

# 饱和 CO<sub>2</sub> 盐水溶液中咪唑啉缓蚀剂在碳钢 表面上的吸附行为

艾俊哲<sup>1</sup> 梅平<sup>1</sup> 郭兴蓬<sup>2</sup>

(1. 长江大学化学与环境工程学院 荆州 434023; 2. 华中科技大学化学系 武汉 430074)

**摘要:** 采用动电位极化曲线对咪唑啉缓蚀剂 (MA) 进行了测试, 研究了在饱和 CO<sub>2</sub> 的 1% NaCl 水溶液中, 缓蚀剂在碳钢表面的吸附行为, 并计算了吸附反应的热力学参数, 探讨了缓蚀剂的吸附模型。结果表明, 该缓蚀剂是一种混合抑制型缓蚀剂, 其缓蚀率随缓蚀剂浓度 ( $3 \times 10^{-5} \sim 1.5 \times 10^{-3}$  mol/L) 的增加而增加, 随温度 (30 °C ~ 60 °C) 的升高而降低。缓蚀剂 MA 在碳钢表面的吸附满足 El-Awady 等动力学模型, 并与 Flory-Huggins 吸附等温线相吻合。

**关键词:** 二氧化碳 咪唑啉缓蚀剂 缓蚀率 吸附

**中图分类号:** TG174.42 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-4537 (2011) 04-0305-04

## 1 前言

酸性溶液 (特别是 CO<sub>2</sub> 环境) 中, 咪唑啉衍生物对碳钢具有良好的缓蚀作用。目前, 该类有机化合物被广泛地用于油气工业中防止因 CO<sub>2</sub> 引起的设备与管道腐蚀。咪唑啉及其含硫衍生物主要通过氮、硫等原子在金属表面上的吸附, 从而在金属表面形成较强的疏水膜, 阻断腐蚀介质与金属基体的接触, 达到抑制金属腐蚀的目的<sup>[1~8]</sup>。随着我国高含 CO<sub>2</sub> 油气田的相继开发, 对性能优良缓蚀剂的需求越来越迫切, 同时对缓蚀剂的要求也越来越苛刻。因此, 研究有机缓蚀剂分子在金属表面的吸附行为、弄清缓蚀机理, 对指导开发苛刻条件下的新型缓蚀剂具有重要意义, 并将丰富与发展缓蚀剂及其界面吸附理论。

本文以不饱和脂肪酸和有机胺为原料, 合成了咪唑啉酰胺类缓蚀剂 (MA), 采用动电位极化曲线研究饱和 CO<sub>2</sub> 的 1% NaCl 水溶液中和缓蚀剂 MA 在碳钢 (N80 钢) 表面的吸附行为。计算出吸附反应的热力学参数, 并探讨了缓蚀剂的吸附模型。

## 2 实验方法

电极采用 API N80 钢材料, N80 钢广泛用于

油气工业中, 目前我国油井套管和输油管道使用较多的碳钢, 其成分 (mass%) 为: C 0.38~0.45, Si 0.15~0.35, Mn 1.55~1.85, P ≤ 0.025, S ≤ 0.025, Cr < 0.20, Ni < 0.20, Cu < 0.20, Mo 0.15~0.25。

采用三电极体系, 以饱和甘汞电极为参比电极, 铂电极为对电极。采用上海辰华 CHI660 电化学工作站进行动电位扫描 (扫描电位: -0.2~0.2 V vs.  $E_{\text{corr}}$ , 扫描速度: 0.5 mV/S) 测定了各体系 (实验介质为饱和 CO<sub>2</sub> 的 1% NaCl 水溶液) 中的阴阳极极化曲线。缓蚀剂的增加浓度范围:  $3 \times 10^{-5} \sim 1.5 \times 10^{-3}$  mol/L, 实验温度范围: 30 °C ~ 60 °C。

## 3 结果与讨论

在饱和 CO<sub>2</sub> 的 1% NaCl 水溶液中, 分别在不同缓蚀剂浓度、不同温度条件下对 N80 钢电极进行了动电位极化曲线测试。图 1 示出了 30 °C 时不同缓蚀剂浓度时的极化曲线, 图 2 示出了不同温度下浓度为  $1.6 \times 10^{-4}$  mol/L 的缓蚀剂 MA 溶液中的极化曲线。对所有测试结果进行参数拟合, 得出了如表 1 所示的电化学参数。

