

专题——缓蚀剂及应用技术

# 油气工业缓蚀剂评价与腐蚀监测技术进展

张德平<sup>1,2</sup>, 孙苗苗<sup>3</sup>, 曹祥康<sup>4</sup>, 董泽华<sup>4</sup>

(1.东北石油大学 石油工程学院, 黑龙江 大庆 163318; 2.国家能源 CO<sub>2</sub>驱油与埋存技术研发(实验)中心, 吉林 松原 138000; 3.烟台南山学院, 山东 烟台 265713; 4.华中科技大学 化学与化工学院 材料化学与服役失效湖北省重点实验室, 武汉 430074)

**摘 要:** 油气开采行业由于井下管柱以及地面集输管线受高矿化度产液、CO<sub>2</sub> 或 H<sub>2</sub>S 等的影响而遭受严重腐蚀, 导致停工停产, 甚至出现重大环境事故和经济损失。缓蚀剂是油气开采行业使用最为广泛的防腐蚀技术, 当前缓蚀剂的评价方法主要包括失重法、极化曲线、交流阻抗、电化学噪声、恒电量法和电化学石英晶体微天平分析等。虽然室内评价技术比较成熟, 但现场应用中由于流体复杂性和腐蚀产物包覆和 FeS 的导电性影响, 导致现场效率与室内评价结果出现较大偏差, 且缺乏可靠缓蚀剂现场评价方法。首先介绍了一些广泛使用的缓蚀剂快速评价方法, 此外, 结合现场腐蚀监测技术发展, 介绍了电化学阻抗、电阻探针、磁阻探针、氢通量探头、场指纹电流法以及缓蚀剂残余浓度在线分析等用于监测缓蚀剂的现场效果, 分析了各种缓蚀剂在线监测方案的优势与不足之处。最后还探讨了油田在线腐蚀监测与缓蚀剂智能加注管理方案。该方案不仅可有效降低设备腐蚀, 还可通过比例积分微分(Proportion Integration Differentiation, PID)控制器, 实现缓蚀剂的自适应加入, 降低水处理成本, 提高缓蚀剂使用的经济性。尽管当前油气田腐蚀在线监测技术已取得较大进展, 但受制于油田腐蚀系统的复杂性, 其检测精度与可靠性仍与实际要求有较大差距, 大多数腐蚀监测技术对于局部腐蚀监测仍然十分粗略, 难以对局部腐蚀速率和发生位置进行可靠预测, 需要腐蚀科学工作者的进一步努力。

**关键词:** 油田腐蚀; 缓蚀剂; 腐蚀监测; 智能加注

**中图分类号:** TG174.42 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)11-0001-12

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.11.001

## Progress in Corrosion Inhibitor Evaluation and Corrosion Monitoring Technology in Oil Recovery Industries

ZHANG De-ping<sup>1,2</sup>, SUN Miao-miao<sup>3</sup>, CAO Xiang-kang<sup>4</sup>, DONG Ze-hua<sup>4</sup>

(1.School of Petroleum Engineering, Northeast Petroleum University, Daqing 163318, China; 2.National Energy and CO<sub>2</sub> Flooding and Sequestration Technology Research (Experiment) Center, Songyuan 138000, China; 3. Yantai Nanshan University,

收稿日期: 2020-10-14; 修订日期: 2020-11-09

Received: 2020-10-14; Revised: 2020-11-09

基金项目: 国家重大科技专项资助项目(2016ZX05016-002)

Fund: National Major Science and Technology Projects (2016ZX05016-002)

作者简介: 张德平(1980—), 男, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为油气田开发和 CO<sub>2</sub> 驱油与埋存工程技术研究。

**Biography:** ZHANG De-ping (1980—), Male, Ph. D., Senior engineer, Research focus: oil and gas field development, CO<sub>2</sub> flooding and burying technology.

通讯作者: 董泽华(1968—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为材料腐蚀与防护等。邮箱: zhdong@hust.edu.cn

**Corresponding author:** DONG Ze-hua (1968—), Male, Ph. D., Professor, Research focus: material corrosion and protection. E-mail: zhdong@hust.edu.cn

引文格式: 张德平, 孙苗苗, 曹祥康, 等. 油气工业缓蚀剂评价与腐蚀监测技术进展[J]. 表面技术, 2020, 49(11): 1-12.

ZHANG De-ping, SUN Miao-miao, CAO Xiang-kang, et al. Progress in corrosion inhibitor evaluation and corrosion monitoring technology in oil recovery industries[J]. Surface technology, 2020, 49(11): 1-12.

(第二十一届全国缓蚀剂学术讨论及应用技术经验交流会优秀论文推荐)

Yantai 265713, China; 4. Hubei Key Laboratory of Material Chemistry and Service Failure, School of Chemistry and Chemical Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

**ABSTRACT:** Due to the influence of salinity,  $\text{CO}_2$  or  $\text{H}_2\text{S}$ , the underground pipe column and surface gathering and transportation pipeline suffer from severe corrosion in oil and gas exploitation industry, which leads to shutdown and even serious environmental accidents and economic losses. Corrosion inhibitor is the most widely used anti-corrosion technique in the above industries and the current evaluation methods for corrosion inhibitor include weight loss, Tafel polarization, linear polarization, electrochemical impedance, electrochemical noise, coulomb discharging method, and quartz crystal microbalance. Although the indoor evaluation methods are relatively mature, in the field applications, due to the complex fluid composition and corrosion products, the inhibitor performance in field is greatly different from that in indoor test, and there is still lack of reliable field evaluation method for corrosion inhibitor. Some widely used evaluation methods for corrosion inhibitors were introduced firstly. In addition, combined with the development of field corrosion monitoring techniques, electrochemical impedance probe, electrical resistance probe, magnetic resistance probe, hydrogen flux probe, FSM field fingerprint current method and residual concentration analysis of corrosion inhibitors were introduced to monitor the field performance of corrosion inhibitors and analyze the advantages and disadvantages of various online monitoring schemes for corrosion inhibitors. Finally, the management scheme of online corrosion monitoring and intelligent injection of corrosion inhibitor in oil field was discussed, which not only effectively reduced the corrosion of oil and gas pipelines, but also realized appropriate addition of corrosion inhibitor by PID controller, thus reducing water treatment cost and improving the effectiveness and economy of corrosion inhibitor. Despite online corrosion monitoring techniques have made great progress in oil and gas industries, due to the complexity of oilfield corrosion, the precision and reliability still has a big gap from industrial requirements. Most corrosion monitoring techniques are still very rough for local corrosion monitoring, and cannot predict the local corrosion rate and occurrence location reliably, so corrosion engineers need to pay attention to further developing new corrosion monitoring solutions.

