

# 醇醚基双咪唑啉缓蚀剂的性能及机理研究

李丛妮<sup>1,2</sup>, 李俊莉<sup>1,2</sup>, 李霁阳<sup>1,2</sup>, 黄瑾<sup>1,2</sup>, 张颖<sup>1,2</sup>

(1.陕西省石油化工研究设计院, 西安 710054;  
2.陕西省石油精细化学品重点实验室, 西安 710054)

**摘要:**目的 模拟 CO<sub>2</sub> 强采工艺, 研究醇醚基双咪唑啉缓蚀剂 DIM-OE 的缓蚀性能及机理, 解决 CO<sub>2</sub> 对整个注采及地面集输系统的低碳钢设备的腐蚀问题。方法 采用傅里叶红外光谱仪对醇醚基双咪唑啉进行了分子结构表征, 采用动态挂片法评价了 DIM-OE 在不同 CO<sub>2</sub> 分压、不同温度、不同质量浓度下对 N80 的缓蚀性能, 采用动电位极化曲线研究了 DIM-OE 的电化学机理, 采用扫描电镜和 EDS 分析了 N80 腐蚀后的表面形貌和元素含量。结果 随 CO<sub>2</sub> 分压的增加, N80 的腐蚀速率显著增大。N80 的腐蚀速率随腐蚀介质温度的升高先是增大, 后又明显下降。随着 DIM-OE 质量浓度的增加, 腐蚀速率逐渐减小, 缓蚀率逐渐增大, 最终均趋于稳定, 腐蚀速率最小为 0.063 mm/a, 缓蚀率均达到 90% 以上。DIM-OE 为抑制阳极为主的混合型缓蚀剂, 其分子在 N80 表面的吸附为单分子层吸附, 是物理吸附和化学吸附的共同作用。未加 DIM-OE 的 N80 表面腐蚀产物中的 C、O 元素质量分数较高, Fe 元素的质量分数较低, 腐蚀严重; 加有 200 mg/L DIM-OE 的 N80 表面腐蚀产物中的 C、O 元素质量分数较低, Fe 元素的质量分数较高, 腐蚀较轻。结论 在 CO<sub>2</sub> 强采工艺条件下, DIM-OE 缓蚀剂分子在 N80 表面可形成稳定的吸附层, 有效地抑制 CO<sub>2</sub> 对 N80 钢片的腐蚀, 具有较好的缓蚀作用。

**关键词:** 缓蚀剂; 醇醚羧酸; 双咪唑啉; 极化曲线; 缓蚀性能; 等温吸附

中图分类号: TG174.42 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2020)08-0302-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.08.035

## Properties and Mechanism of Alcohol-ether-based Dimidazoline Corrosion Inhibitor

LI Cong-ni<sup>1,2</sup>, LI Jun-li<sup>1,2</sup>, LI Ji-yang<sup>1,2</sup>, HUANG Jin<sup>1,2</sup>, ZHANG Ying<sup>1,2</sup>

(1. Shaanxi Research Design Institute of Petroleum and Chemical Industry, Xi'an 710054, China;  
2. Shaanxi Provincial Key Laboratory of Petroleum Fine Chemicals, Xi'an 710054, China)

**ABSTRACT:** The work aims to solve the corrosion problem of low carbon steel equipment due to CO<sub>2</sub> in the whole injection-production and surface gathering and transportation system by simulating CO<sub>2</sub> intensive extraction process and studying the corrosion inhibition performance and mechanism of alcohol-ether-based dimidazoline DIM-OE. The molecular structure of

收稿日期: 2019-10-28; 修订日期: 2020-01-20

Received: 2019-10-28; Revised: 2020-01-20

基金项目: 陕西省重点研发计划项目 (2017GY-171); 陕西延长石油(集团)有限责任公司基础研究项目 (ycsy2017JCYJ-A-07)

Fund: Supported by the Key Research and Development (R & D) Projects of Shaanxi Province (2017GY-171); Basic Research Project of Shaanxi Yanchang Petroleum (Group) Co., Ltd (ycsy2017JCYJ-A-07)

作者简介: 李丛妮 (1986—), 女, 硕士, 工程师, 主要从事精细化学品与油田化学品的研究。邮箱: 374930257@qq.com

Biography: LI Cong-ni (1986—), Female, Master, Engineer, Research focus: fine chemicals and oil field chemicals research. E-mail: 374930257@qq.com

引文格式: 李丛妮, 李俊莉, 李霁阳, 等. 醇醚基双咪唑啉缓蚀剂的性能及机理研究[J]. 表面技术, 2020, 49(8): 302-308.

LI Cong-ni, LI Jun-li, LI Ji-yang, et al. Properties and mechanism of alcohol-ether-based dimidazoline corrosion inhibitor[J]. Surface technology, 2020, 49(8): 302-308.

