

# 水溶性咪唑啉酰胺对小分子有机酸的缓蚀性能

刘公召<sup>1</sup>, 李华宇<sup>1</sup>, 杨振声<sup>2</sup>, 邱克强<sup>2</sup>

(1. 沈阳工业大学 理学院, 沈阳 110870; 2. 沈阳工业大学 材料与工程学院, 沈阳 110870)

**摘要:** 采用静态挂片失重法、电化学方法、扫描电子显微镜分析研究了水溶性咪唑啉酰胺在小分子有机酸中的缓蚀性能, 并考察水溶性咪唑啉酰胺的最佳加入量。结果表明, 在甲酸、乙酸质量浓度均为 250 mg/L 的混合溶液中, 50 °C 条件下, 水溶性咪唑啉酰胺加入量为 15 mg/L 时, 缓蚀率可达 97.1%; 极化曲线及阻抗谱测试结果与静态挂片失重法结果一致, 通过扫描电镜可以看出水溶性咪唑啉酰胺可以在碳钢表面成膜起到保护作用。

**关键词:** 咪唑啉酰胺; 缓蚀性能; 成膜性能; 缓蚀率

**中图分类号:** TG174.42      **文献标志码:** A      **文章编号:** 1005-748X(2015)10-0910-04

## Inhibition Performance of Water Soluble Imidazoline Amide in Small Molecule Organic Acid

LIU Gong-zhao<sup>1</sup>, LI Hua-yu<sup>1</sup>, YANG Zhen-sheng<sup>2</sup>, QIU Ke-qiang<sup>2</sup>

(1. School of Science, Shenyang University of Technology, Shenyang 110870, China;

2. School of Material Science and Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang 110870, China)

**Abstract:** Weight-loss method, electrochemical methods and scanning electron microscopy (SEM) were used to study the inhibition performance of water soluble imidazoline amide in small molecule organic acid, the optimum amount of water soluble imidazoline amide was investigated. The results showed that when the formic acid and acetic acid concentration in the mixed solution was 250 mg/L, under the condition of 50 °C, 15 mg/L water soluble imidazoline amide was added, the inhibition rate was the highest, up to 97.1%. Polarization curve and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) test results coincided with those of static weight-loss method. The scanning electronic microscopy results demonstrated that a film could form on the surface of the carbon steel specimen to protect it from corrosion.

**Key words:** imidazoline amide; inhibition performance; filming performance; corrosion inhibition rate

炼油厂常减压装置的初馏塔顶、常压塔顶和减压塔顶(简称“三顶”)及塔顶的冷凝冷却系统主要存在着低温腐蚀(小于 120 °C)<sup>[1]</sup>。早期原油蒸馏“三顶”的腐蚀介质主要是 HCl-H<sub>2</sub>O 体系, 采用过的缓蚀剂有 7019、尼凡丁、兰 4-A、乌洛托品(六次甲基四胺)等缓蚀剂<sup>[2]</sup>, 后来由于加工原油中硫含量的升高, 腐蚀介质变为 HCl-H<sub>2</sub>S-H<sub>2</sub>O 体系, 上述缓蚀剂或因保护膜易被 H<sub>2</sub>S 破坏, 缓蚀效果较差, 或因易在加剂釜底、阀门等处形成阻塞, 大多已不被炼油厂采用, 目前炼油厂“三顶”普遍采用咪唑啉类缓蚀剂。近年来由于常减压装置加工的高酸值原油越来越多<sup>[1,3-7]</sup>, 部分炼油厂在蒸馏装置塔顶冷却系统出现