**KEY WORDS:** oilfield corrosion; corrosion inhibitor; corrosion monitoring; intelligent injection

随着我国东部多数油气田开发进入中后期,采出液含水量大增,极端情况甚至达到 95%。这些采出水(以氯盐为主)不仅矿化度高,且部分水体还有  $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{CO}_2$  等酸性气体和硫酸盐还原菌(SRB)等微生物等,这会导致采油厂抽油杆、油套管等腐蚀,造成修井作业频繁<sup>[1]</sup>。大修井不仅费用高、周期长,部分油井甚至因抽油杆、油套管腐蚀穿孔造成停产<sup>[2-4]</sup>。地面集输管线也常会因腐蚀穿孔造成跑冒滴漏,不仅会造成经济损失,而且还带来环境污染,严重影响了油气田的正常生产。此外,对于炼油和石化行业,随着高酸、高硫原油加工量的逐年增加,也导致了炼油设备的严重腐蚀<sup>[5-6]</sup>。近年来,原油总酸值可达 4.5 mg KOH/g,硫含量达 2.5%。总酸值(total acid number, TAN)主要反映了原油中的环烷酸浓度,而环烷酸在 270~300 °C 的腐蚀性最强。此外,原油中的含硫有机物高温下可分解成元素 S 或  $\text{H}_2\text{S}$ ,在环烷酸、元素 S、 $\text{H}_2\text{S}$  和氯盐共同作用下,炼油装置的高、低温工艺段都可能发生严重腐蚀<sup>[7-8]</sup>。据 2016 年侯保荣院士所作的全国腐蚀调查报告显示,腐蚀给我国石油石化行业造成的损失约占行业总产值的 6%,因此控制油气开发和炼制设备的腐蚀是目前急需解决的问题之一。

缓蚀剂具有成本低、见效快且使用方便等特点,

作为一种有效的防腐蚀方法,加注缓蚀剂已在油气工业中广泛应用。油气田开采常用的缓蚀剂主要包括有机胺、咪唑啉、吡啶类杂环化合物、丙炔醇、季铵盐以及有机磷酸酯等。通过在腐蚀性介质中加入少量缓蚀剂,可显著地降低生产装置的腐蚀速率。选用合适的缓蚀剂,通过长期稳定加注,能够有效地减缓地面管线和储罐的穿孔次数,而且对于井下抽油杆与油管管的腐蚀也有良好的抑制效果,可显著延长油井免修期<sup>[9]</sup>。

商用缓蚀剂一般成分比较复杂,通常由多种有机和无机物复合而成。由于腐蚀问题的复杂性,针对不同的腐蚀介质、温度和流速等,需要在工况条件下进行缓蚀剂筛选,尤其是井下管柱的缓蚀剂,必须在高温高压含气( $\text{CO}_2$  或  $\text{H}_2\text{S}$ )动态条件下进行评价。由于室内和现场条件的不一致性,可能会导致缓蚀剂测试结果严重偏差,筛选出不合格的缓蚀剂将严重危害油气生产安全。

当前,缓蚀剂的筛选评价主要是在室内模拟装置上进行,主要以失重挂片法和电化学方法为主,基于现场工况实现在线评价的不多。吉林油田分公司  $\text{CO}_2$  开发公司的张德平等<sup>[10]</sup>,为了模拟  $\text{CO}_2$  注气驱三次采油腐蚀环境,设计了一种能够模拟气体流动过程

的高温高压动态腐蚀试验装置,可模拟不同油、水、气三相流流态,并以失重挂片或者电化学方法来评价缓蚀剂效果,为含  $\text{CO}_2$  天然气田生产设备的防腐蚀方案优化提供了重要数据。

## 1 缓蚀剂室内评价方法

缓蚀剂评价除了常见的物理化学性能指标,如色泽、固含量、密度,以及水分散性、凝固点、闪点和环境配伍性外,最重要的指标是缓蚀效率和成膜稳定性。在缓蚀剂研发阶段,一般采用失重法或电化学方法对其缓蚀效率进行初步评价。近年来,随着腐蚀监测方法的发展,缓蚀剂评价也变得更为准确和迅速。下面将对常见的几种缓蚀剂评价方法进行简单介绍。

### 1.1 称量法

最经典的缓蚀剂评价方法是称量法,能够直观地反映出缓蚀剂的综合性能。按照腐蚀产物的不同,称量法可分为质量增量法和质量减少法。对于均匀腐蚀体系,称量法是一种可靠、最基本的定量评定方法,可用于实验室评价和现场腐蚀监测,也是其他快速腐蚀测试方法参照的基础。金属试样先经砂纸打磨、去离子水清洗和干燥,置于干燥器中 24 h 后称量,然后按预定试验条件,把试样通过专用挂片器安装到腐蚀介质中进行浸泡。挂片取出时间根据现场腐蚀程度确定。试验结束后取出试样,清除掉试样表面的腐蚀产物后,清洗,干燥,并放在干燥器中 24 h 后称量。腐蚀速率 CR 按照公式(1)计算:

$$\text{CR} = \frac{\Delta m \times 365}{S \times t \times \rho} \quad (1)$$

式中,CR 为平均腐蚀速率 (mm/a);  $\Delta m$  为实验前、后试片质量差 (g);  $S$  为试片表面积 ( $\text{cm}^2$ );  $t$  为试验时间 (d);  $\rho$  为试片材质密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )。

缓蚀效率则可以按照公式(2)计算:

$$\eta = \frac{X_0 - X_i}{X_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中,  $X_0$  和  $X_i$  分别是在没有和含有缓蚀剂时的质量变化 (或腐蚀速率、腐蚀电流密度)。

为了最大程度模拟现场工况条件,称量法一般应该在动态条件下进行,包括旋转笼法、滚轮法和射流冲击法等<sup>[1]</sup>。称量法在所有腐蚀监测方法中具有简单、可靠的特点,适用于油、水、气等任何体系,无需现场仪器,可用于均匀腐蚀速率测量与局部腐蚀程度评价。但其缺点也很明显,如测量周期长、劳动强度大,无法快速反映腐蚀速率变化,无法实现受控缓蚀剂加注,且试验周期受生产条件限制。