alcohol-ether-based dimidazoline was characterized by Fourier infrared (FTIR) spectroscopy. The corrosion inhibition performance of DIM-OE to N80 at different CO<sub>2</sub> partial pressure, different temperature and different mass concentration was evaluated by dynamic hanging method. The electrochemical mechanism of DIM-OE was studied by potentiodynamic polarization curves. The surface morphology and element content of N80 after corrosion were analyzed by scanning electron microscope (SEM) and Energy Dispersive Spectrometer (EDS). The corrosion rate of N80 increased significantly with the increase of CO<sub>2</sub> partial pressure, but increased firstly and then decreased obviously with the increase of corrosion medium temperature. As the concentration of DIM-OE increased, the corrosion rate decreased gradually, the corrosion inhibition rate increased gradually, and finally tended to be stable. The minimum corrosion rate was 0.063 mm/a, and the corrosion inhibition rate was all above 90%. DIM-OE was a mixed corrosion inhibitor mainly inhibiting anode, and the adsorption of its molecules on N80 surface was monolayer adsorption, which was the interaction of physical adsorption and chemical adsorption. The weight percentage of C and O elements in N80 surface corrosion products without DIM-OE was high, and the weight percentage of Fe elements was low, so the corrosion was serious. The weight percentage of C and O in N80 surface corrosion product with 200 mg/L DIM-OE was lower, the weight percentage of Fe was higher, and the corrosion was lighter. Under the condition of CO<sub>2</sub> intensive extraction, the DIM-OE corrosion inhibitor can form a stable adsorption layer on the surface of N80 and effectively inhibit the corrosion of N80 steel sheet by CO<sub>2</sub> and have good corrosion inhibition effect.

**KEY WORDS:** corrosive inhibitor; alcohol ether carboxylic acid; dimidazoline; polarization curve; corrosion inhibitor; isothermal adsorption

将捕集与埋存的 CO<sub>2</sub> 用于驱油可大幅提高采收率, 满足环保和油藏高效开发的双重要求<sup>[1-2]</sup>。随着 CO<sub>2</sub> 强采工艺的应用, 采用有机缓蚀剂来抑制 CO<sub>2</sub> 对整个注采及地面集输系统的低碳钢设备的腐蚀, 是一种既经济又便捷的方法<sup>[3-6]</sup>。咪唑啉及其衍生物属于环境友好型缓蚀剂, 通过复配或改性处理研制新型的环境友好型缓蚀剂是今后缓蚀剂研究方向的重点<sup>[7-8]</sup>。尹志福等<sup>[9]</sup>利用高压反应釜研究了咪唑啉及改性后的缓蚀剂在驱油产出水中对 J55 钢的缓蚀性能, 结果表明, 当 CO<sub>2</sub> 分压为 5 MPa、温度为 44 °C、流速为 0.3 m/s 时, 咪唑啉及其改性咪唑啉缓蚀剂对 J55 钢的缓蚀效率随其浓度的增大而提高, 改性咪唑啉的缓蚀效果更佳, 当两者浓度达到 150 mg/L 时, 腐蚀速率接近石油标准 (0.076 mm/a) 的要求。王霞等<sup>[10]</sup>以苯甲酸、二乙烯三胺和氯乙酸钠为原料, 合成了一种咪唑啉季铵盐缓蚀剂, 研究了其在含饱和 CO<sub>2</sub> 模拟油田水中对 N80 钢的缓蚀性能及吸附行为, 结果表明: 在模拟油田水中, 咪唑啉季铵盐浓度、温度、时间对 N80 钢缓蚀性能的影响显著, 在其质量浓度达到 0.3 g/L 时, 缓蚀率达到 70% 以上, 可在金属表面形成牢固的单分子吸附膜, 属于混合型缓蚀剂。

脂肪醇醚羧酸是一类集温和性、多功能性和优良的生物降解性于一身的表面活性剂产品, 其结构中嵌入的 EO 链使其兼备阴离子和非离子表面活性剂的特点, 无毒, 环境友好, 发展前景相当广阔<sup>[11]</sup>。目前对醇醚羧酸盐的研究仅限于表面活性剂领域, 而将其与三乙烯四胺作为原料合成双咪唑啉, 来解决油井系统 CO<sub>2</sub> 腐蚀的报道很少。本文以自研的醇醚基双咪唑啉

为研究对象, 采用动态挂片法、极化曲线等方法, 研究了其在 CO<sub>2</sub> 腐蚀体系中对 N80 钢的缓蚀行为。

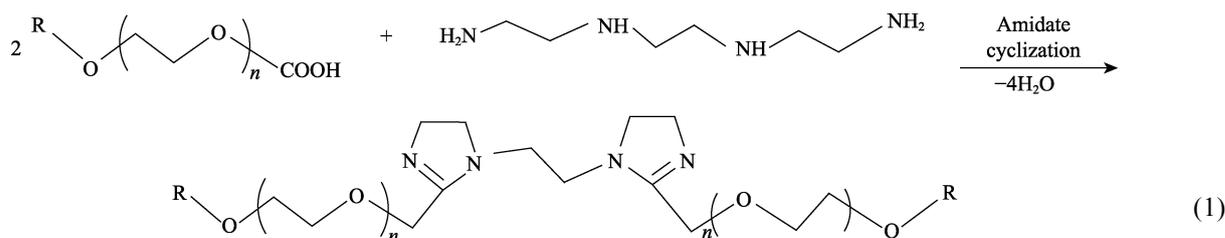
## 1 实验

### 1.1 试剂与仪器

C12-18 醇醚羧酸、三乙烯四胺、氯乙酸钠、醇、平平加等均为工业品。TFCZ 5-22.5/250 高温高压腐蚀测定仪, 大连科贸; VERTEX70 型傅里叶变换红外光谱仪, 德国; Reference-3000 电化学工作站, 美国 Gamry 公司; VEGA II XMUINCA 扫描式电子显微镜, 捷克 Tescan 公司; Energy 350 X 能谱仪, 英国牛津公司; FA2104B 电子分析天平, 上海精密仪器仪表有限公司; DK-98-II 型电热恒温水浴锅, 天津泰斯特仪器有限公司。

