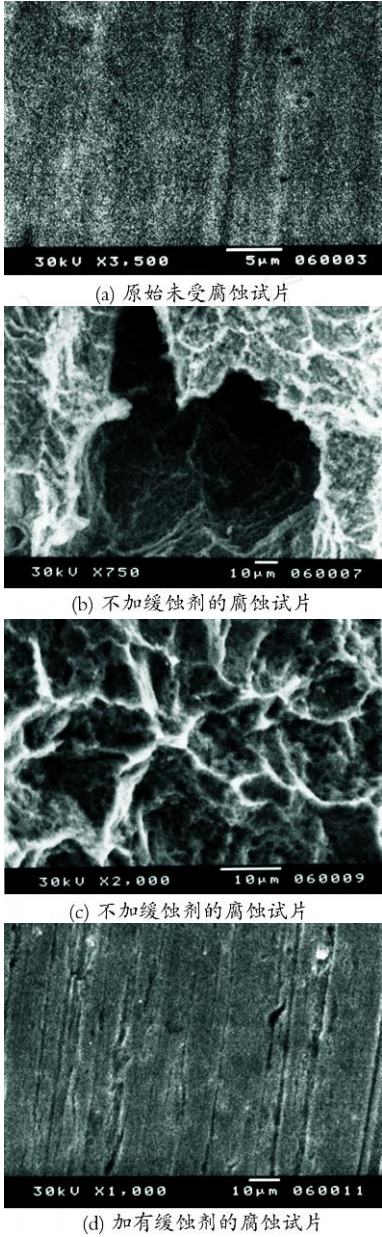


Fig. 5 Scanning electron microscope pictures
图 5 扫描电镜照片

参 考 文 献

[1] Sullivan D S, Strubelt C E, Becker K W. High temperature corrosion inhibitor: US, 4028268 [P]. 1977 - 06 - 07.
[2] Monroe R F, Kucera C H, Oakes B D, et al. Compositions for inhibiting corrosion: US, 3077454 [P]. 1963 - 02 - 12.
[3] Williams B B. 油井酸化原理[M]. 罗景琪,译. 北京:石油工业出版社,1983:212 - 219.
[4] 钱建华,刘琳,王道林,等. 硫氮杂环化合物对油品腐蚀性能的影响[J]. 石油化工高等学校学报,2006,19(4):5 - 7.
[5] Griffin T J, Dollarhide F E. Corrosion inhibitor: US, 3816322 [P]. 1974 - 06 - 11.
[6] Frenier Wayne W, Growcock Frederick B. Process and composition for inhibiting iron and steel corrosion: EP, 0289665 [P]. 1988 - 11 - 09.
[7] 郑家桢. 高温井浓盐酸酸化与酸化缓蚀剂[J]. 油田化学,1984,1(2):165 - 172.

(下转第 33 页)