小分子有机酸腐蚀问题, 形成了 HCl-H<sub>2</sub>S-小分子有机酸-H<sub>2</sub>O 腐蚀体系。

SPE (Society of Petroleum Engineers) 和 NACE (National Association of Corrosion Engineers) 研究发现原油中小分子有机酸包括甲酸、乙酸、丙酸等<sup>[8-9]</sup>。小分子有机酸主要有以下几种来源<sup>[10-13]</sup>: 油田酸化液、原油预处理添加剂<sup>[14]</sup>、原油电脱盐助剂、环烷酸热分解。例如, 昌邑石化厂常减压装置“三顶”的水样中检测到有甲酸、乙酸等小分子有机酸, 含量在 10~100 mg/L 范围内。陈希挺<sup>[15]</sup>、肯生叶<sup>[16]</sup>等研究了不同缓蚀剂对甲酸、乙酸腐蚀介质的缓蚀作用, 小分子有机酸的存在使原油酸值变大, 对设备的腐蚀严重, 影响装置的长周期安全运行<sup>[17]</sup>。

咪唑啉型缓蚀剂能够与金属表面形成物理和化学双重吸附, 具有良好的缓蚀效果, 目前已经成为缓

收稿日期: 2014-10-25

基金项目: 973 计划项目(2011CB606301)

通信作者: 刘公召(1963-), 教授, 博士, 从事石油加工工艺及炼油助剂的研究, 13664149291, liugongzhao666@163.com

蚀剂领域的研究重点<sup>[18-19]</sup>。研究发现,水溶性咪唑啉酰胺在常减压装置 HCl-H<sub>2</sub>S-H<sub>2</sub>O 体系中有良好的缓蚀作用<sup>[20]</sup>,其中咪唑啉环可有效防止 H<sub>2</sub>S 对保护膜的破坏。本工作在前期研究基础上,考察了水溶性咪唑啉酰胺对小分子有机酸(甲酸、乙酸)腐蚀介质的缓蚀性能。

## 1 试验

### 1.1 静态挂片失重法

静态挂片试验参照石油天然气行业标准 SY/T 5273-2000《油田采出水用缓蚀剂性能评价方法》进行。腐蚀介质为 250 mg/L 甲酸+250 mg/L 乙酸混合溶液,试验温度为 50 ℃,试验时间 6 h。

试样材料为 Q235 碳钢,尺寸为 40 mm×13 mm×2 mm。试片用水磨砂纸逐级打磨至 1 000 号,然后用蒸馏水冲洗、无水乙醇脱脂、电吹风吹干,放在干燥器中干燥 24 h 并称量,精确到 0.000 1 g。用氨水将溶液 pH 调至 7~8,然后将两个试片相距 1 cm 平行悬挂在含不同质量浓度缓蚀剂的腐蚀介质中,在 50 ℃ 恒温水浴中悬挂 6 h 后取出,依次用丙酮、酸洗液、碱洗液清洗,无水乙醇中浸泡 5 min,滤纸吸水、用冷风吹干,贮于干燥器中,放置 1 h 后称量。通过腐蚀前后挂片的质量差及挂片的表面积,计算腐蚀速率。

### 1.2 电化学测试

电化学试验在 CHI640A 电化学工作站上完成。采用三电极体系,研究电极为 10 mm×10 mm=Q235 碳钢。试验溶液为 250 mg/L 甲酸+250 mg/L 乙酸混合溶液。试样除工作面以外用环氧树脂涂封,测试前用砂纸打磨至 2 000 号并抛光,蒸馏水洗涤、丙酮除油,乙醇清洗后吹干备用。辅助电极为铂电极,参比电极为饱和甘汞电极(SCE)。试验温度为 50 ℃,极化曲线电位扫描速率为 0.01 V/s,扫描范围为-1.2~2.0 V(SCE,下同),每次试验重复测定 3 次。电化学阻抗谱在开路电位下进行,频率范围为 0.1~10<sup>5</sup> Hz,交流电压信号幅值为 10 mV。用 Zsimp win 分析软件对电化学阻抗谱进行分析。

### 1.3 腐蚀形貌观察

取经过处理的 10 mm×10 mm 的 Q235 碳钢试片,在一定温度下分别向腐蚀介质和添加不同含量缓蚀剂的腐蚀介质中加入待测试的 Q235 碳钢,浸泡 6 h 后取出试片,经丙酮除油、酸洗、碱洗,并放入无水乙醇中浸泡约 5 min,吹干后,用 S-3400N 扫描