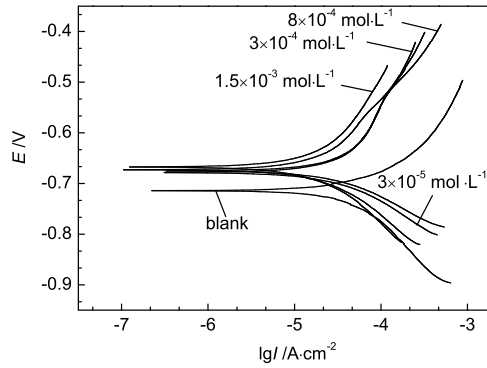
图 1 表明, 加入缓蚀剂 MA 后, 阳极极化曲线和阴极极化曲线都向左移动, 腐蚀电位略有变正, 但变化并不大; 随着缓蚀剂浓度的增加, 腐蚀电流密度减小; 这表明 MA 是一种混合抑制型缓蚀剂, 且随着缓蚀剂浓度的增大, 抑制腐蚀能力增大。图 2 表明 MA 浓度 ( $1.6 \times 10^{-4}$  mol/L) 保持不变时升高温度, 腐蚀电流密度增大, 腐蚀电位只有微小的变化。这表明

定稿日期: 2009-09-30

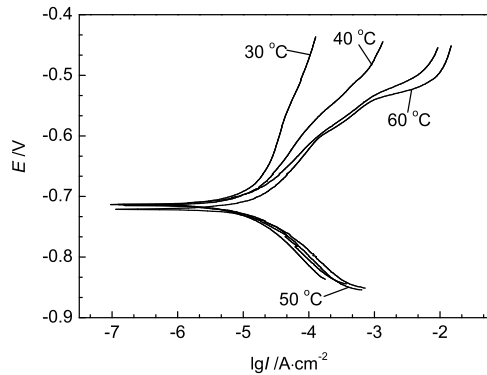
基金项目: 中国石油科技创新项目 (2010D-5006-0203), 湖北省教育厅基金项目 (Q20101307) 及荆州市科技局基金项目 (20092P025-D) 资助

作者简介: 艾俊哲, 男, 1975 年生, 博士, 研究方向为腐蚀电化学

通讯作者: 艾俊哲, E-mail: aajzz@163.com



**Fig.1** Typical potentiodynamic polarization curves for N80 in CO<sub>2</sub> saturated 1% NaCl solution containing different concentrations of inhibitor MA at 30 °C



**Fig.2** Typical potentiodynamic polarization curves for N80 in CO<sub>2</sub> saturated 1% NaCl solution containing 1.6×10<sup>-4</sup> mol/L inhibitor MA at different temperatures

升高温度, 缓蚀剂的加速脱附减少了对阴阳极过程的抑制作用, 这也说明该缓蚀剂是一种混合抑制型缓蚀剂。

缓蚀剂分子在碳钢表面的覆盖度  $\theta$  可用下式计算:

$$\theta = \frac{I_{\text{CORR}}^0 - I_{\text{CORR}}}{I_{\text{CORR}}^0} \quad (1)$$

式中,  $I_{\text{CORR}}^0$  为未加入缓蚀剂 MA 时的腐蚀电流密度;  $I_{\text{CORR}}$  为加入缓蚀剂 MA 时的腐蚀电流密度; 腐蚀电流密度的获得采用 Tafel 极化曲线法对各体系进行测试后拟合的结果。

缓蚀率 (IE) 由下式求得:

$$\text{IE}(\%) = \theta \times 100\% \quad (2)$$

图 3 示出了不同温度下, IE 与缓蚀剂浓度的对数关系示意图。显然, 在同温度下, 缓蚀率随缓蚀剂浓度的增大而增加; 同缓蚀剂浓度条件下, 缓蚀率随温度的增大而降低。

引入 Arrhenius 方程研究温度对缓蚀剂缓蚀率的影响

$$\lg(V_{\text{CORR}}) = \frac{E^0}{RT} + A \quad (3)$$

式中,  $V_{\text{CORR}}$  为反应速率, 腐蚀反应中可用  $I_{\text{CORR}}$  表示,  $E^0$  为反应活化能,  $R$  为气体常数,  $T$  为绝对温度,  $A$  为常数。所以方程可写为

**Table 1** Electrochemical parameters, coverage and protection efficiency for mild steel in CO<sub>2</sub> saturated 1% NaCl solution in the presence of different concentrations of MA from electrochemical method at different temperatures