### 1.2 醇醚基双咪唑啉缓蚀剂的制备

将醇醚羧酸、三乙烯四胺和硼酸以物质的量比 2 : (1.05~1.15) : (0.03~0.06) 加入到四口烧瓶中, 装好搅拌器、冷凝管、温度计、分水器后开始加热, 在 140~200 °C 下回流反应 4~6 h, 待分出的水体积达到理论产水值 85% 以上时结束反应, 得到棕色的黏稠状的醇醚基双咪唑啉, 其具体的反应式见式(1)。其中, R 为天然或合成的 C<sub>10</sub>—C<sub>18</sub> 直链或异构的脂肪醇或烯醇, *n* 是 10~20 的整数。在三口烧瓶中分别加入定量的醇醚基双咪唑啉和氯乙酸钠, 在 60~80 °C 下反应 2~3 h 后, 加入计量的异丙醇、1227 和表面活性剂, 混合均匀即得醇醚基双咪唑啉缓蚀剂 (以下简称 DIM-OE)。



### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 介质组成

腐蚀介质参照注 CO<sub>2</sub> 区块的油井采出水实测离子质量浓度配制而成,其成分为:NaCl 2749.35 mg/L, CaCl<sub>2</sub> 28 233.30 mg/L, MgCl<sub>2</sub> 3713.23 mg/L, NaHCO<sub>3</sub> 293.31 mg/L, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 195.25 mg/L。

#### 1.3.2 动态挂片实验

在高温高压腐蚀测定仪的釜体内挂入 N80 (50 mm×10 mm×3 mm) 试片,加入 3 L 腐蚀介质,然后盖紧釜盖,通入 N<sub>2</sub> 除氧后,再通入预定分压的 CO<sub>2</sub> (实验中,CO<sub>2</sub> 分压分别取 1、3、5、7、9 MPa),在一定转速和温度下,放置 72 h 时取出试片,经酸洗液和无水乙醇处理后,冷风吹干并称重。同时,做加入一定质量浓度缓蚀剂的实验,每组至少三次平行实验,测定结果以腐蚀速率或缓蚀率表示,其计算公式参照 SY/T 5273—2014 中的 4.7.7。

#### 1.3.3 动电位极化曲线测试

实验采用 Reference-3000 电化学工作站进行电化学测定,具体参数为:自制腐蚀介质,常温, N80 试片为工作电极,碳棒为辅助电极,饱和甘汞电极为参比电极,电位扫描范围为 -0.5~0.5 V (相对于开路电位),电极表面积为 5 cm<sup>2</sup>,扫描速率为 0.5 mV/s。通过式(2)计算缓蚀率。通过式(3)换算均匀腐蚀速率。

$$\eta = \frac{I_{\text{corr}}^0 - I_{\text{corr}}}{I_{\text{corr}}^0} \times 100\% \quad (2)$$

$$1 \text{ mpy} = 0.0254 \text{ mm/a} \quad (3)$$

### 1.4 合成产物表征

采用柱层析法对合成的醇醚基双咪唑啉进行提纯,使用傅里叶红外光谱仪进行分子结构表征。

### 1.5 SEM 表面形貌测试

将 1.3.2 节中放置 72 h 后的试片取出,用蒸馏水清洗,冷风吹干后使用扫描电镜观察测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 分子结构表征

醇醚基双咪唑啉的光谱分析谱图见图 1。由图 1 可知,1609 cm<sup>-1</sup> 处为 -C=N 伸缩振动峰,1129 cm<sup>-1</sup> 处为 -C-N 伸缩振动峰,说明存在咪唑啉环;

1459 cm<sup>-1</sup> 处为甲基拉伸振动峰,2922 cm<sup>-1</sup> 和 2852 cm<sup>-1</sup> 两个特征峰为亚甲基的拉伸振动峰,说明存在 CH<sub>3</sub> 和 CH<sub>2</sub>; 1079 cm<sup>-1</sup> 处为 C—O—C 伸缩振动峰,说明存在脂肪醚键;在 1700 cm<sup>-1</sup> 处没有出现强的特征吸收峰,说明 -C=O 已经完全反应。综合以上分析,可认为合成产物即为醇醚基双咪唑啉。

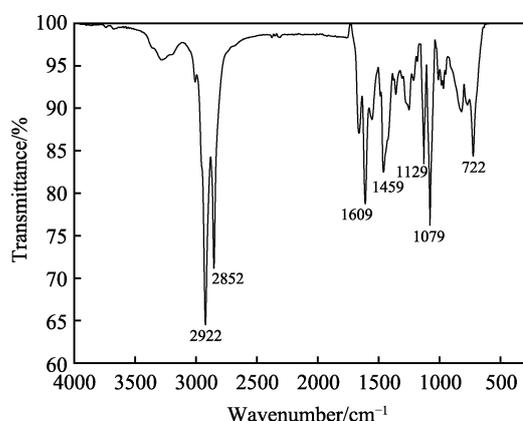


图 1 醇醚基双咪唑啉的红外光谱  
Fig.1 FTIR spectrum of alcohol-ether-based dimidazoline

### 2.2 DIM-OE 缓蚀性能评价

#### 2.2.1 不同 CO<sub>2</sub> 分压对 DIM-OE 缓蚀性能的影响

CO<sub>2</sub> 分压直接影响 CO<sub>2</sub> 在腐蚀介质中的溶解度和酸度,对腐蚀速率的影响起着决定性作用。在 50 ℃、流速为 100 r/min、DIM-OE 质量浓度为 100 mg/L 的条件下,测定 CO<sub>2</sub> 分压分别为 1、3、5、7、9 MPa 时腐蚀介质的腐蚀速率,其结果见图 2。