电子显微镜观察其表面形貌,分析腐蚀情况,研究不同含量缓蚀剂的缓蚀性能。

## 2 结果与讨论

### 2.1 静态挂片失重法

静态挂片失重试验结果可以反应平均腐蚀速率。试验中,未添加缓蚀剂的一组可以观察到有气泡吸附在试片表面,说明产生了氢气,这种腐蚀为均匀活性析氢腐蚀,试验结束后溶液呈红褐色说明铁溶解为 Fe<sup>3+</sup>。而添加缓蚀剂后溶液中的试片表面光滑,无此现象。用静态挂片失重法评价水溶性咪唑啉酰胺在试验溶液中加入不同质量浓度缓蚀剂的腐蚀情况,结果见图 1。

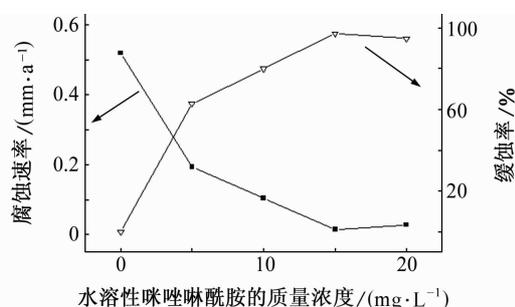


图1 水溶性咪唑啉酰胺的静态挂片失重试验结果  
Fig. 1 Weight-loss results of water soluble imidazoline amide

由图 1 可见,随着水溶性咪唑啉酰胺的含量增加,Q235 碳钢的腐蚀速率逐渐下降,缓蚀率逐渐增大。当缓蚀剂质量浓度为 15 mg/L 时,Q235 碳钢腐蚀速率最低,仅有 0.015 mm/a,缓蚀率高达 97.1%,满足炼油厂常减压“三顶”缓蚀效果的要求。当缓蚀剂质量浓度继续增加到 20 mg/L 时,可以看到腐蚀速率略有增加,缓蚀率略有下降,这说明缓蚀剂的加入量有适宜的范围。所以当缓蚀剂含量为 15 mg/L 时,缓蚀效果最佳。

### 2.2 电化学试验

图 2 为 Q235 碳钢在添加不同含量缓蚀剂的试验溶液中的极化曲线。结果表明,与空白溶液相比,添加缓蚀剂后,腐蚀电位变化不大,对阴极极化曲线几乎没有影响,但阳极区产生了明显的钝化现象,可以得出咪唑啉酰胺缓蚀剂为阳极型缓蚀剂。阳极区的钝化区间是由于缓蚀剂在金属表面形成了化学吸附,咪唑啉环及酰胺上多个氮原子上的孤对电子与金属铁的空轨道形成配位键,在金属表面形成稳定的化学吸附膜,而非极性的烷基碳链则背离金属表

面形成一层疏水膜,起到了隔离作用,改变了金属表面的电荷分布和界面性质,使金属离子化过程受到阻碍,提高了腐蚀反应的活化能,腐蚀速率降低<sup>[22-24]</sup>。由图 2 可见,随着缓蚀剂含量的增加,钝化区间逐渐变长,维钝电流变小;当缓蚀剂含量为 15 mg/L 时,击穿电位为 0.96 V,钝化区间为-0.02~1.30 V,维钝电流密度只有 49  $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,缓蚀效果最好。当缓蚀剂含量为 20 mg/L 时,维钝电流变化不大,但是击穿电位降低到 0.73 V,说明形成的吸附膜不够致密。综上所述,当缓蚀剂含量为 15 mg/L 时,形成的化学吸附膜最致密,缓蚀能力最好。