Temperature / °C	C / mol·L <sup>-1</sup>	$E_{\text{CORR}}$ / mV	$I_{\text{CORR}}$ / mA·cm <sup>-2</sup>	Tafel slope		$\theta$	IE / %
				$b_a$ / mV·dec <sup>-1</sup>	$b_c$ / mV·dec <sup>-1</sup>		
30	0	0.71	0.077	116	90	-	-
	3×10 <sup>-5</sup>	0.69	0.048	112	66	0.38	37.7
	3×10 <sup>-4</sup>	0.69	0.034	109	67	0.56	55.8
	8×10 <sup>-4</sup>	0.68	0.014	101	76	0.82	81.8
	1.5×10 <sup>-3</sup>	0.67	0.007	106	75	0.91	90.9
40	0	0.71	0.098	102	83	-	-
	3×10 <sup>-5</sup>	0.71	0.065	97	80	0.34	33.7
	3×10 <sup>-4</sup>	0.71	0.05	96	73	0.49	49.0
	8×10 <sup>-4</sup>	0.71	0.024	89	67	0.76	75.5
	1.5×10 <sup>-3</sup>	0.71	0.013	91	67	0.87	86.7
50	0	0.72	0.128	91	98	-	-
	3×10 <sup>-5</sup>	0.69	0.088	76	95	0.31	31.3
	3×10 <sup>-4</sup>	0.70	0.071	80	87	0.45	44.5
	8×10 <sup>-4</sup>	0.70	0.059	76	91	0.54	53.9
	1.5×10 <sup>-3</sup>	0.69	0.051	61	88	0.60	60.2
60	0	0.71	0.162	108	86	-	-
	3×10 <sup>-5</sup>	0.72	0.13	93	75	0.20	19.8
	3×10 <sup>-4</sup>	0.72	0.12	96	73	0.26	25.9
	8×10 <sup>-4</sup>	0.72	0.112	102	68	0.31	30.9
	1.5×10 <sup>-3</sup>	0.72	0.105	92	75	0.35	35.2

$$\lg I_{\text{corr}} = \frac{E^0}{RT} + A \quad (4)$$

据式(4), 通过  $\lg I_{\text{corr}} \sim \frac{1}{T}$  作图, 所得直线的斜率可求得腐蚀反应的活化能。如图 4 所示:

吸附反应的平衡常数  $K$  可由关系式  $K = \frac{\theta}{c^*(1-\theta)}$  计算, 反应的自由能则由  $G_{\text{ads}} = -RT \ln(55.5K)$  求得。据此, 可得出吸附反应的热力学参数, 如表 2 所示。

从表 2 中的热力学参数可知, 当缓蚀剂 MA 的浓度增大时, 活化能增大, 碳钢腐蚀反应的阻力增大, 缓蚀剂在碳钢表面的覆盖度增大, 这就是缓蚀剂浓度高腐蚀速率小的原因。再者, 各温度、各缓蚀剂浓度下吸附反应的自由能都为负值, 表明缓蚀剂 MA 在碳钢表面的吸附是一种自发行为, 且在高浓度低温下的吸附倾向较大。

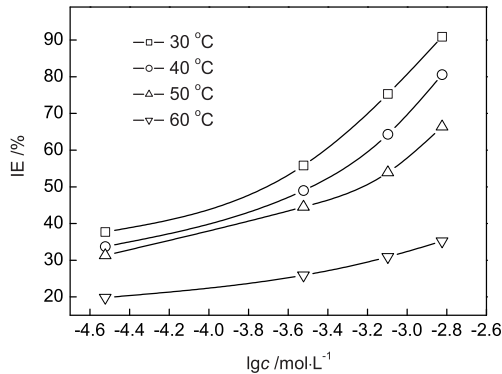


Fig.3 Relationship of IE~lgC at different temperatures

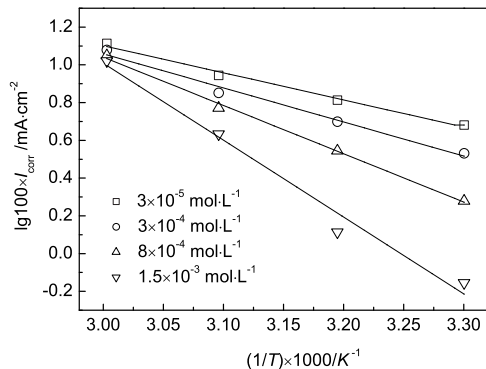


Fig.4 Arrhenius plots of  $\lg I_{\text{corr}}$  vs.  $1/T$  at different concentrations of the inhibitor

Table 2 Thermodynamic parameters of adsorption reactions at different temperatures and concentrations