### 1.2 Tafel 极化曲线法

极化曲线 (Tafel) 法是实验室最常用的缓蚀剂评

价方法。通过对工作电极施加三角波扫描,同时记录极化电位与极化电流值,并绘制成半对数曲线,即为极化曲线。由于 Tafel 极化远离自腐蚀电位 ( $>50 \text{ mV}$ ),所以 Tafel 极化也称为强极化。在不考虑扩散控制下,Tafel 极化曲线符合公式(3)中的 Butler-Volmer 方程。典型的极化曲线如图 1 所示。

$$i = J_{\text{corr}} \left[ \exp \frac{2.303(E - E_{\text{corr}})}{b_a} - \exp \frac{-2.303(E - E_{\text{corr}})}{b_c} \right] \quad (3)$$

式中,  $i$  为流过工作电极的极化电流,  $E$  为极化电位,  $E_{\text{corr}}$  为自腐蚀电位,  $J_{\text{corr}}$  为腐蚀电流密度,  $b_a$  和  $b_c$  分别为阳极和阴极 Tafel 斜率。

极化曲线一般可分为三个区,即线性区、弱极化区和 Tafel 强极化区 (图 1)。弱极化和 Tafel 区对测试电极的极化作用都比线性极化强,其改变了测试电极的表面化学性质,因此使金属溶解程度比线性极化高。Tafel 极化曲线法非常适合评价污水系统中的缓蚀剂,可以通过四参数非线性拟合算法,计算出所有的电化学参数,如  $J_{\text{corr}}$ 、 $E_{\text{corr}}$ 、 $b_a$  和  $b_c$ ,甚至是阴、阳极反应的扩散电流密度。图 2 为添加不同浓度的唑

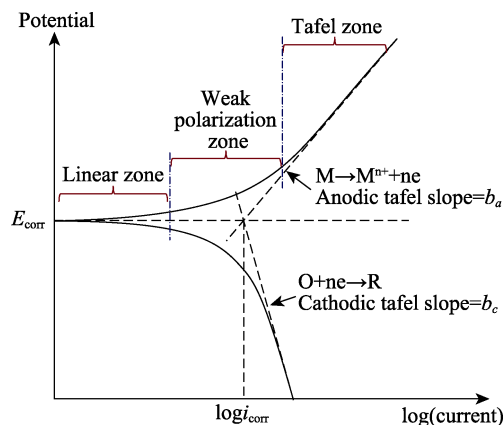


图 1 Tafel 极化曲线分区示意图  
Fig.1 Schematic diagram of Tafel polarization curve

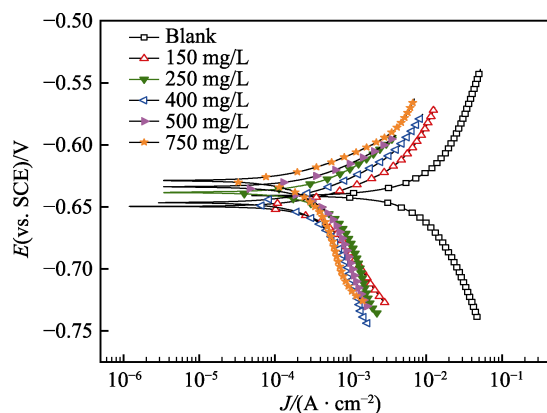


图 2 碳钢在添加不同浓度季铵盐的某炼厂酸性废水中的极化曲线

Fig.2 Polarization curve of carbon steel in acidic wastewater of refineries after addition of different amount of quaternary ammonium salts

咪季铵盐后,碳钢在高酸性废水(1% HCl+1% NaCl)中的极化曲线,可见随着缓蚀剂浓度增加,  $J_{\text{corr}}$  显著降低,但阴极 Tafel 斜率增加,阳极 Tafel 斜率变化不大,表明该缓蚀剂以阴极抑制为主。极化曲线还可用来评价缓蚀剂对金属材料的点蚀或晶间腐蚀等局部腐蚀的抑制作用,通过反转电位扫描,来测量缓蚀剂对材料的点蚀电位和保护电位等的影响。

### 1.3 电化学阻抗法

电化学阻抗谱(Electrochemical impedance spectroscopy, EIS)是一种暂稳态测量技术,可同时测量腐蚀电化学过程的动力学参数和传质参数,主要反映全面腐蚀信息。由于采用了相关分析和相敏检波算法, EIS 抗外电场干扰能力强于三角波扫描的 Tafel 曲线,即使在高阻介质中的测量结果的稳定性也较高<sup>[12]</sup>。EIS 作为一种微扰电化学方法,对金属表面状态的影响较小,对于探讨缓蚀剂对金属腐蚀的抑制机理有独特的优越性。EIS 还可根据研究体系的频谱特征,对阻抗数据进行等效电路拟合,获得电极界面状态与过程信息,特别是能够把不同的电极过程在频谱上分开,且呈现各自的特征,便于分析缓蚀剂的作用机理。尽管如此,由于影响电极阻抗响应的因素较多,往往造成阻抗谱拟合困难。同时 EIS 的测量需满足定态条件,不适合腐蚀过程变化较快的体系,如不锈钢或铝合金的亚稳态点蚀过程等。

EIS 用于评价缓蚀剂,常采用不同的等效电路对阻抗谱进行解析,如图 3 所示。计算出电荷传递电阻  $R_{\text{ct}}$  和双电层电容  $C_{\text{dl}}$ ,由于双电层与缓蚀剂覆盖度成反比关系,缓蚀剂覆盖度  $\theta$  越高,则  $C_{\text{dl}}$  越低,  $\theta$  可按照式(4)计算。

$$\theta = \frac{C_{\text{dl}}^0 - C_{\text{dl}}'}{C_{\text{dl}}^0} \times 100\% \quad (4)$$

其中,  $\theta$  代表缓蚀剂覆盖度,  $C_{\text{dl}}^0$ 、 $C_{\text{dl}}'$  分别代表空白溶液和加入缓蚀剂后工作电极的双电层电容。

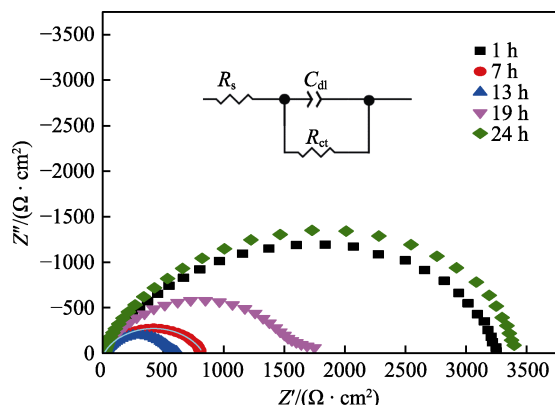


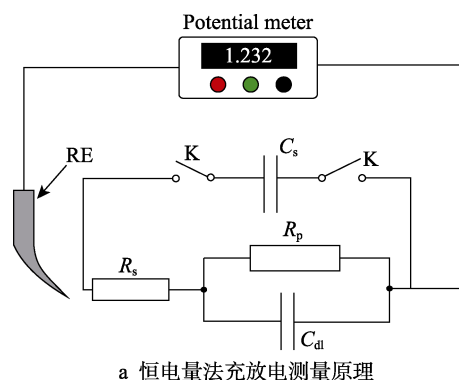
图3 碳钢在含 30 mg/L 咪唑啉缓蚀剂的饱和  $\text{CO}_2$  油田污水中的 EIS 及等效电路