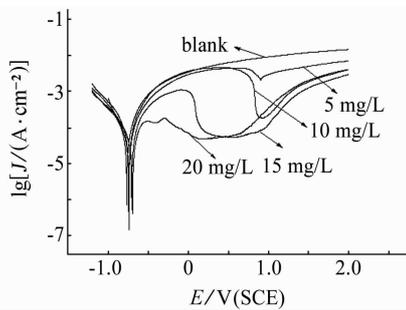


图 2 Q235 碳钢在未添加和添加不同浓度缓蚀剂的试验溶液中的极化曲线

Fig. 2 Polarization curves of Q235 carbon steel in testing solutions without and with different concentrations of inhibitor

表 1 为极化曲线拟合结果。由表 1 可见,当缓蚀剂含量为 15 mg/L 时,缓蚀率可以达到 94.31%。极化曲线法求得的缓蚀率与失重法结果相比有些差异,这是因为电化学测试所得到的结果是瞬态值,而失重法得到的结果是平均值,但总的变化趋势是一致的<sup>[25]</sup>。

表 1 极化曲线拟合结果

Tab. 1 Fitting results of polarization curves

缓蚀剂含量/(mg · L <sup>-1</sup> )	$E_{\text{corr}}$ /mV	$J_{\text{corr}}$ /( $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	缓蚀率/%
0	-767	398.10	—
5	-743	129.1	67.57
10	-742	50.04	87.43
15	-705	22.65	94.31
20	-696	33.60	91.56

图 3 为开路状态下 Q235 碳钢在试验溶液中添加不同质量浓度缓蚀剂的 Nyquist 图。其相应的等效模拟电路图可用图 4 表示,其中  $R_s$  为溶液电阻,  $R_t$  为电荷转移电阻,  $C_c$  表示双层电容。

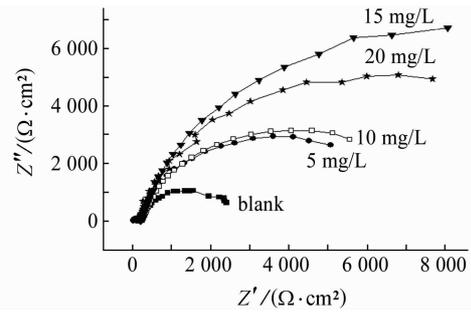


图 3 Q235 碳钢在未添加和添加不同含量缓蚀剂试验溶液中的 Nyquist 图

Fig. 3 Nyquist plots of Q235 carbon steel in testing solutions without and with different concentrations of inhibitor

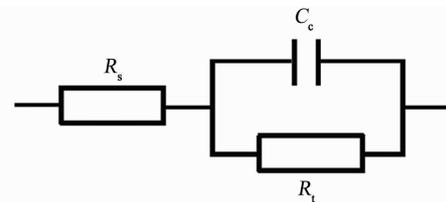


图 4 等效模拟电路

Fig. 4 Equivalent circuit

由图 3 可见,阻抗谱均为单一的容抗弧,只出现了一个时间常数,且随着缓蚀剂浓度的增加,阻抗弧半径逐渐变大。容抗弧的直径对应于电荷转移电阻  $R_t$ ,  $R_t$  随着缓蚀剂质量浓度的增加而增大,说明随着缓蚀剂质量浓度的升高, Q235 碳钢在腐蚀溶液中的腐蚀受到了抑制<sup>[26]</sup>。当缓蚀剂含量为 15 mg/L 时,阻抗弧半径最大,其电荷转移电阻  $R_t$  为 11 290  $\Omega$ 。当缓蚀剂质量浓度继续增加至 20 mg/L 时,阻抗弧半径反而略有变小,这与静态挂片失重法及极化曲线测试结果一致。

由电化学阻抗测试得出的电化学参数及由此计算的缓蚀率见表 2。对比静态挂片失重法及电化学极化曲线法的数据可以看出三种评价方法数据吻合,随着缓蚀剂质量浓度的增加,缓蚀率逐渐提高,