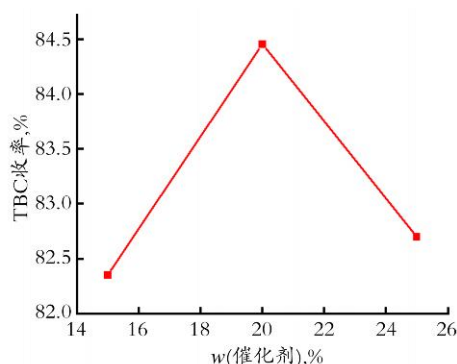


Fig. 4 Effect of catalyst dosage to the yield of TBC

图 4 催化剂质量分数对 TBC 收率的影响

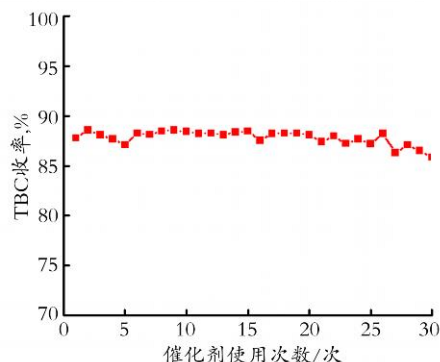


Fig. 5 Effect of the repeatedly used times to the yield of TBC

图 5 催化剂使用次数对 TBC 收率的影响

参 考 文 献

- [1] 化学工业部科学技术情报研究所. 有机化工原料[M]. 北京:化学工业出版社,1985.
- [2] Boundy R H, Boyer R F. Styrene and its polymers, copolymers and derivatives [M]. New York:Reinhold publishing corporation,1952.
- [3] 王东军,田桂芝,胡艳洁. 对叔丁基邻苯二酚的合成[J]. 辽宁师专学报,2003,12(5):106 - 108.
- [4] 杜非,张晓红. 对叔丁基邻苯二酚的生产与应用[J]. 辽宁化工,2000,29(9):271 - 273.
- [5] 徐克勋. 精细有机化工原料及中间体手册[M]. 北京:化学工业出版社,2001.
- [6] 李庆伟,周春晖,刘华彦,等. 对叔丁基邻苯二酚的合成研究[J]. 浙江化工,2002,33(2):47 - 48.
- [7] Anand R, Maheswari R, Gore K U, et al. Selective alkylation of catechol with *t*-butyl alcohol over HY and modified HY zeolites[J]. Catalysis communication, 2002(3):321 - 326.
- [8] YAMAMOTO MINORU, A KIYAMA ATSUYUKI. Production of alkylcatechol:JP,11310543[P]. 1999 - 11 - 09.

(Ed.:YYL,Z)

(上接第 29 页)

- [8] 杨永飞,赵修太,邱广敏,等. 国内酸化缓蚀剂现状[J]. 石油化工腐蚀与防护,2007,24(5):6 - 9.
- [9] 王蓉沙,邓皓. JH - 9303 新型酸化缓蚀剂的研究[J]. 材料保护,1996,29(6):7 - 9.
- [10] 黄道战,蓝虹云,周仕胜. 新型季铵盐的合成及其缓蚀性能研究[J]. 广西民族学院学报:自然科学版,2000,6(4):265 - 267.
- [11] 霍卫青. HQ - 01 酸化缓蚀剂的研究[J]. 新乡师范高等专科学校学报,2003,17(5):19 - 21.
- [12] Fremier W W. Acidizing fluids used to stimulate high temperature wells can be inhibited using organic chemicals[C]. SPE 18468, 1989:111 - 123.
- [13] 中国石油天然气总公司. SY/T5405 - 1996 酸化用缓蚀剂性能实验方法及评价指标[S]. 北京:中国标准出版社,1996.
- [14] 魏宝明. 金属腐蚀理论及应用[M]. 北京:化学工业出版社,1985:83 - 84.
- [15] 汪晓军,肖锦. 天然高分子接枝吡啶季铵盐缓蚀剂的研究[J]. 现代化工,1998,18(4):23 - 24.
- [16] 杨文治,黄魁元. 缓蚀剂[M]. 北京:化学工业出版社,1989:100 - 102.
- [17] 孙向东,孙旭东,张进,等. Mannich 反应制备苯三唑脂肪胺衍生物及其性能[J]. 石油化工高等学校学报,2003,16(3):51 - 54.
- [18] 曹楚南. 腐蚀电化学原理[M]. 北京:化学工业出版社,2004:246 - 250.
- [19] Bockris J O M, Swinkels D A J. Adsorption of *n*-decylamine on solid metal electrodes[J]. J. electrochem. soc., 1964, 111(6):736 - 743.
- [20] Kumar T, Vishwanatham S, Talukdar B N. Nitrogen containing organic compounds as corrosion inhibitors of mild steel corrosion in oilfield acids[C]. SPE 39534, 1998.
- [21] 刘树文,文玲. 一种高温酸化缓蚀剂的扫描电镜研究[J]. 电子显微学报,2004,23(4):458 - 458.
- [22] 王慧龙,刘靖,郑家葵. HCl 介质中双季铵盐对碳钢的缓蚀作用[J]. 腐蚀科学与防护技术,2002,14(2):100 - 102.
- [23] Hackerman N, Makrides A C. Action of polar organic inhibitors in acid dissolution of metals [J]. Ind. eng. chem., 1954, 46(3):523 - 527.

(Ed.:YYL,Z)