Fig.3 EIS and equivalent circuit of carbon steel in saturated  $\text{CO}_2$  oilfield wastewater containing 30 mg/L imidazoline corrosion inhibitor

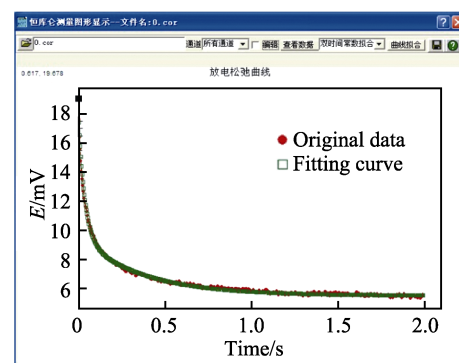
图 3 显示了碳钢在含有咪唑啉缓蚀剂的油田污水中的 EIS,阻抗环大小随着浸泡时间的延长而变化,这表示缓蚀剂在碳钢表面的吸附过程十分复杂,吸附膜在 24 h 后才能达到稳态。

### 1.4 恒电量法

恒电量法是一种瞬态电荷脉冲弛张法,可用于快速电极过程、吸附动力学和微量电分析研究。Kanno、Suguki 和 Sato 等<sup>[13]</sup>首先将恒电量法用于快速腐蚀测量,评定金属的缝隙腐蚀和测定 Tafel 系数。恒电量测量原理是先对标准电容  $C_s$  进行充电,然后通过电子开关将  $C_s$  上的电量  $q$  快速转移到被测电极上,随后通过电位采集器记录被测电极双电层电容自放电过程中的电位衰减曲线,其工作示意如图 4a 所示。



a 恒电量法充放电测量原理



b 碳钢电极在 0.1 mol/L 盐酸中的恒电量放电曲线及其拟合结果

图 4 恒电量法腐蚀监测技术

Fig.4 Corrosion measurement based on constant coulomb method: a) principle of charge-discharge measurement by coulomb discharge method; b) coulomb discharge curve of a mild steel electrode in 0.1 mol/L HCl solution and its fitting curves

通过对图 4a 中  $C_{\text{dl}}$  自放电过程分析求解,可获得电极电位随时间的变化方程,见式(5)。

$$\Delta E = \frac{C_s V_0 R_p}{R_p C_d - R_s C_s} \left[ \exp\left(-\frac{t}{R_p C_d}\right) - \exp\left(-\frac{t}{R_s C_s}\right) \right] \quad (5)$$

式中,  $\Delta q = C_s V_0$  是标准电容  $C_s$  上的充电电量,  $V_0$  为充电电压,  $\Delta E$  为电极电位,  $C_s$  为标准电容,  $R_s$  为介质电阻,  $C_{\text{dl}}$  为双电层电容,  $R_p$  为极化电阻,  $t$



为时间。

恒电量法是在没有任何净电流通过的开路条件下进行, 所以不受溶液介质电阻的影响, 适合于高阻介质中的快速腐蚀评价; 同时, 由于电位的衰变是双电层中贮存电荷因腐蚀反应消耗所致, 所以不存在所谓的法拉第电流和双电层充电电流的竞争, 因而双电层电容  $C_{dl}$  不干扰测量过程。此外, 恒电量放电过程很短, 所以对测试系统扰动小, 重现性 (特别是极化电阻  $R_p$ ) 很好。

恒电量技术具有快速微扰的优势, 能解决常规电化学方法中, 由于缓蚀剂在电极表面的吸附率  $\theta$  随电极电位  $E$  改变, 对被测体系干扰大, 以及测试时间长等一系列问题, 对于酸性介质缓蚀剂评价具有独特优势。周海晖等<sup>[14]</sup>曾将恒电量技术成功地用于气相缓蚀剂的筛选、不锈钢及铝合金的小孔腐蚀等研究中。郭兴蓬、赵永韬等<sup>[15]</sup>将恒电量技术应用于冷却水缓蚀剂性能评价, 发现恒电量法对于预膜阶段的缓蚀剂评价具有较好的重现性。

尽管恒电量法用于缓蚀剂快速评价有较大优势, 但现有的恒电量测试装置和软件设计尚存在着一些局限性和问题。例如, 现在常用的 Tafel 斜率测试方法可能会产生较大误差; 其次, 监测设备的自动化水平较低, 特别是极化电量和采样时间间隔等参数的选择无法实现智能化。

## 1.5 电化学噪声技术

电化学噪声 (Electrochemical noise, EN) 是指腐蚀体系的电位或电流产生随机非平衡波动现象<sup>[16-17]</sup>。EN 是一种真正的原位无扰动腐蚀监测技术, 通过分析 EN 的时域或频域谱特征量, 如噪声电阻、功率谱密度等, 可以判断诸如全面腐蚀、孔蚀、缝隙腐蚀和应力腐蚀开裂等多种腐蚀类型, 也可以用于评价缓蚀剂, 是唯一在局部腐蚀 (如点蚀) 孕育期就能够获取其特征信息的监测方法<sup>[18-19]</sup>。尽管 EN 对局部腐蚀的早期诊断具有重要的应用价值, 然而 EN 数据解析较为复杂, 电极常因为温度漂移导致电位与电流的低频漂移, 使其结果解释比较困难, 需要进行各种漂移校正。

尽管 EN 技术的现场应用仍不成熟, 但由于 EN 测量方法简单, 对仪器要求不高, 再加上数据采集、信号处理等方面的快速发展, 已经引起了越来越多研究者的关注。人们对不锈钢、碳钢、铝合金、黄铜等的孔蚀、缝隙腐蚀、微生物腐蚀、涂层下腐蚀以及应力腐蚀开裂过程中的 EN 特征进行了大量研究。