表 2 电化学阻抗谱等效电路拟合结果

Tab. 2 Fitting results of EIS

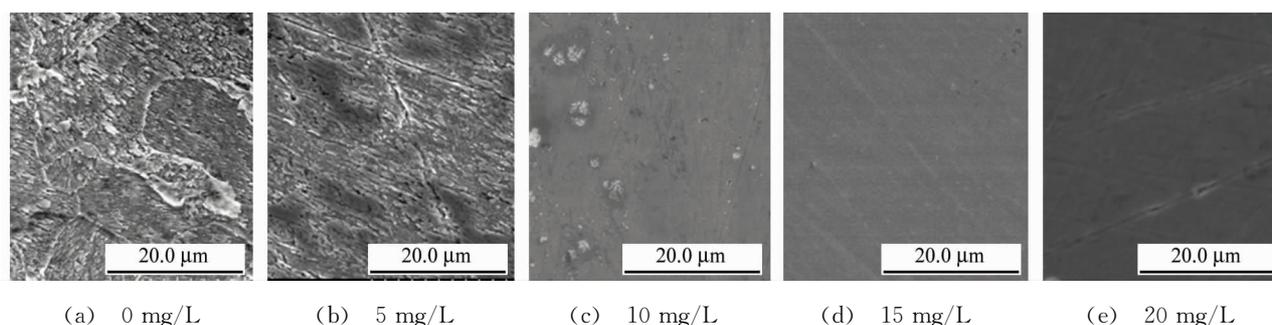
缓蚀剂含量/(mg · L <sup>-1</sup> )	$R_s$ /( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$R_t$ /( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$C_c$ /( $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ )	缓蚀率/%
0	237.8	916.3	87.85	—
5	145.1	2458	79.43	62.73
10	171.5	5443	71.68	83.16
15	149.8	11290	57.02	91.88
20	215.7	5958	65.08	84.62

其在 250 mg/L 甲酸+250 mg/L 乙酸混合溶液中具有良好的缓蚀作用,并且在缓蚀剂质量浓度为 15 mg/L 时,缓蚀率最高可达 91.88%。

### 2.3 扫描电镜观察

图 5 为碳钢在含不同质量浓度缓蚀剂试验溶液中浸泡 6 h 后的表面形貌。由图 5 可见,未添加缓蚀剂时,碳钢表面腐蚀严重;当添加 5 mg/L 缓蚀剂时,

腐蚀有所减缓,但是碳钢表面仍然大面积腐蚀;当添加 10 mg/L 缓蚀剂时,腐蚀已经被抑制,只有局部腐蚀,可能是由于缓蚀剂添加量不够,未能全部在碳钢表面吸附成膜;当添加缓蚀剂含量为 15 mg/L 时,可以看到碳钢表面几乎没有腐蚀,说明缓蚀剂已经在碳钢表面吸附成膜起到了保护隔离作用;当缓蚀剂添加量为 20 mg/L 时,碳钢表面也几乎没有腐蚀。



(a) 0 mg/L

(b) 5 mg/L

(c) 10 mg/L

(d) 15 mg/L

(e) 20 mg/L

图 5 添加不同质量浓度缓蚀剂碳钢表面形貌

Fig. 5 Carbon steel surface with different concentrations of corrosion inhibitor

## 3 结论

(1) 水溶性咪唑啉酰胺对甲酸、乙酸腐蚀介质具有良好的抑制作用。

(2) 通过静态挂片失重法数据分析得出,当水溶性咪唑啉酰胺含量为 15 mg/L 时,腐蚀速率最低,仅有 0.015 mm/a,缓蚀率最高,可达 97.1%。

(3) 通过对电化学极化曲线分析可以看出,缓蚀剂对阳极影响较大,是阳极型缓蚀剂。当水溶性咪唑啉酰胺含量为 15 mg/L 时,腐蚀电流密度最低,缓蚀率最高,与静态挂片失重法结论一致。电化学阻抗谱分析得到单一的容抗弧,当缓蚀剂含量为 15 mg/L 时,容抗弧半径最大,其阻抗最大,缓蚀率最高。

(4) 水溶性咪唑啉酰胺可以有效减缓金属腐蚀,当水溶性咪唑啉酰胺含量为 15 mg/L 时,Q235 碳钢表面光滑,几乎未发生腐蚀。

### 参考文献:

[1] 李得志,凌文凯,陈革新,等. 常减压蒸馏装置用缓蚀剂的研究现状及展望[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2009,26(1):8-11.  
 [2] 张天胜. 缓蚀剂[M]. 北京:化学工业出版社,2002:421-436.  
 [3] 胡洋,薛光亭,付士义. 常减压装置低温部位的腐蚀与防护[J]. 腐蚀与防护,2006(6):308-310.

