

咪唑啉衍生物在含 H_2S/CO_2 油气井环境中的缓蚀行为研究*

任呈强^{1,3} 刘道新¹ 白真权² 李铁虎³

(1. 西北工业大学腐蚀与防护研究室 2. 中国石油天然气集团公司石油管材研究所 3. 西北工业大学材料学院)

任呈强等. 咪唑啉衍生物在含 H_2S/CO_2 油气井环境中的缓蚀行为研究. 天然气工业, 2004; 24(8): 53~55

摘 要 采用电化学方法模拟某含 H_2S 和 CO_2 的高温高压气井腐蚀环境, 研究了咪唑啉衍生物对 N80 钢管的缓蚀机理和缓蚀行为。结果表明: 该咪唑啉衍生物能与介质中的硫化物共同与铁原子配位, 产生稳定的吸附膜, 属于阳极型缓蚀剂, 其缓蚀机理为“负催化效应”, 在较强的阳极极化条件下的脱附行为服从金属基底原子离子化溶解对缓蚀剂的冲击脱附模型, 对裸钢或已经发生了腐蚀的油管钢都能起到较好的防护作用, 能抑制 H_2S 导致的局部腐蚀。

主题词 硫化氢 二氧化碳 高温高压 咪唑啉衍生物 电化学

油气井腐蚀介质的特点使得吸附型缓蚀剂得到广泛应用, 这类缓蚀剂的主要缓蚀成分是有机物^[1], 如链状有机胺及其衍生物、咪唑啉及其盐、季铵盐类、松香衍生物、磺酸盐、亚胺乙酸衍生物及炔醇类等。普遍认为丙炔醇类、有机胺类、咪唑啉及其衍生物类、季铵盐类缓蚀效果较好。近年来, 油气田缓蚀剂的研究仍然十分活跃, 研究方法主要沿用传统的模拟油气田环境的腐蚀失重评价缓蚀剂的缓蚀效率或者利用离位电化学方法研究缓蚀行为。由于高温高压实时电化学测试的困难, 使得对在模拟油气田环境中缓蚀剂的电化学行为, 特别是有腐蚀产物膜后缓蚀剂的缓蚀行为的变化的研究工作相对匮乏。本文利用自行改进的电化学测试系统在高温高压釜中进行原位监测, 探讨了咪唑啉衍生物对 N80 油管钢在含 H_2S/CO_2 油气井腐蚀环境中的缓蚀作用机理和缓蚀行为, 为咪唑啉衍生物系列缓蚀剂的开发和应用提供依据。

一、实验方法

以实际油气井采出液为实验介质, 其化学成分为: $CaCl_2$ 50.5 g/L、 $MgCl_2$ 15.4 g/L、 $NaCl$ 20.5 g/L。配制溶液所用的化学药品均为分析纯化学试剂, 用蒸馏水配制而成。实验所用的材料取自于阿根廷生产的 N80 油管钢, 加工成厚 4.0 mm, 直径为

15.0 mm 的圆片试样, 试样镶嵌在电木粉中, 用导线与外界相连, 试样的工作面积为 1.8 cm^2 。实验中咪唑啉衍生物缓蚀剂的添加量为 300 mg/L, 实验温度为 100°C , CO_2 和 H_2S 的分压分别为 1.18 MPa 和 0.01 MPa。分别用 220、400、600、1000 号水砂纸逐级打磨试样表面, 然后用蒸馏水冲洗, 丙酮除油。将充分预除氧的实验介质注入高压釜中, 然后加入缓蚀剂, 安装好三电极体系, 密封, 除氧, 升温, 通入 H_2S 和 CO_2 。电化学测试采用三电极体系, 自行改进的 $Ag/AgCl$ 电极为高温高压参比电极, 辅助电极为大面积铂金电极, 工作电极是加工好的 N80 油管钢片, 电解池采用美国 Cortest 公司生产的高压釜。使用 EG & G 公司的 M237A 恒电位仪和 M5210 锁相放大器进行电化学测量。电化学交流阻抗测试由 M398 软件完成, 测试频率范围为 5 mHz ~ 100 kHz, 阻抗测量交流电激励信号是幅值为 $\pm 5 \text{ mV}$ 的正弦波; 动电位扫描极化曲线测试由 M352 软件完成, 扫描速率为 0.166 mV/s。