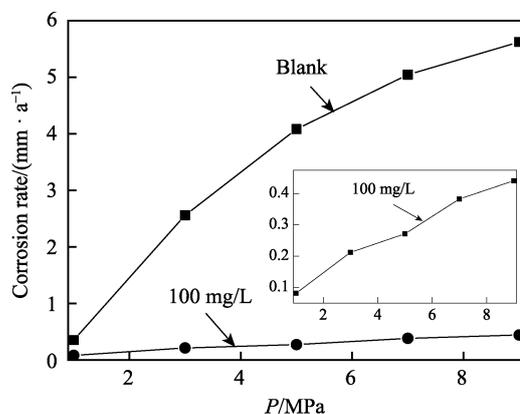


图 2 不同 CO<sub>2</sub> 分压与腐蚀速率的关系  
Fig.2 Relationship between different CO<sub>2</sub> partial pressure and corrosion rate

由图 2 可知, N80 的腐蚀速率随 CO<sub>2</sub> 分压的增加而显著增大。在 CO<sub>2</sub> 分压小于 5 MPa 时, 腐蚀速率增加较快, CO<sub>2</sub> 分压大于 5 MPa 时, 腐蚀速率增加减缓。这可能是由于在常温、常压下, 二氧化碳饱和溶液的 pH 为 5.6, 呈弱酸性; 随着 CO<sub>2</sub> 分压的增大, CO<sub>2</sub> 在腐蚀介质中的溶解度成倍增大<sup>[12]</sup>, 因此腐蚀介质中的 H<sup>+</sup> 浓度增加较快, 腐蚀加剧; 当 CO<sub>2</sub> 分压增加较高时, 水中 CO<sub>2</sub> 浓度较高, 同时电离出的 H<sup>+</sup> 和 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 也高, 由电离平衡方程可知, 溶液中的 H<sup>+</sup> 浓度增加减缓, 腐蚀速率变化也相对减小<sup>[13-14]</sup>。加入 100 mg/L 的 DIM-OE 后, N80 的腐蚀速率较空白溶液明显降低, 说明 DIM-OE 对 N80 的腐蚀具有很好的抑制效果。

### 2.2.2 不同温度对 DIM-OE 缓蚀性能的影响

在流速为 100 r/min、CO<sub>2</sub> 分压为 5 MPa、DIM-OE 的质量浓度为 100 mg/L 的条件下, 测定不同温度下腐蚀介质的腐蚀速率, 其结果见图 3。

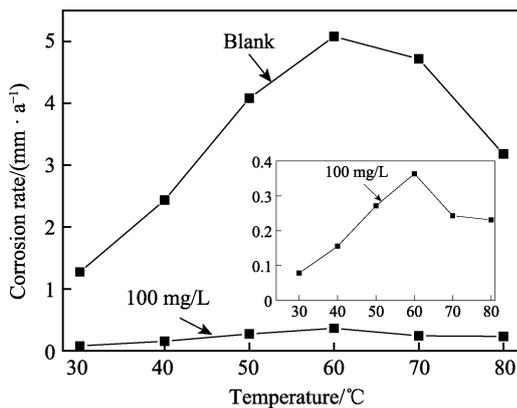


图 3 不同温度与腐蚀速率的关系

Fig.3 Relationship between different temperature and corrosion rate

由图 3 可知, 当介质温度在 30~60 °C 时, N80 的腐蚀速率随介质温度的升高而增大, 当介质温度在 60~80 °C 时, N80 的腐蚀速率随介质温度的升高而明显下降。由阿累尼乌斯公式  $k = A \exp(-\frac{Ea}{RT})$  可知, 因指前因子  $A$  和活化能  $Ea$  与温度无关, 故反应温度  $T$  升高, 反应速率  $k$  增加。但当介质温度超过 60 °C 时, 腐蚀速率反而下降, 这可能是由于低温条件下, 形成的腐蚀产物膜非常疏松, 在介质流动状态下容易脱落, N80 表面处于活化状态; 此外, 当温度高于 60 °C 时, 腐蚀产物的致密程度逐渐增大, 对 N80 的保护作用增强, 腐蚀速率逐渐降低<sup>[15-16]</sup>。图 4 为 50 °C 时空白溶液中 N80 腐蚀后的扫描电镜图, 发现 N80 表面为疏松状的腐蚀产物。加入 100 mg/L DIM-OE 后, N80 的腐蚀速率远低于空白溶液中 N80 的腐蚀速率, 说明在不同温度下, DIM-OE 对 N80 的腐蚀均具有良好的抑制效果。