图 5a 显示了 EN 测量原理电路图, 其主要是通过零阻电流计监测两个同材质工作电极之间的电流噪声, 并通过电压跟随器测量工作电极相对于参比电极的电位噪声。图 5b 显示了乙烯胺缓蚀剂对碳钢在混凝土孔溶液中的点蚀抑制行为, 可见随着缓蚀剂浓度升高, 电流噪声强度受到显著抑制, 亚稳态点蚀成

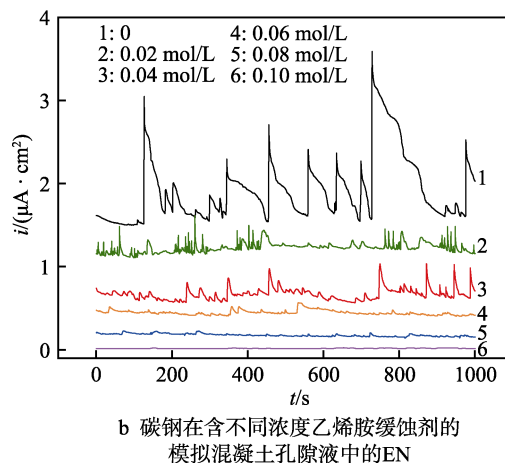
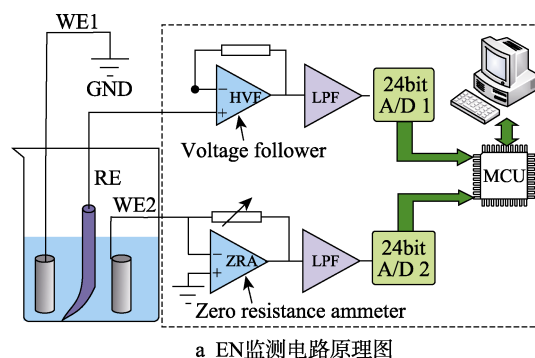


图 5 基于电化学噪声的缓蚀剂评价方法

Fig.5 Inhibitor evaluation based on electrochemical noise (EN) measurement: a) schematic diagram of EN measurement circuit; b) EN of carbon steel in simulated concrete pore fluid with different concentrations of vinyl amine inhibitor

核越来越困难, 表明乙烯胺缓蚀剂具有较好的点蚀抑制能力<sup>[20]</sup>。

## 1.6 石英晶体微天平

石英晶体微天平 (Quartz crystal microbalance, QCM) 是一种基于压电谐振效应, 来记录石英晶体谐振频率变化的方法。当对石英晶片施加交变电场时, 晶片就会产生机械形变; 反之, 若对石英晶片施加压力, 则会在石英晶片相应方向上产生相应的电场, 此即为压电效应。QCM 能够实现对电极表面 ng 级质量变化的感知。QCM 用于腐蚀监测的理论基础是, Sauerbrey 导出了石英晶体谐振频率公式 (式(6)), 即 QCM 谐振频率变化量  $\Delta f$  和晶片表面质量变化  $\Delta m$  的关系<sup>[21]</sup>。

$$\Delta f = -2.3 \times 10^6 f_0^2 \frac{\Delta m}{A} \quad (6)$$

式中,  $\Delta f$  为石英晶片振动频率的偏移量 (又称频移, Hz);  $\Delta m$  为石英晶片表面刚性物质沉积质量的变化量 (g);  $A$  为晶片表观面积 ( $\text{cm}^2$ );  $f_0$  为晶片基频 (Hz)。

式(6)表明石英晶片表面的  $\Delta m$  与  $\Delta f$  之间呈线性关系, 这也是 QCM 用于腐蚀监测的基本原理。当石英晶片表面的金属因氧化而增重时, 就会造成晶体振

荡器的频率降低,通过高分辨的频率计数器,可以检测到晶体表面 ng 级的质量变化,其测量原理如图 6a 所示。

QCM 的晶片是通过在 AT 切型石英晶体表面镀上~10  $\mu\text{m}$  厚的 Cu、Al 或 Ag 箔来制备的,其具有很高的灵敏度,响应时间可缩短到秒级,因此可原位监测大气环境中金属腐蚀产物的质量增益,探讨缓蚀剂分子对金属腐蚀抑制的影响规律。图 6b 显示了盐粒污染的镀铜晶片在有、无 2-苯基咪唑缓蚀剂存在时的质量增益,可见加入缓蚀剂后,镀铜晶片的质量增益下降了 95%,表明该缓蚀剂对铜大气腐蚀有出色的抑制能力。

QCM 早期一直局限于气相腐蚀研究,主要是因为石英晶体在液相中振荡所导致的能量损耗远大于气相,难以持续振动。直到 Nomura 和 Konash 等<sup>[22]</sup>实现了压电石英晶体在溶液中的振荡,才拓展了 QCM 在溶液电化学中的应用。当前, QCM 已成为电化学研究的重要仪器,在缓蚀剂研究方面也有不少应用<sup>[24-25]</sup>,可用于灵敏监测缓蚀剂在电极表面的吸脱附过程。然而,由于 QCM 的表面为金或铂膜,与被腐蚀金属相差太远,实际应用中需在晶片表面沉积待研究金属膜,因此限制了其使用范围。为了便于理解,将上述缓蚀剂室内评价方法的原理和优缺点进行汇总,如表 1 所示。

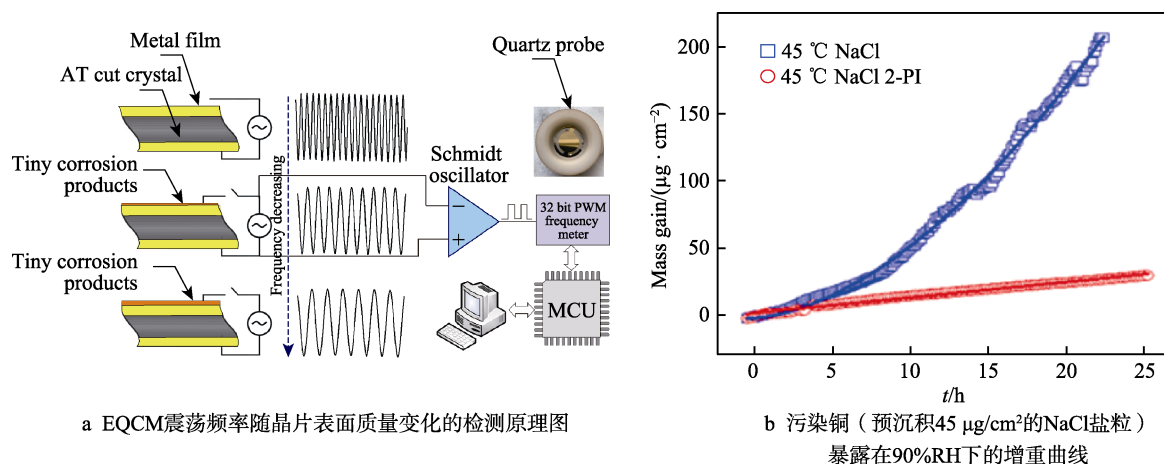


图 6 基于石英晶体微天平的腐蚀监测原理<sup>[23]</sup>

Fig.6 Corrosion monitoring based on Quartz crystal microbalance technique(QCM)<sup>[23]</sup>: a) schematic diagram of oscillation frequency change of QCM with the surface mass gain on the quartz wafer; b) weight gain curve of contaminated copper (pre-deposited 45  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$  NaCl particles) exposed to 90% RH in air with or without 2-phenylimidazole

