

在高 CO₂ 和 Cl⁻ 环境中硫脲的缓蚀行为 及其对复配缓蚀剂性能的影响

尹成先^{1,2}, 兰新哲¹, 冯耀荣², 白真权²

1. 西安建筑科技大学 贵金属工程研究所, 西安 710055;

2. 中国石油天然气集团公司 石油管力学和环境行为重点实验室, 西安 710065

摘要:采用静态高温高压模拟试验方法对硫脲在高 CO₂ 和 Cl⁻ 环境中缓蚀行为及其对复配缓蚀剂性能的影响进行了研究. 结果表明: 90℃ 时, 在咪唑啉缓蚀剂中复配入硫脲, 有利于提高复配缓蚀效率; 在高 CO₂ 和 Cl⁻ 环境中, 随着温度升高, 硫脲缓蚀效果下降, 120℃ 时硫脲不但没有缓蚀效果, 反而加速腐蚀.

关键词: 硫脲; 咪唑啉; 缓蚀效率

中图分类号: TG174.42 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2006)05-0334-03

INHIBITION EFFECT OF THIOUREA ON CORROSION OF N80 STEEL IN SOLUTIONS WITH HIGH CO₂ AND Cl⁻ CONTENT

YIN Cheng-xian^{1,2}, LAN Xin-zhe¹, FENG Yao-rong², BAI Zhen-quan²

1. *The Precious Metal Engineering Institute of Xi'an University of Arch and Tech, Xi'an 710055;*

2. *The Key Laboratory for Mechanical and Environmental Behavior of Tubular, CNPC, Xi'an 710065*

ABSTRACT: A new solid inhibitor of imidazoline was developed, and then a compound of which with thiourea was prepared. The effect of thiourea on the corrosion inhibition of the compound inhibitor on N80 steel was studied in high temperature and high pressure solutions with high content CO₂ and Cl⁻. The experiment results of corrosion tests showed that thiourea shows benefit to inhibition ability at low temperatures, however at 120℃ thiourea shows harmful to the inhibition effectiveness.

KEY WORDS: thiourea; imidazoline; inhibition efficiency

石油管材研究所开发出一种新型咪唑啉季铵盐固体缓蚀剂(常温下该缓蚀剂为固体), 该缓蚀剂能够耐高温(≥100℃)和高压(≥30 MPa), 在高温下对高含量 CO₂、Cl⁻、SO₄²⁻ 等离子腐蚀有比较好的防护效果; 能长时期内以凝固态形式存在, 长释放期, 符合环境保护要求. 硫脲是一种优良的金属缓蚀剂^[1-4], 使用很广泛, 且廉价易得, 所以作者在研究上述咪唑啉缓蚀剂的复配性能时, 研究了硫脲和新型咪唑啉缓蚀剂的配伍性, 并对硫脲在不同温度下的腐蚀速率进行了测试.

1 实验方法

缓蚀剂高温高压静态腐蚀试验. 高温高压设备采用美国 Cortest 公司生产的 1033.2 × 10⁵ Pa 静态高压釜, 所用试样尺

寸为 30 mm × 15 mm × 3 mm, 其表面用砂纸逐级打磨至 1000[#] 后, 冲洗, 用丙酮除油, 干燥; 分别进行空白、新型咪唑啉缓蚀剂和硫脲缓蚀性能试验.

常温下, 通高纯氮除去溶液中的氧, 然后通 CO₂ 使溶液饱和和压力升为 5 MPa, 温度升为 120℃ 时, 压力增加到 30 MPa, 腐蚀介质见表 1. 实验采用的材料为 N80 套管钢, 其化学组成见表 2.

2 结果与讨论

2.1 硫脲复配性能试验

在高温高压釜中对几种缓蚀剂的缓蚀效率比较, 进行了空白试验, 新型咪唑啉季铵盐缓蚀试验和复配缓蚀剂试验, 其中 120℃ 时试验压力为 30 MPa, 试验结果见表 3 所示: 90℃ 时, 复配 20% 的硫脲有利于提高复配缓蚀剂的缓蚀效率, 而在 120℃ 复配缓蚀剂的缓蚀效率 63.8%, 远低于新型咪唑啉季铵盐的 86.5%. 在 120℃ 时复配硫脲, 反而降低了缓蚀剂的缓蚀效率.

空白试验后, 对试样表面的腐蚀产物进行了扫描电镜分

收稿日期: 2005-07-08 初稿; 2005-09-25 修改稿

作者简介: 尹成先(1975-), 男, 硕士, 工程师, 主要从事石油管材腐蚀与防护研究工作.