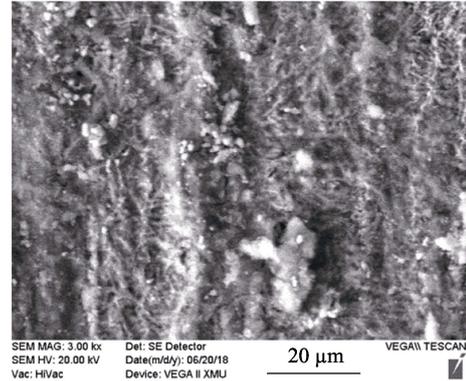


图 4 N80 在 50 °C 时的 SEM 形貌  
Fig.4 SEM morphology of N80 at 50 °C

### 2.2.3 不同 DIM-OE 质量浓度的缓蚀性能

在温度为 50 °C、流速为 100 r/min、CO<sub>2</sub> 分压为 5 MPa 的条件下, 测定 DIM-OE 在不同质量浓度下对 N80 的缓蚀性能, 其结果见图 5。由图 5 可知, 随着 DIM-OE 质量浓度的增加, 腐蚀速率逐渐减小, 缓蚀率逐渐增大。当 DIM-OE 质量浓度为 50~200 mg/L 时, 腐蚀速率减小和缓蚀率升高的幅度均显著; 当 DIM-OE 质量浓度超过 200 mg/L 后, 腐蚀速率减小和缓蚀率升高的幅度均趋于稳定。DIM-OE 质量浓度在 50~300 mg/L 范围内, N80 的腐蚀速率最小为 0.063 mm/a, 缓蚀率均达到 90% 以上, 说明缓蚀剂 DIM-OE 对 N80 具有较好的缓蚀作用。

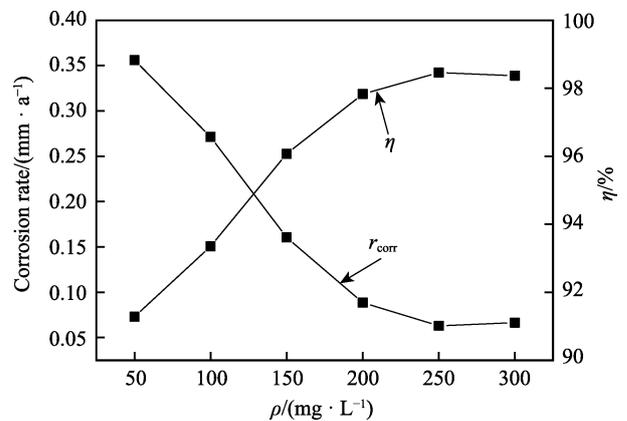


图 5 不同质量浓度 DIM-OE 的缓蚀性能  
Fig.5 Corrosion inhibition performance of DIM-OE with different mass concentrations

以图 5 中的缓蚀率表示 DIM-OE 的 N80 表面的覆盖度  $\theta$ , DIM-OE 的质量浓度表示缓蚀剂的浓度  $c$ , 使用 Langmuir 吸附等温模型对  $c/\theta$  与  $c$  进行线性拟合, 拟合图形见图 6。由图 6 可知,  $c/\theta$  与  $c$  具有良好的线性关系, 拟合方程为  $c/\theta = 0.9941c + 3.476 \times 10^{-4}$ ,  $R^2 = 0.998$ , 说明 DIM-OE 在 N80 表面的吸附符合 Langmuir 等温吸附模型, 属单分子层吸附<sup>[17]</sup>。由 Gibbs 吸附自由能  $\Delta G_{ads}^\ominus$  与  $k_{ads}$  的关系式  $\Delta G_{ads}^\ominus = -RT \ln 55.5 \times k_{ads}$  可得  $\Delta G_{ads}^\ominus = -32.17 \text{ kJ/mol}$ , 说明在等

温等压条件下, DIM-OE 分子在 N80 表面的吸附过程是一种自发行为, 为物理吸附和化学吸附的共同作用。

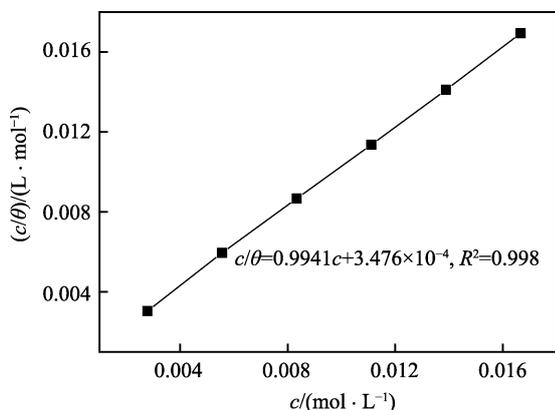


图6 DIM-OE 在 N80 表面的 Langmuir 吸附等温模型  
Fig.6 Langmuir adsorption isotherm model on N80 surface of DIM-OE

### 2.3 DIM-OE 的动电位极化曲线

采用 Reference-3000 电化学工作站分别测定 DIM-OE 在 0、50、100、150、200 mg/L 时的动电位极化曲线, 并进行 Tafel 拟合, 动电位极化曲线和拟合后的电化学参数分别见图 7 和表 1。

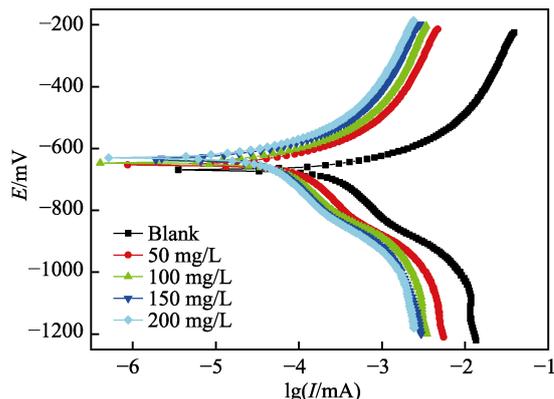


图7 不同质量浓度下 DIM-OE 的极化曲线  
Fig.7 Polarization curves of DIM-OE with different mass concentrations