Concentration /mol·L <sup>-1</sup>	$E$ /kJ·mol <sup>-1</sup>	$\Delta G$ /kJ·mol <sup>-1</sup>			
		30 °C	40 °C	50 °C	60 °C
0	9.10	-	-	-	-
$3 \times 10^{-5}$	11.97	-35.1	-35.8	-36.6	-36.1
$3 \times 10^{-4}$	15.02	-31.2	-31.5	-32.0	-30.7
$8 \times 10^{-4}$	21.27	-31.9	-32.0	-30.4	-28.7
$1.5 \times 10^{-3}$	33.87	-32.3	-32.3	-29.3	-27.4

以下关于吸附等温线的研究表明, 在该介质中缓蚀剂 MA 在碳钢表面的吸附规律满足 El-Awady 等提出的动力学模型<sup>[9,10]</sup>(式 5), 并符合 Flory - Huggins 吸附等温线(式 5); 式(6)重点考查钢表面的一个活性点吸附的缓蚀剂分子数, 式(6)重点考查一个缓蚀剂分子吸附时将取代多少个吸附水分子, 由此可以判断缓蚀剂分子吸附是否致密, 从而判断缓蚀剂是否有效。两方程表示如下

$$\lg\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) = \lg K' + y \lg C \quad (5)$$

$$\lg\left(\frac{\theta}{C}\right) = \lg x K' + x \lg(1-\theta) \quad (6)$$

这里  $\theta$  为覆盖度,  $C$  为缓蚀剂浓度,  $K$  为平衡常数,  $x$  为被缓蚀剂分子取代的水分子数目,  $y$  为碳钢表面一

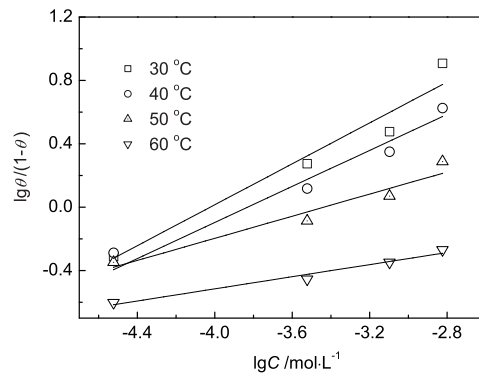


Fig.5 Curve fitting of the corrosion data for mild steel in CO<sub>2</sub> saturated 1% NaCl solution in the presence of MA according to El-Awady thermodynamic kinetic model at different temperatures

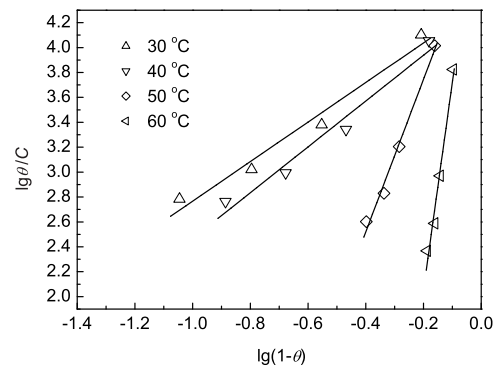


Fig.6 Curve fitting of the corrosion data for mild steel in CO<sub>2</sub> saturated 1% NaCl solution in the presence of MA according to Flory-Huggins at different temperatures

Table 3  $x$  and  $y$  values of equations of El-Awady Flory-Huggins through plotting fitting

Temperature/K	$x$	$1/y$
303	1.59	1.56
313	1.84	1.75
323	3.12	2.86
333	6.68	5.26

个活性点上吸附的缓蚀剂分子数,  $x=1/y$ 。  $y>1$  表示一个活性点上吸附多个缓蚀剂分子, 属多分子吸附, 反之为单分子吸附。

通过对  $\lg(\frac{\theta}{1-\theta}) \sim \lg C$  和  $\log(\frac{\theta}{C}) \sim \lg(1-\theta)$  作图 (如图 5、图 6 所示), 分别得出两组线性关系, 实验数据符合上述动力学模型和吸附等温线方程。

数据拟合得出的  $x$ 、 $y$  值如表 3 如示。所得  $y$  值小于 1, 表明随着温度的升高, 活性点的数目在增加, 低温 (30 °C ~40 °C) 下的吸附过程可理解为一个缓蚀剂分子吸附在两个活性点上, 而高温 (50 °C ~60 °C) 下的吸附过程则可理解为一个缓蚀剂分子吸附在多个活性点上, 因而腐蚀抑制效率较低, 这与图 2 中缓蚀率与温度的关系结论一致。且缓蚀剂均符合式 (5) 与式 (6), 这也从两个方面都证明了一个缓蚀剂分子占据两个或多个活性点的事实, 从而解释了高温下缓蚀效果变差的原因。