Tel: 029-887261010 E-mail: yincx@tgrc.org

Table 1 Ions content in corrosion solution

compositions of corrosion medium	K ⁺ + Na ⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Fe ³⁺	Fe ²⁺	all ions content
content, mg/L	101886	3110	157305	8721	130.5	36.9	106	271503.2

Table 2 Chemical composition of steel

compositions	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Ti	Cu
content, %	0.26	0.20	1.40	0.009	0.003	0.150	0.010	0.012	0.030	<0.010

Table 3 Test results in high temperature and high pressure waters

inhibitors	content, × 10 ⁻⁶	temperature, °C	corrosion rate, mm/a	inhibition efficiency
No inhibitors	0	120	2.46	/
imidazoline	300	120	0.33	86.5%
imidazoline + thiourea (4:1)	300	120	0.65	63.8%
imidazoline + thiourea (4:1)	300	90	0.31	87.4%
thiourea	300	120	2.70	-9.8%

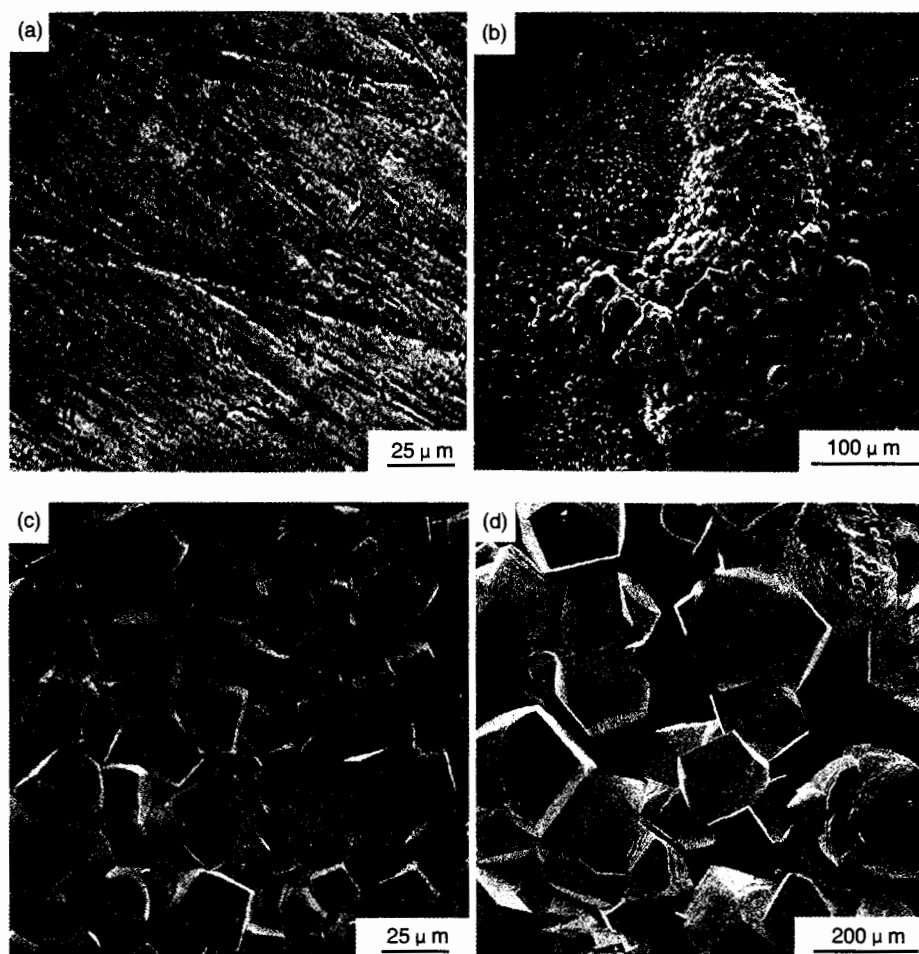


Fig. 1 Surface morphologies of corroded N80 steel in solutions with (a) 300×10^{-6} imidazoline inhibitor, (b) 240×10^{-6} imidazoline + 60×10^{-6} thiourea, (c) no inhibitor, (d) 300×10^{-6} thiourea