由图 7 可知, DIM-OE 的加入, 没有引起阳极和阴极的 Tafel 曲线形状的明显变化, 各质量浓度下的极化曲线基本上与空白介质中的 Tafel 曲线平行; 与空白介质相比, 加入 DIM-OE 后, 阳极和阴极的极化曲线均向低电流方向移动, 说明阳极和阴极反应过程均受到抑制, 且 DIM-OE 质量浓度越大, 阳极的极化曲线向低电流方向移动更明显, 表明 DIM-OE 质量浓度越高, 对阳极的抑制作用越大, 由此可初步判断 DIM-OE 是以抑制阳极反应为主的混合型缓蚀剂。

表 1 极化曲线拟合结果  
Tab.1 Fitting results of polarization curve

| $\rho/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$ | $B_a/\text{mV}$ | $B_c/\text{mV}$ | $E_{\text{corr}}/\text{mV}$ | $J_{\text{corr}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$ | $r_{\text{corr}}/(\text{mm}\cdot\text{a}^{-1})$ | $\eta/\%$ |
|--------------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------------------|--|---|-----------|
| Blank                                | 96.2            | 412.9           | -669                        | 379.0  | 0.8804  |           |
| 50                                   | 87.6            | 379.0           | -654                        | 43.3   | 0.1006  | 88.57     |
| 100                                  | 83.5            | 345.6           | -647                        | 28.9   | 0.0671  | 92.38     |
| 150                                  | 79.3            | 300.2           | -635                        | 25.7   | 0.0598  | 93.21     |
| 200                                  | 82.5            | 378.2           | -631                        | 19.8   | 0.0460  | 94.77     |

由表 1 可知, 随着 DIM-OE 质量浓度的增加, 体系的  $J_{\text{corr}}$  急剧下降, 腐蚀速率明显减小, 缓蚀效率逐渐升高; 当 DIM-OE 的质量浓度为 100 mg/L 时, 腐蚀速率为 0.0671 mm/a, 缓蚀率也在 90% 以上, 显示出良好的缓蚀性能。与空白介质相比,  $B_a$  和  $B_c$  均随 DIM-OE 质量浓度的增加而减小, 但在相同电位下电流密度远小于空白介质的相应值, 腐蚀电位明显正移, 最大增幅为 38 mV, 但变化值小于 85 mV, 说明 DIM-OE 是抑制阳极为主的混合型缓蚀剂<sup>[18]</sup>, 这与图 7 对动电位极化曲线的分析得到的结论一致。

### 2.4 N80 的表面形貌

分别在未加和加有 200 mg/L DIM-OE 的腐蚀介质中进行实验, 将处理好的 N80 试片使用扫描电镜

进行表面形貌观察和元素含量分析, 结果分别见图 8、图 9 和表 2。

结合图 8、图 9 和表 2, 未加 DIM-OE 的 N80 表面附着大量的腐蚀产物, 基体表面有较长的裂纹, 腐蚀产物较疏松; N80 表面含 C、O、Na、Fe 等 8 种元素, C、O 元素的质量分数较高, Fe 元素的质量分数较低, 推测腐蚀产物可能为腐蚀介质的结晶或结垢产物和  $\text{FeCO}_3$  或  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的腐蚀产物, 腐蚀严重。加有 200 mg/L DIM-OE 的 N80 表面附着少量的垢样, 未见明显的点蚀、坑蚀等腐蚀现象, 可见均匀的机械打磨的痕迹; N80 表面含有 C、O、Fe 等 6 种元素, C、O 元素的质量分数较低, Fe 元素的质量分数较高, 腐蚀较轻。这说明 DIM-OE 缓蚀剂分子可形成稳定的吸附层, 能有效地抑制腐蚀介质对 N80 钢片的腐蚀。

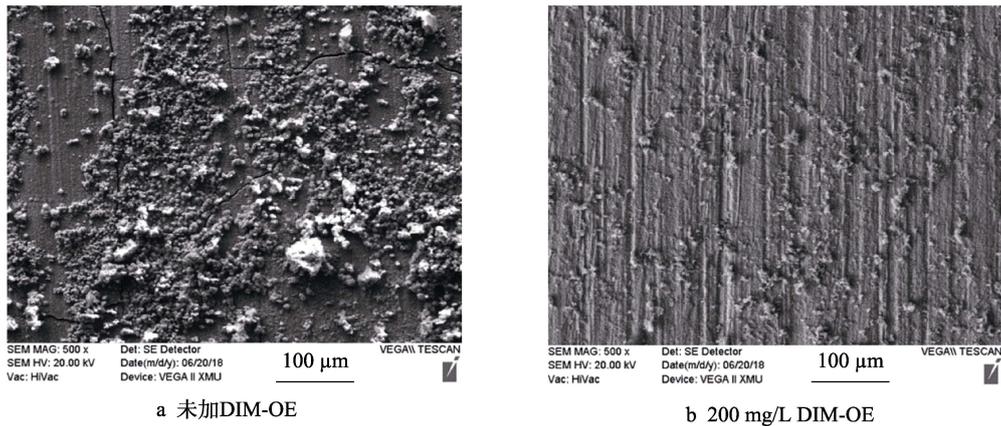


图 8 不同质量浓度 DIM-OE 的 SEM 形貌

Fig.8 SEM morphology of DI-MOE with different mass concentrations: (a) without DIM-OE; (b) with 200 mg/L DIM-OE