## 4 结论

(1) 缓蚀剂 MA 在饱和 CO<sub>2</sub> 的 1% NaCl 水溶液中是一种混合控制型缓蚀剂。

(2) 缓蚀剂 MA 对碳钢腐蚀的抑制是因为其吸附在钢表面并占据了碳钢表面的活性点。

(3) 在相同温度下, 缓蚀效率随缓蚀剂浓度的增大而增加; 而在相同缓蚀剂浓度条件下, 缓蚀效率随温度的升高而降低。

(4) 缓蚀剂 MA 在碳钢表面的吸附满足 El-Awady 等动力学模型, 并与 Flory-Huggins 吸附等温线相吻合。缓蚀剂是以一个分子占据两个或多个活性点的情况进行吸附的。

## 参考文献

[1] Yang H Y, Chen J J, Cao C N. Study on corrosion and in-

hibition mechanism in H<sub>2</sub>S aqueous solutions. VII. Effect of imidazoline derivatives on the corrosion process of mild steel electrodes in H<sub>2</sub>S solutions [J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 2002. 22(6). 321-325

(杨怀玉, 陈家坚, 曹楚南等. H<sub>2</sub>S 水溶液中的腐蚀与缓蚀作用机理的研究 VII. H<sub>2</sub>S 溶液中咪唑啉衍生物对碳钢腐蚀电极过程的影响 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2002. 22(6). 321-325)

[2] Ai J Z, Mei P, Guo X P. Study on inhibition limitation of galvanic corrosion by inhibitor in aqueous NaCl solution [J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 2008, 28(2): 90-94

(艾俊哲, 梅平, 郭兴蓬等. NaCl 水溶液中缓蚀剂控制电偶腐蚀的研究 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2008, 28(2): 90-94)

[3] Ai J Z, Guo X P. AFM and FTIR studies of organic cation adsorption on carbon steel coupled with stainless steel [J]. Surf. Int. Anal., 2006; 38: 1218-1222

[4] Chetouani A, Hammouti B, Benhadda T. et al. Inhibitive action of bipyrazolic type organic compounds towards corrosion of pure iron in acidic media [J]. Appl. Surf. Sci., 2005, 249: 375-385

[5] Khamis E. The effect of temperature on the acidic dissolution of steel in presence of inhibitors [J]. Corrosion, 1990, 46: 476-450

[6] Drazic D M, Vracar L, Drazic V J. The kinetics of inhibitor adsorption on iron [J]. Electrochim. Acta, 1994; 39:

[7] Bouklah M, Attayibat A, Hammouti B, et al. Benkaddour, Pyridine-pyrazole compound as inhibitor for steel in 1 M HCl [J]. App. Surf. Sci., 2005, 240: 341-347

[8] Qiu L G, Xie A J, Shen Y H. The adsorption and corrosion inhibition of some cationic gemini surfactants on carbon steel surface in hydrochloric acid [J]. Corros. Sci., 2005, 47: 273-279

[9] El-Awady A, Abd El-Nabey A, Aziz S, et al. Structural effects and mechanism of the inhibition of acid corrosion of steel by some dithiocarbamate derivatives [J]. Int. J. Chem., 1990, 1: 169-706

[10] El-Awady A, Abd El-Nabey A, Aziz S. Kinetic-thermodynamic and adsorption isotherms analysis for the inhibition of the acid corrosion of steel by cyclic and open-chain amines [J]. J. Electrochem. Soc., 1992, 139(8): 2149-2154

# ADSORPTION BEHAVIOR OF IMIDAZOLINE INHIBITOR ON CARBON STEEL IN CO<sub>2</sub> SATURATED NaCl SOLUTION

AI Junzhe<sup>1</sup>, MEI Ping<sup>1</sup>, GUO Xingpeng<sup>2</sup>

1. College of Chemistry and Environmental Engineering, Yangtze University, Jingzhou 434023;

2. Department of Chemistry, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074

**Abstract:** Adsorption behavior of an imidazoline inhibitor (MA) on carbon steel in CO<sub>2</sub> saturated 1% NaCl solution is studied by potentiodynamic polarization curves. The thermodynamic parameters are calculated and the adsorption isotherm is also discussed. The results show that MA is of mixed adsorption and its inhibition efficiencies increased with the increasing of MA concentration and decreased with the increasing of temperature. The adsorption of MA meets the El-Awady thermodynamic kinetic model, and is in line with the Flory-Huggins isotherm.

**Key words:** carbon dioxide, imidazoline inhibitor, inhibition efficiency, adsorption