二、结果与讨论

(1) 缓蚀机理。图 1 是裸 N80 钢在加入 300 mg/L 咪唑啉衍生物的实验介质和没有加缓蚀剂的介质(空白液)中的动电位扫描极化曲线图。可以看出, 加入咪唑啉衍生物后 N80 钢的自腐蚀电位从空

* 本研究为石油管力学和环境行为重点实验室开放基金(ZYT-04)资助项目。

作者简介: 任呈强, 1977 年生, 西北工业大学博士生, 主要研究方向为材料的腐蚀与防护和复合材料设计。地址: (710072) 陕西省西北工业大学 398 信箱。电话: 13186165381。

白液中的 -659 mV 正移到 -593 mV ,腐蚀反应的阴、阳极过程都得到了较大程度的抑制,但阳极过程受到的抑制程度远大于阴极过程,自腐蚀电流密度下降近一个数量级。在加有缓蚀剂的介质中,电极的自腐蚀电位为 E'_{corr} ,在 E'_{corr} 下缓蚀剂对阳极反应的作用系数 f_a 和阴极反应的作用系数 f_c 。满足 $f_c \geq f_a$ ^[2],所以该咪唑啉衍生物是阳极型缓蚀剂,其缓蚀机理为“负催化效应”,即咪唑啉的缓蚀效应主要是通过吸附改变电极的阳极反应的活化能,从而减缓腐蚀反应的速度。

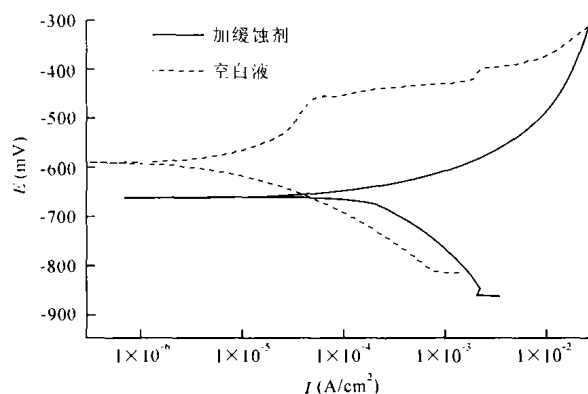


图1 N80钢在模拟气井工况介质中的极化曲线

(2) 吸附—脱附行为。该咪唑啉衍生物的五元环上含 C_{12} 到 C_{20} 的烃基侧链,五元环中含有两个N原子为中心的极性基团,有很强的供电子能力,容易分别与两个Fe原子的空d轨道形成配位键而产生吸附。由于Fe的配位数一般为6,而咪唑啉只能提供四配位体,不能满足形成高分子聚合膜的要求^[4],但是 HS^- 在铁表面具有较强的吸附能力^[5],它也参与配位,从而满足Fe的配位要求,形成稳定的聚合膜。当吸附稳定后,该五元环应该近似平行于金属表面。五元环和长支链能够在靠近金属表面的空间形成较大的立体结构位阻,阻止腐蚀介质与金属基材的直接接触,同时提高腐蚀反应的活化能,从而抑制腐蚀反应。从图1还可以看出,加有咪唑啉衍生物的溶液中,N80钢在阳极极化到过电位约为 127 mV (电极电位约为 -466 mV)时,阳极极化曲线出现非常明显的阳极脱附现象,而且到阳极极化过电位约为 180 mV (电极电位约为 -413 mV)时出现了二次脱附现象。分析认为可能是咪唑啉衍生物溶液中至少含有两种缓蚀成分或发生了二次化学反应,在该环境中发生多层吸附,两个脱附“平台”分别对应着两种吸附稳定性不同的物质的脱附。脱附区电位变化范围内电流密度增长很快,说明一旦发生脱

附,电极表面吸附的缓蚀剂将很快脱附完,失去保护作用。图2是将电极电位由自腐蚀电位阶跃至脱附区(电极电位为 -430 mV)时的 $I-t$ 曲线。一开始电流密度就从自腐蚀电位下很低的数值突跃至很高的数值,表明缓蚀剂发生了脱附,对电极的缓蚀作用降低;尔后出现的电流密度波动表明吸、脱附动态进行,使电极表面处于不稳定状态,当脱附结束后,电极表面达到稳定状态, $I-t$ 曲线出现平台。