Table 4 Corrosion rate of steel in solutions with 300×10^{-6} thiourea

temperature, °C	60	90	120
corrosion rate, mm/a	0.12	0.41	2.70

析,结果如图 1c 所示,在试样表面形成一层均匀分布的 Fe-CO_3 晶体,其表面晶体直径在 $25 \mu\text{m}$ 左右,并且腐蚀产物比较致密。

新型咪唑啉缓蚀试验后,试样表面的微观形貌如图 1a 所示.试样表面清洁,基本无腐蚀产物。

复配缓蚀剂试验完成后,试样表面基本清洁,但局部有少量的点蚀现象产生如图 1b 所示,说明 120°C 加入硫脲不但没有提高咪唑啉缓蚀剂的缓蚀效率,反而引起了点蚀^[5,6]。

如图 1d 所示,硫脲缓蚀试验后,试样表面形成的晶体粗大,直径在 $100 \mu\text{m}$ 以上,表面 FeCO_3 晶体排列疏松,有很明显的孔洞.最后进行失重法分析得到 2.70 mm/a 的腐蚀速率(大于 2.46 mm/a 空白试验速率),说明高温下,在高 CO_2 和高矿化度环境中硫脲没有缓蚀能力,反而有加速腐蚀的迹象。

2.2 硫脲缓蚀试验

在不同温度下硫脲缓蚀性能试验,无其它缓蚀剂,所有试验中硫脲加量均为 300×10^{-6} ,其腐蚀速率见表 4 所示。

从表 4 可知,随着温度的升高,套管的腐蚀速率升高,到 120°C ,腐蚀速率明显增大,说明硫脲的缓蚀性能迅速下降.据报道硫脲是一种优良的金属酸洗缓蚀剂,但在不同的体系中,硫脲即可以表现出缓蚀作用,又可以表现出促进作用^[7,8].主要表现在以下两个方面:

1. 硫脲抑制阴极反应,又抑制阳极反应.认为在低浓度时是阴极控制,对 Fe 的阳极溶解有抑制作用,而对阴极析氢有抑制作用;在高浓度时是阳极控制,对阴极抑制达到极限,而对阳极又表现为促进作用.也有认为是质子化型硫脲和分子型硫脲共同作用的结果,硫脲在溶液中的存在形式决定了抑制还是促进腐蚀,分子型的硫脲主要起抑制作用,而质子

型的起促进作用,而影响溶液中硫脲分子形式变化的主要是溶液中的 pH 值和溶液中的其它离子形式。

2. 硫脲被氧化还原作用的结果.硫脲在 H^+ 离子作用下,能够还原成 H_2S ,而 H_2S 以分子形式被吸附后形成的活化位加速了阳极溶解速度. HS^- 或 S^{2-} 离子与金属表面的活性位形成“ Fe-S ”中心,它在酸性环境中易溶解,促进 Fe 的腐蚀.同时硫脲容易被氧化成多种产物,有的产物会对金属腐蚀起抑制作用,有的则起促进作用。

3 结论

1. 90°C 时,在咪唑啉缓蚀剂中复配入硫脲,有利于提高复配缓蚀效率, 120°C 时,在咪唑啉缓蚀剂中复配入硫脲,复配缓蚀效率下降,主要腐蚀特征是产生了局部点蚀;

2. 在高 CO_2 和 Cl^- 环境中,通过不同温度下对硫脲缓蚀效率测试表明:随着温度升高,硫脲缓蚀效率下降, 120°C 硫脲不但没有缓蚀效果,反而加速腐蚀。

参考文献:

- [1]李广超,路长青,杨文忠,等.硫脲及其衍生物的缓蚀行为研究进展[J].腐蚀科学与防护技术,2001,13(3):169.
- [2]吕战鹏,郑家桑,刘江鸿,等.硫脲衍生物对 CO_2 水溶液中碳钢缓蚀性能的研究[J].腐蚀与防护,1999,20(1):18.
- [3]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.
- [4]艾俊哲,姬鄂豫,祖荣,等.咪唑啉硫脲衍生物对电偶腐蚀的抑制作用[J].石油与天然气化工,2004,33(5):357.
- [5]张君平,张秋禹,颜红侠,等.高效气-液双相 CO_2 缓蚀剂的研究[J].腐蚀科学与防护技术,2001,15(4):241.
- [6]陈长风,路民旭,赵国仙,等.N80 油管钢 CO_2 腐蚀点蚀行为[J].腐蚀与防护学报,2003,23(1):21.
- [7]邸静,焦体峰,初一鸣,等.电化学方法研究烯丙基硫脲在不同温度下对碳钢的缓蚀性及吸附机理的初步探索[J].首都师范大学学报,2002,23(3):24.
- [8]顾仁敖,邓正发,孙如,等.SERS 光谱及电化学法研究硫脲和苯基硫脲对铁的缓蚀作用[J].光谱学与光谱分析,1997,17(6):15.