表 1 缓蚀剂室内评价方法总结

Tab.1 Summary of indoor evaluation methods for corrosion inhibitors

| Indoor evaluation methods for corrosion inhibitors | Principles   | advantages   | short-coming   |
|--|--|--|--|
| Weighing method                                    | According to the different corrosion products, weighing method can be divided into mass increment method and mass reduction method   | The method is simple, reliable and applicable without any field instruments. It can be used for uniform corrosion rate measurement and local corrosion degree evaluation             | Because of the long measurement period, the corrosion rate can not be reflected quickly, and the controlled inhibitor dosing can not be realized. The test cycle is limited by the production conditions |
| Tafel polarization curve method                    | By applying triangular wave scanning to the working electrode, the polarization potential and polarization current value are recorded at the same time, and a semi logarithmic curve is drawn to obtain the polarization curve | It is very suitable for evaluating corrosion inhibitors in water system and its mechanism research. The corrosion current density, Tafel slope and other information can be obtained | The hydroxylation process has great influence on the surface state of the electrode, so it is not suitable for continuous corrosion monitoring   |
| Electrochemical impedance spectroscopy             | It is a transient steady-state measurement technology, which can simultaneously measure the kinetic parameters and mass transfer parameters of electrochemical corrosion process   | It has little effect on the metal surface state. The impedance data are fitted by equivalent circuit to obtain the information of electrode interface state and process              | It is difficult to fit the impedance spectrum, and EIS measurement needs to meet the steady state conditions, which is not suitable for the system with rapid corrosion process change                   |

续表 1

| Indoor evaluation methods for corrosion inhibitors | Principles   | advantages  | short-coming   |
|--|--|---|--|
| Galvanostatic method                               | It is a transient charge pulse relaxation method, which can be used in the study of fast electrode process, adsorption kinetics and micro-analysis   | It is not affected by the dielectric resistance of the solution and is suitable for rapid corrosion evaluation in high resistance medium. The constant charge discharge process is very short, so it has little disturbance to the test system and good reproducibility | The test method may produce large error and the automation level of monitoring equipment is low  |
| Electrochemical noise                              | The potential or current of corrosion system fluctuates randomly in a non-equilibrium way. The corrosion type can be determined by analyzing the spectral characteristics of EN in time domain or frequency domain                                 | In situ undisturbed corrosion monitoring technology has the advantages of simple measurement method and low requirement for instruments   | The analysis of EN data is complex. The electrode often leads to low frequency drift of potential and current due to temperature drift                               |
| Quartz crystal microbalance                        | When the metal weight on the surface of quartz wafer increases due to oxidation, the frequency of crystal oscillator will be reduced. Through high-resolution frequency counter, the quality change of crystal surface of ng level can be detected | It has high sensitivity and the response time can be shortened to seconds. It can monitor the mass gain of metal corrosion products in atmospheric environment in situ  | The surface is magnetron sputtered gold or platinum film, and the metal to be tested needs to be plated twice, which is quite different from the real metal material |

2 缓蚀剂现场评价技术

缓蚀剂现场评价一般是结合腐蚀监测来进行。腐蚀监测是指，将与被试验管道或设备相同材质的金属试样或探头置入现场腐蚀环境中，定期测量试样的失重或增重，或者利用探头测量腐蚀电流密度或腐蚀减薄量，从而实现对设备和管路腐蚀的连续监测，可为缓蚀剂加注或者其他腐蚀控制方案提供反馈。理想的监测方法是在不影响生产情况下，对设备腐蚀状态进行连续监测，通过监测数据对设备的保护状态进行在线评价和安全预警<sup>[26-27]</sup>。

目前用于油气田的腐蚀在线监测技术主要有：线性极化、电阻探针、磁阻探针、电化学阻抗谱、电指纹法（FSM）和氢通量探针等。各种技术在油气田缓蚀剂现场评价中都有应用，但各种腐蚀监测方法既有明显优势，又存在显著缺陷<sup>[28]</sup>。

2.1 线性极化法

现场腐蚀监测过程中无法取出电极进行频繁抛光，而 Tafel 极化和弱极化幅值太大（>50 mV），测试过程中会严重改变电极表面状态，导致电极的严重腐蚀，因此不适合现场应用。线性极化由于极化幅值小，几乎不会改变电极表面状态，也不会导致金属的可见溶解，非常适合于现场腐蚀监测。线性极化位于 Tafel 极化曲线的线性段内，此时极化电位与极化电流近似呈线性关系，其斜率常用线性极化电阻（Linear polarization resistance, LPR 或  $R_p$ ）表示，如图 7 所

示。线性极化一般用于连续监测金属（例如在冷却水系统、污水处理、油田注水和化学清洗等工业领域中）的瞬时腐蚀速率。

基于 LPR 计算腐蚀电流密度  $J_{corr}$  常采用 Stern-Geary 公式（式(7)）。

$$J_{corr} = \frac{B}{R_p}, \quad B = \frac{\beta_a \beta_c}{\beta_a + \beta_c}, \quad R_p = \frac{\Delta E}{\Delta J} (\Delta E \rightarrow 0) \quad (7)$$

式中， $B$  值称为 Stern-Geary 系数（mV）； $R_p$  为极化电阻（ $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ）； $\beta_a$ 、 $\beta_c$  分别为极化曲线的阳极和阴极 Tafel 斜率（mV）； $\Delta E$  为极化过电位（mV）； $\Delta J$  为极化电流密度（ $\text{mA}/\text{cm}^2$ ）。