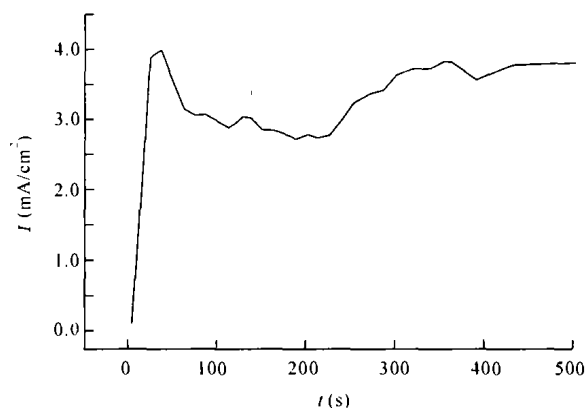


图2 电极电位阶跃至脱附区的电流—时间曲线

如图3所示,由于加入缓蚀剂后低频区出现的容抗弧,则法拉第阻抗表达式中的 $B' < 0$ ^[3],而

$$B' = \left(\frac{\partial I_a}{\partial \theta} - \frac{\partial |I_c|}{\partial \theta} \right) \frac{d\theta}{dE} \quad (1)$$

式中: I_a 、 I_c 分别为有缓蚀剂作用时的阳极电流密度和阴极电流密度; θ 为缓蚀剂的吸附覆盖率; E 为有缓蚀剂作用时的电极电位。当缓蚀剂为阳极型缓蚀剂时,满足如下条件:

$$\frac{\partial I_a}{\partial \theta} - \frac{\partial |I_c|}{\partial \theta} < 0 \quad (2)$$

所以有

$$\frac{d\theta}{dE} > 0 \quad (3)$$

因此,在本实验条件下,电位的增高没有促进吸附在电极表面的咪唑啉衍生物的脱附的趋势。咪唑啉衍生物的脱附行为应该服从金属基底原子离子化溶解对缓蚀剂的冲击脱附模型。

(3) 缓蚀行为。图3是裸N80钢(试样进入溶液2h)在加入 300 mg/L 咪唑啉衍生物的介质和空白液中的交流阻抗谱和相应的等效电路图。在空白液中交流阻抗谱由双容抗弧组成,即反映转移电阻 R_t 和电极界面电容 C_{dl} 的弛豫过程的高频容抗和反映硫化物吸附的吸附电阻 R_c 和吸附电容 C 构成的低频容抗。加入缓蚀剂后,按照电化学理论^[3],缓蚀剂的作用为“负催化效应”,当缓蚀效率较高时,阻抗谱

应该由反映转移电阻 R_t 和电极界面电容 C_{dl} 的弛豫过程的高频容抗和反映缓蚀粒子在电极表面的吸附—脱附过程引起的低频容抗或低频感抗组成。但是在研究中发现加入 300 mg/L 咪唑啉衍生物后的阻抗谱由三个容抗弧构成,当缓蚀剂在裸钢表面吸附覆盖度不大时,疏水基规则排列,而此时分子之间相互独立,分子之间容易出现孔隙,腐蚀介质进入孔

隙后,孔隙内溶液电阻 R_{po} 和界面电容 C_f 的弛豫过程在高频区形成第一个容抗弧。因此,阻抗谱出现的三个容抗弧从高频到低频依次表征孔隙溶液、法拉第放电、吸附粒子的吸附—脱附弛豫。加入咪唑啉衍生物缓蚀剂后,转移电阻 R_t 明显增大,表明该缓蚀剂能够迅速地排挤掉原来已经吸附在金属表面上的 H_2O 、 HS^- 等,起到较好的缓蚀效果。