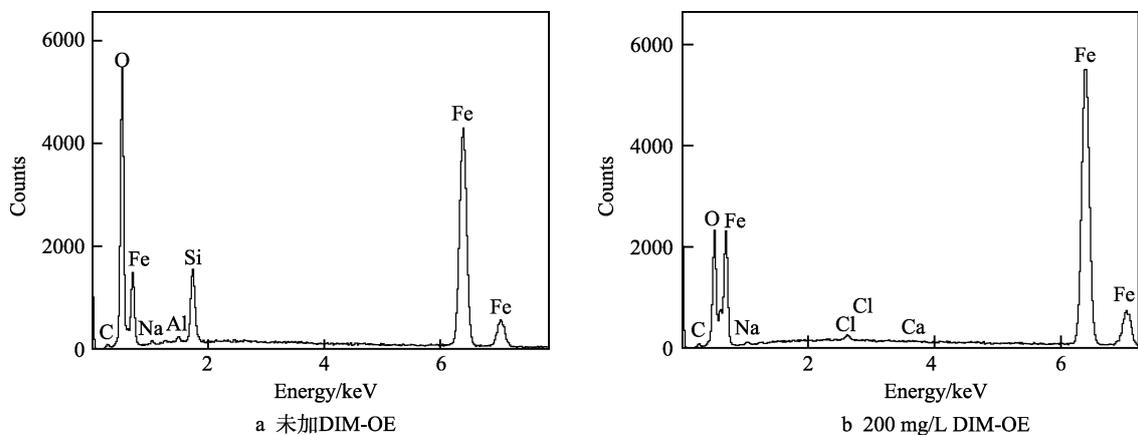


图 9 未加及添加 DIM-OE 实验后的 EDS 谱图

Fig.9 EDS spectra of DIM-OE with different mass concentrations: (a) without DIM-OE; (b) with 200 mg/L DIM-OE

表 2 元素含量分析结果  
Tab.2 Results of element content analysis

| Element | Weight percent/% |                 |
|---------|------------------|-----------------|
|         | Without DIM-OE   | 200 mg/L DIM-OE |
| C       | 5.21             | 3.30            |
| O       | 27.96            | 11.59           |
| Na      | 0.99             | 0.94            |
| S       | 0.03             | —               |
| Cl      | 0.05             | 0.62            |
| Al      | 0.57             | —               |
| Si      | 6.82             | —               |
| Ca      | —                | 0.04            |
| Fe      | 58.37            | 83.51           |

### 3 结论

1) 以醇醚基双咪唑啉为主剂复配得到醇醚基双咪唑啉缓蚀剂 DIM-OE。

2) 动态挂片实验结果表明, 随 CO<sub>2</sub> 分压的增加, N80 的腐蚀速率显著增大。N80 的腐蚀率先随介质温度的升高而增大, 后又随介质温度的升高而明显下降。随着 DIM-OE 质量浓度的增加, 腐蚀速率逐渐减

小, 缓蚀率逐渐增大。DIM-OE 质量浓度在 50~300 mg/L 范围内, N80 的腐蚀速率最小为 0.063 mm/a, 缓蚀率均达到 90% 以上, 说明 DIM-OE 对 N80 具有较好的缓蚀作用。

3) 动电位极化曲线研究表明, DIM-OE 是抑制阳极为主的混合型缓蚀剂。在等温等压条件下, DIM-OE 分子在 N80 表面的吸附过程为单分子层吸附, 是物理吸附和化学吸附的共同作用。

4) 未加 DIM-OE 时, N80 表面附着大量的腐蚀产物, 基体表面有较长的裂纹, 腐蚀产物中 C、O 元素的质量分数较高, Fe 元素的质量分数较低, 腐蚀较为严重。加有 200 mg/L DIM-OE 时, N80 表面附着少量的腐蚀产物, 可见均匀的机械打磨的痕迹, 腐蚀产物中 C、O 元素的质量分数较低, Fe 元素的质量分数较高, 腐蚀较轻。这说明 DIM-OE 缓蚀剂分子可形成稳定的吸附层, 能有效地抑制腐蚀介质对 N80 钢片的腐蚀。