[4] 许文虎,贾军艳,黄平. 石化常减压装置低温部位防腐措施[J]. 腐蚀与防护,2012,33(1):85-92.  
 [5] 李启锐,陈晓龙. 炼厂常减压装置管线腐蚀速率的灰色预测[J]. 腐蚀与防护,2014,35(8):852-859.  
 [6] 周杨,吕运容,程四祥,等. 国内某大型炼油企业常压塔顶腐蚀分析及控制建议[J]. 腐蚀与防护,2014,35(7):734-741.  
 [7] 陈碧凤,杨启明. 常减压设备环烷酸腐蚀分析[J]. 腐蚀科学与防护技术,2007,19(1):74-76.  
 [8] SHUCHART C E, GDANSKI R D. Improved success in acid stimulations with a new organic-HF system [C]//SPE International. Aberdeen:[s. n.],1996(36):907-908.  
 [9] JAMES A D. A review of the effect of organic on CO<sub>2</sub> corrosion [C]//NACE Corrosion 2004. Houston:[s. n.],2004(4):376-377.  
 [10] 段永锋,于凤昌,崔新安. 小分子有机酸对原油蒸馏装置的影响[J]. 石油化工腐蚀与防护,2013,30(6):45-47.  
 [11] 李琼玮,张建勋,刘故箐. 油田的有机酸-CO<sub>2</sub> 环境中碳钢腐蚀研究的进展[J]. 腐蚀科学与防护技术,2013,25(2):165-168.  
 [12] 张磊,金千欢,梁伟,等. 有机酸在海上油田酸化中的应用[J]. 石油化工,2011,40(7):770-774.  
 [13] AMRI J, GULBRANDSEN E, NOGUEIRA R P. Propagation and arrest of localized attacks in carbon dioxide corrosion of carbon steel in the presence of acetic acid[J]. Corrosion,2010,66(3):5001-5007.

(下转第 917 页)