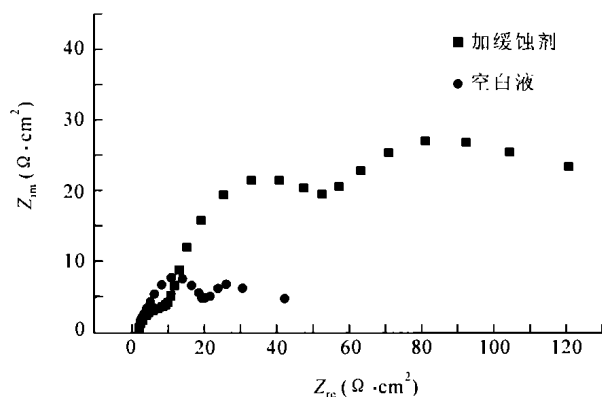
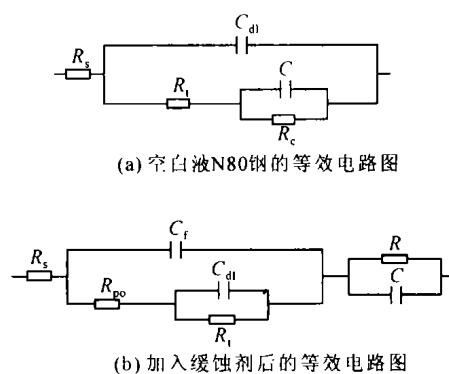


图 3 裸 N80 钢在模拟气田介质中的交流阻抗谱和等效电路图

从加入咪唑啉衍生物缓蚀剂后 N80 钢腐蚀不同时间测得的交流阻抗谱图分析可知,在腐蚀 2 h 时缓蚀剂的吸附膜存在孔隙,阻抗谱出现三个容抗弧。随着腐蚀时间的延长,吸附膜的覆盖度进一步增大,几乎覆盖了电极整个表面,膜间孔隙消失,在 12 h 时阻抗谱出现双容抗弧,分别代表法拉第放电、吸附粒子的吸附—脱附弛豫过程。当表面覆盖有腐蚀产物膜后,与裸露的金属相比,金属表面的配位中心发生了变化,腐蚀产物膜中的 Fe^{2+} 和溶液中的 Fe^{2+} 具有较小的配位数,能将缓蚀剂分子连接起来并与金属表面连接^[4],形成更加完整的保护膜,使电极的电化学过程出现表征均匀腐蚀的单容抗弧。说明在实际生产中,可以对已经发生了腐蚀的 N80 油管钢所处介质中加入缓蚀剂,来抑制其进一步腐蚀。研究表明,在没有加缓蚀剂的空白液中,N80 钢的腐蚀产物膜易破裂而产生局部腐蚀,并且出现由腐蚀产物膜阻碍物质传输造成的 Warburg 阻抗。加入咪唑啉衍生物后,N80 钢没有出现局部腐蚀特征,腐蚀过程受电化学活化控制,表明吸附膜与腐蚀产物膜的相互作用可能改变了膜层的结构和力学性能,从而改变了腐蚀的类型。同时转移电阻 R_t 逐渐增大,表明随着吸附膜的覆盖度增大,吸附膜与腐蚀产物膜的相互作用增强,基体受到的保护越来越强。



三、结 论

(1) 所研究的咪唑啉衍生物是阳极型缓蚀剂,其机理为“负催化效应”。在阳极极化下该咪唑啉衍生物在电极表面发生二次脱附。脱附行为应服从金属基底原子离子化溶解对缓蚀剂的冲击脱附模型。

(2) 当缓蚀剂吸附膜不完整时,会出现孔隙溶液引起的容阻弛豫,表现为附加的容抗弧。随着腐蚀产物膜的形成和铁离子向溶液的扩散,缓蚀剂的配位中心发生了变化,从而形成更加完整的保护膜,使电极的腐蚀速率进一步降低。

(3) 所研究的咪唑啉衍生物改变了腐蚀产物膜的性能,由此抑制 H_2S 环境中 N80 钢的局部腐蚀。

参 考 文 献

- 1 Al-sabbagh A M. Organic corrosion inhibitors for steel pipelines in oilfield. *Anti-corrosion methods and materials*, 1996; 43(1): 11
- 2 曹楚南. 腐蚀电化学. 北京: 化学工业出版社, 1994: 134
- 3 曹楚南等. 电化学阻抗谱导论. 北京: 科学出版社, 2002
- 4 高延敏等. 有机缓蚀剂分子在金属表面的化学吸附过程和分子设计分析. *中国腐蚀与防护学报*, 2000; 20(6)
- 5 闫丽静等. 含 H_2S 的硫酸溶液中 Cl^- 对铁阳极溶解的影响. *中国腐蚀与防护学报*, 1999; 19(8)

(收稿日期 2003-11-23 编辑 钟水清)