### 参考文献:

[1] 王丽, 卜祥福, 伍锐东. CO<sub>2</sub> 混相驱提高原油采收率的

- 研究现状及发展前景[J]. 石油化工应用, 2010, 19(2/3): 4-7.
- WANG Li, BU Xiang-fu, WU Rui-dong. Research status and development prospects of CO<sub>2</sub> miscible flooding enhanced oil recovery[J]. Petrochemical industry application, 2010, 19(2/3): 4-7.
- [2] DOMINGUEZ OLIVO J M, YOUNG D, BROWNB N, et al. Effect of corrosion inhibitor alkyl tail length on the electrochemical process governing CO<sub>2</sub> corrosion of mild steel[J]. Corrosion journal, 2019, 75(2): 137-139.
- [3] 李俊莉, 张颖, 李霁阳, 等. 响应面法优化改性咪唑啉磺酸盐季铵化反应条件[J]. 工业水处理, 2019, 39(7): 61-65.
- LI Jun-li, ZHANG Ying, LI Ji-yang, et al. Optimization of the luaternary ammonium reaction conditions of modified imidazoline sulfonate by response surface method[J]. Industrial water treatment, 2019, 39(7): 61-65.
- [4] 任呈强, 周计明, 刘道新. 油田缓蚀剂研究现状与发展趋势[J]. 精细石油化工进展, 2002(10): 33-37.
- REN Cheng-qiang, ZHOU Ji-ming, LIU Dao-xin. Research state and development tendency of inhibitors used in oil field[J]. Advances in fine petrochemicals, 2002(10): 33-37.
- [5] 杜威. 抑制 CO<sub>2</sub> 腐蚀用咪唑啉类缓蚀剂及机理研究进展[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2016, 28(6): 584-588.
- DU Wei. Research progress on imidazolines corrosion inhibitors for CO<sub>2</sub> corrosion suppression and their mechanism[J]. Corrosion science and protection technology, 2016, 28(6): 584-588.
- [6] 张晨. CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S 腐蚀体系中缓蚀剂的缓蚀机理及协同效应研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2018.
- ZHANG Chen. Study of the corrosion inhibition mechanism and the synergistic corrosion inhibition effect of inhibitors in CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S system[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2018.
- [7] 李丛妮. 油田酸化缓蚀剂的研究进展[J]. 表面技术, 2016, 45(8): 80-86.
- LI Cong-ni. The research progress of oil acidizing corrosion inhibitor[J]. Surface technology, 2016, 45(8): 80-86.
- [8] 廉兵杰, 石泽民, 徐慧, 等. 唑类缓蚀剂在铜表面的吸附机理[J]. 表面技术, 2015, 44(12): 19-26.
- LIAN Bing-jie, SHI Ze-min, XU Hui, et al. Adsorption mechanism ofazole corrosion inhibitors on Cu surface[J]. Surface technology, 2015, 44(12): 19-26.
- [9] 尹志福, 杨志刚, 张永强, 等. CO<sub>2</sub> 驱油产出水对 J55 钢管腐蚀行为的影响及水质分析[J]. 材料保护, 2013, 46(10): 55-57.
- YIN Zhi-fu, YANG Zhi-gang, ZHANG Yong-qiang, et al. Effect of water produced from CO<sub>2</sub> flooding on corrosion behavior of J55 steel tubing and water quality analysis[J]. Materials protection, 2013, 46(10): 55-57.
- [10] 王霞, 吴红梅, 杜大委. 饱和 CO<sub>2</sub> 油田水中咪唑啉季铵盐在 N80 钢表面的吸附与其缓蚀性能关系[J]. 材料保护, 2017, 47(2): 35-38.
- WANG Xia, WU Hong-mei, DU Da-wei. Relationship between adsorption of imidazoline quaternary ammonium salt on N80 steel surface and its corrosion inhibition performance in saturated CO<sub>2</sub> oilfield water[J]. Materials protection, 2017, 47(2): 35-38.
- [11] 任静. Pt/C 类催化剂催化氧化制备醇醚羧酸[D]. 太原: 中国日用化学工业研究院, 2011.
- REN Jing. Preparation of alcohol ether carboxylate by Pt/C catalysed oxidation[D]. Taiyuan: China Research Institute of Daily Chemical Industry, 2011.
- [12] 刘光启, 马连湘, 刘杰, 等. 化学化工物性数据手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- LIU Guang-qi, MA Lian-xiang, LIU Jie, et al. Chemical properties data manual[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002.
- [13] 朱世东, 白真权, 尹成先, 等. CO<sub>2</sub> 分压对 P110 钢腐蚀行为的影响[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2008, 25(5): 12-15.
- ZHU Shi-dong, BAI Zhen-quan, YIN Cheng-xian, et al. Impact of CO<sub>2</sub> partial pressure on corrosion behavior of P110 steel[J]. Corrosion & protection in petrochemical industry, 2008, 25(5): 12-15.
- [14] 王选奎. 户部寨气田腐蚀机理及防护措施研究[D]. 北京: 中国地质大学, 2007: 12.
- WANG Xuan-kui. Research on corrosion mechanism and protection measures of the Hubuzhai gas field[D]. Beijing: China University of Geosciences, 2007: 12.
- [15] 龙凤乐, 郑文军, 陈长凤, 等. 温度、CO<sub>2</sub> 分压、流速、pH 值对 X65 管线钢 CO<sub>2</sub> 均匀腐蚀速率的影响规律[J]. 腐蚀与防护, 2005, 26(7): 290-293, 286.
- LONG Feng-le, ZHENG Wen-jun, CHEN Chang-feng, et al. Influence of temperature, CO<sub>2</sub> partial pressure, flow rate and pH value on uniform corrosion rate of X65 pipeline steel[J]. Corrosion & protection, 2005, 26(7): 290-293, 286.
- [16] 陆原. 碳钢在二氧化碳溶液中的腐蚀规律及防护措施研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2004.
- LU Yuan. Corrosion behaviors and countermeasure of mild steel in CO<sub>2</sub>-saturated solution[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2004.
- [17] 张太亮, 曹舒然, 戴姗姗, 等. 1-十四烷基-4-羟甲基-1, 2, 3-三唑盐酸缓蚀剂的性能及机理研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2014, 26(4): 229-333.
- ZHANG Tai-liang, CAO Shu-ran, DAI Shan-shan, et al. Corrosion inhibition performance and mechanism of (1-tetradecyl-1H-[1, 2, 3]triazol-4-yl)-methanol[J]. Corrosion science and protection technology, 2014, 26(4): 229-333.
- [18] 李伟华. 新型缓蚀剂合成与评价[M]. 北京: 科学出版社, 2015.
- LI Wei-hua. Synthesis and evaluation of new corrosion inhibitors[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2015.