## 参考文献:

- [1] YANG Z, WEIL K K S, PAXTON D M, et al. Selection and evaluation of heat-resistant alloys for SOFC interconnect applications[J]. *Journal of the Electrochemical Society, A*, 2003, 150(9): 1188-1201.
- [2] RUFNER J, GANNON P, WHITE P, et al. Oxidation behavior of stainless steel 430 and 441 at 800 °C in single (air/air) and dual atmosphere (air/hydrogen) exposures[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, 33(4): 1392-1398.
- [3] HAMMER J E, LANEY S S J, JACKSON R W, et al. The oxidation of ferritic stainless steels in simulated solid-oxide fuel-cell atmospheres [J]. *Oxidation of Metals*, 2007, 67(1/2): 1-38.
- [4] 潘红涛, 徐群杰, 云虹, 等. 质子交换膜燃料电池用不锈钢双极板的腐蚀与表面改性研究进展[J]. *腐蚀与防护*, 2011, 32(8): 585-590.
- [5] YANG Z. Recent advances in metallic interconnects for solid oxide fuel cells[J]. *International Materials Reviews*, 2008, 53(1): 39-54.
- [6] FONTANA S, AMENDOLA R, CHEVALIER S, et al. Metallic interconnects for SOFC: Characterisation of corrosion resistance and conductivity evaluation at operating temperature of differently coated alloys[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 171(2): 652-662.
- [7] CABOURO G, CABOCHE C, CHEVALIER S, et al. Opportunity of metallic interconnects for ITSOFC; Re-
- activity and electrical property[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 156(1): 39-44.
- [8] QU W, JIAN L, HILL J M, et al. Electrical and microstructural characterization of spinel phases as potential coatings for SOFC metallic interconnects[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 153(1): 114-124.
- [9] PETRIC A, LING H. Electrical conductivity and thermal expansion of spinels at elevated temperatures[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, 90(5): 1515-1520.
- [10] CHEN X, HOU P Y, JACOBSON C P, et al. Protective coating on stainless steel interconnect for SOFCs: Oxidation kinetics and electrical properties[J]. *Solid State Ionics*, 2005, 176(5/6): 425-433.
- [11] 彭开萍, 陈文哲, 钱匡武. 锂钴复合氧化物涂层的高温耐蚀性能[J]. *腐蚀与防护*, 2005, 26(6): 234-236.
- [12] 郭平义, 曾潮流, 邵勇. 高能微弧制备 NiAl 微晶合金化层的结构与抗蚀性能[J]. *材料热处理学报*, 2010, 31(11): 149-154.
- [13] 王建升. 电火花沉积及其合金化[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2004.
- [14] GESMUNDO F, NANNI P, WHITTLE D P. High temperature oxidation of Co-Mn alloys[J]. *Corrosion Science*, 1979, 19: 675-691.
- [15] MAYER P, SMELTZERT W W. The kinetics and morphological development of oxide scales on cobalt-iron alloys (0-70% Fe) at 1 200 °C[J]. *Oxidation of Metals*, 1976, 10(5): 329-339.
- 成及其缓蚀性能[J]. *石油化工腐蚀与防护*, 2010, 27(2): 7-9.
- [21] 刘公召, 曲纪惠. 影响水溶性咪唑啉酰胺合成及性能的因素的研究[J]. *化学世界*, 2014(6): 345-351.
- [22] 曹楚南. 腐蚀电化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 1994: 134.
- [23] GAO J C. Corrosion inhibition of  $\alpha$ ,  $\beta$ -unsaturated carbonyl compounds on steel in acid medium[J]. *Petroleum Science*, 2009(6): 201-207.
- [24] 张军, 于维钊, 燕友果, 等. 咪唑啉缓蚀剂在 Fe(001) 表面吸附行为的分子动力学模拟[J]. *物理化学学报*, 2010, 26(5): 1385-1390.
- [25] 胡倩, 雷良才, 杨雪娇, 等. 水溶性咪唑啉缓蚀剂的合成及缓蚀性能评价[J]. *当代化工*, 2012, 41(2): 137-139.
- [26] 胡松青, 胡建春, 范成成, 等. 新型咪唑啉化合物在 H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub> 共存条件下对 Q235 钢的缓蚀性能[J]. *物理化学学报*, 2010, 26(8): 2163-2170.

(上接第 913 页)

- [14] BRETHERTON N, SMITH R, KEILTY G, et al. Naphthenic control: Is acetic acid injection the answer [C]//SPE International. Aberdeen; [s. n.], 2005 (95): 115-116.
- [15] 陈希挺, 周雅, 蒋利民, 等. 甲酸水溶液体系中减缓金属腐蚀的缓蚀剂研究[J]. *表面技术*, 2008, 37(5): 7-9.
- [16] 肯生叶, 白玮, 李蕾, 等. 常温低浓度乙酸中硫脲对冷轧钢的缓蚀作用[J]. *腐蚀与防护*, 2011, 32(10): 765-767.
- [17] 高延敏, 王文, 徐永祥, 等. 有机酸对 A3 钢腐蚀的影响[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2002, 14(6): 326.
- [18] 马文军, 范峥, 李稳宏, 等. 咪唑啉类缓蚀剂性能的评价及其机理研究[J]. *化学工程*, 2014, 42(2): 9-12.
- [19] 张光华, 王腾飞, 孙卫玲, 等. 硫脲基咪唑啉类缓蚀剂的制备、缓蚀性能及其机理[J]. *材料保护*, 2011, 44(2): 21-23.
- [20] 刘公召, 厉安听, 梅晓丹, 等. 水溶性咪唑啉酰胺的合