线性极化测试中的极化电位不能太高，且必须保证极化曲线不偏线性区太远，否则电流与电位之间就不再近似符合线性关系（图 7 的虚线部分）。线性极

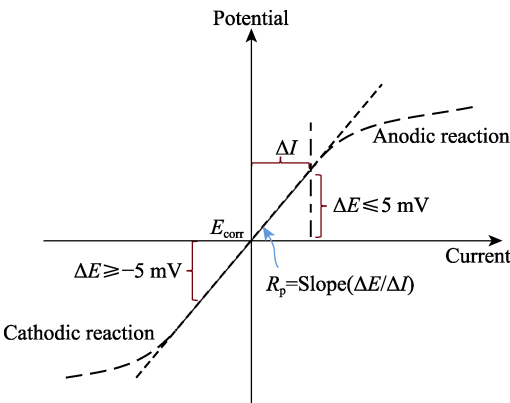


图 7 线性区极化与极化电阻计算的原理图  
Fig.7 Schematic diagram of linear polarization curve and polarization resistance



化一般在开路电位附近 $\pm 5 \sim \pm 10$  mV 范围进行,然后通过线性拟合即可得到极化电阻  $R_p$ ,再通过式(7)计算腐蚀速率。计算前必须知道  $B$  值,而  $B$  值可由 Tafel 曲线拟合斜率计算或由经验估算。对于现场腐蚀监测,  $B$  值一般假定变化不大。

LPR 能用于管道腐蚀状态和缓蚀剂效果的快速评价,但不能提供局部腐蚀信息<sup>[29]</sup>。腐蚀产物堆积所形成的高介质电阻可引起较大的测量误差。另外开路电位的漂移可能导致极化电流极性反转,甚至得出负  $R_p$ 。特别是一旦电极被非导电性油污覆盖,测量结果会出现极大的波动。

现场腐蚀监测中, LPR 也可以通过电化学阻抗 (EIS) 来获得,即通过测量高、低频的阻抗差来计算  $R_p$  和腐蚀速率<sup>[30]</sup>。由于 EIS 采用 $<10$  mV 的正弦波激励,虽然也是在线性区进行,但对电极开路电位漂移不敏感。EIS 采用相关积分法提高了测量过程的抗干扰能力,其测量结果较三角波扫描获得的 LPR 更为可靠。无论是 LPR,还是 EIS,如果油田污水中含有导电性腐蚀产物(如  $\text{FeS}$ ),与残油一起粘附在电极之间,都会在电极之间形成电子导电通道,导致腐蚀速率测量结果严重偏高。

## 2.2 电阻探针

电阻探针 (Electric resistance probe, ER) 是比较成熟的腐蚀监测技术。ER 腐蚀监测是通过测量一段金属丝或薄片(与被测材料相同,也称为感受元件)在腐蚀过程中的电阻变化,来计算腐蚀余量。随着金属丝或薄片的截面积腐蚀减薄,其导体电阻也逐渐增加,利用 AV 电桥来测量感受元件与参考元件的微电阻比值的变化,就可以计算出金属减薄量,进而微分得到腐蚀速率。ER 技术简单方便,主要反映全面腐蚀信息,能适应气相、液相、导电或不导电等各种腐蚀环境。但是,环境温度波动、温差电势和热电势会显著降低腐蚀减薄分辨率<sup>[31]</sup>。特别是在含  $\text{H}_2\text{S}$  的酸性油气田中,具有半导体性质的  $\text{FeS}$ 、 $\text{FeS}_2$  等硫化物在探针表面覆盖,会显著减小探针感受元件的电阻值,使腐蚀速率测量出现负值,甚至导致结论错误。

## 2.3 磁阻探针

磁阻探针 (Magnetic resistance corrosion probe, MR) 是在 ER 基础上发展的一种腐蚀监测技术,它是将两组感应线圈布置在管状探头内部,通过发射线圈与感应线圈之间的交流磁阻变化,根据薄壁金属元件腐蚀减小时引起的磁隙增加和磁通量下降来测量金属壁厚,进而实现对腐蚀余量的监测。MR 具有较高的灵敏度,主要反映全面腐蚀信息,适应于多相流腐蚀体系<sup>[32]</sup>。但 MR 的感受元件必须是铁磁性材料,探针制作工艺较复杂,测量结果对温度波动非常敏感,在油气田现场应用的经验和数据积累少。MR 虽然标称采用 18bit AD 转换器,理想分辨率为  $1/$

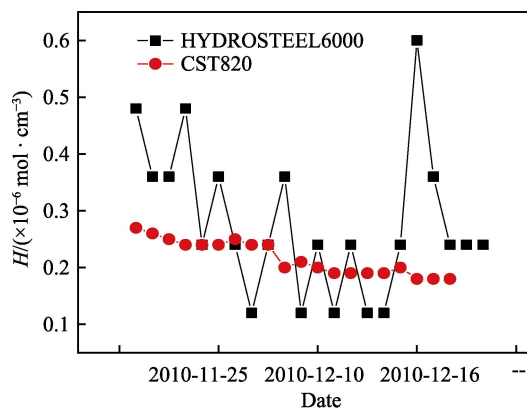
260 000。但现场应用表明,腐蚀介质温度波动会严重降低其测量精度,其实际分辨率不到千分之一,高温下的测量精度甚至低于 ER。

## 2.4 氢通量探针

氢通量探针 (Hydrogen flux probe, HFP) 是通过检测管道内壁腐蚀所还原的原子氢向外壁的渗出量,来监测金属内壁的腐蚀速度和应力腐蚀开裂的危险性。在含  $\text{H}_2\text{S}$  的非氧化性油、水、气环境中,管线内壁腐蚀会将质子还原成 H 原子,而  $\text{HS}^-$  的存在导致 H 原子难以在金属表面复合成  $\text{H}_2$  逸出,部分 H 原子倾向于向金属内部扩散,从而导致应力腐蚀或者氢脆现象。在阳极极化下,溢出的 H 原子在外壁被氧化,形成氧化电流,从而被传感器检测到。非插入式测量是氢通量探针用于腐蚀监测的主要优势,尤其适用于不能开孔的高温高压管线<sup>[33-35]</sup>。目前有 3 种类型氢探针:压力型 (pressure hydrogen probe)、真空型 (vacuum hydrogen probe) 和电化学型 (electrochemical hydrogen probe),并均在现场腐蚀监测中得到了应用。华中科技大学<sup>[36]</sup>在电化学氢探针方面也做了一些工作,所开发的 CST820 氢通量监测仪在西南油气田某天然气矿场  $\text{H}_2\text{S}$  腐蚀监测中得到了应用,如图 8 所示。



a 电化学氢通量探针在西南油气田腐蚀监测现场中的应用



b 基于电化学法与氢压法的氢通量曲线对比

图 8 基于电化学氢通量的缓蚀剂现场评价<sup>[36]</sup>  
Fig.8 Field evaluation of inhibitor based on Electrochemical hydrogen flux technique<sup>[36]</sup>: a) application of electrochemical hydrogen flux probe in filed corrosion monitoring in southwest oil and gas field; b) comparison of hydrogen flux curve based on electrochemical and hydrogen pressure techniques



但氢通量探针需要紧密安装在管道表面,对于厚壁金属构件,HFP的响应速率极慢,需要数小时氢通量才能达到稳定。

影响氢通量探针结果准确性的因素众多(诸如温度、壁厚、安装部位、进入金属的原子氢分数等),造成氢通量与腐蚀速率的相关性存在较大的误差,这也是阻碍氢探针在工业腐蚀监测中推广的一个主要障碍。此外,高温(150~400 °C)环境下的电化学氢探针腐蚀监测技术的适用性差,由于高温水性电解质已呈现不稳定状态,因而高温下电化学氢探针的可靠性显著下降,为此需要研究新型的固体电解质或离子液体型电解质来提高电化学氢探针的高温适应性。

## 2.5 电指纹法

电指纹法(Field signature method, FSM)<sup>[37]</sup>也是基于欧姆定律的一种方法,通过监测多阵列电位探头之间的电位场变化,计算不同部位管壁的厚度减少量。与传统的腐蚀监测方法相比,该监测装置是在管道、罐或容器壁外表面进行腐蚀监测,对管内流体没有要求,可以获得内壁的全面与局部腐蚀信息,其精度可达到管壁的 1/1000。FSM 也是一种非插入式无损监测技术,它是将阵列型的多电极布置在被测结构外壁某段位置上,采用恒电流激励在管道上通以大电流,然后采集电极矩阵在管道上径向和环向的电位分布。随着内腐蚀的发生,壁厚的不均匀减薄,引起阵列电极间的电压信号发生微小变化,进而可用于判断被测管道的内腐蚀情况<sup>[38]</sup>。目前国外已将 FSM 应用在海底管道、地下或长输管道、高含 H<sub>2</sub>S 环境、炼油厂高温加工环境和油气生产运行管道等内腐蚀监测中,并得到广泛好评。随着该方法在国内的引进和推广,普光气田、塔里木油田、西南油气田和中海油等单位都有一些应用案例。但 FSM 数据解析复杂、设备价格昂贵,且从其实现原理和现场应用情

况来看<sup>[39]</sup>,温度波动和导电性腐蚀产物也会影响其测量精度。

## 2.6 残余浓度监测

石油开采中广泛使用的缓蚀剂主要有咪唑啉、长链季铵盐、脂肪酰胺以及有机磷酸酯类,其中以前两类使用最为广泛。缓蚀剂在整个管线流程中的浓度分布非常重要,尤其是成膜型缓蚀剂,如果水体中的残余浓度过低,则会导致已经吸附成膜的缓蚀剂从管道或大罐内壁剥离。为此,生产中还需要检测缓蚀剂在流程中下游的残余浓度。

大多数缓蚀剂属于表面活性剂,而表面活性剂的检测有化学分析和仪器分析两类。化学分析是基于化合物的特征化学反应来进行测量,包括两相滴定法和电位滴定法。仪器分析方法中,分光光度法和色谱法是最重要的表面活性剂检测技术,具有操作简便、准确、快速的特点,但对标样和分析条件要求较高<sup>[40]</sup>。荧光光度法和紫外-可见光谱法(UV-Vis)这类仪器分析方法灵活性大,且可采用便携式设计,特别适合残余缓蚀剂的现场取样快速分析。

常用油田缓蚀剂以咪唑啉型为主,如吉林油田 CO<sub>2</sub> 驱注水系统所用的 HGY-12 型缓蚀剂、中原油田盐水钻井液用的 Nm-1 型缓蚀剂。DPI 型钻井液用缓蚀剂的主要成分也是咪唑啉衍生物,可有效抑制 CO<sub>2</sub> 的腐蚀。CT2-12 钻井液用抗 H<sub>2</sub>S 缓蚀剂,主要成分也是咪唑啉季铵盐。以咪唑啉缓蚀剂为例,其在 250 nm 有最强吸收峰,且其吸光度与残余浓度有很好的线性相关性,油田污水中的无机盐和浮油干扰也较小,如图 9a 所示。现场应用中,可通过采出液取样口对污水进行取样、除油,再通过标准曲线法(图 9b)计算出缓蚀剂的残余浓度。为了便于理解,将上述缓蚀剂现场评价方法的原理和优缺点进行汇总,如表 2 所示。

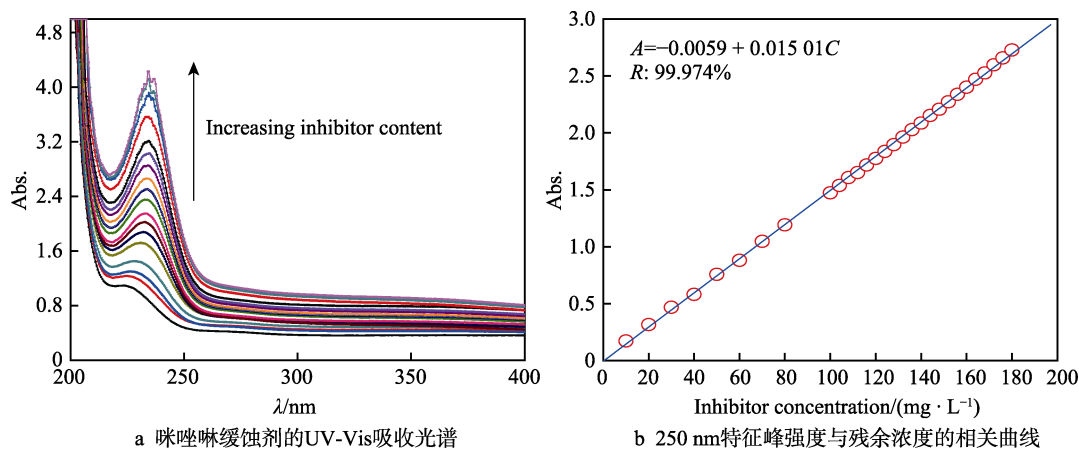


图 9 缓蚀剂残余浓度监测方法

Fig.9 Residual concentration detection technique of corrosion inhibitor: a) UV-vis absorption spectra of imidazoline corrosion inhibitor; b) correlation curve between characteristic peak strength at 250 nm and residual concentration

表 2 缓蚀剂现场评价方法总结  
Tab.2 Summary of field evaluation methods for corrosion inhibitors

| Field evaluation method             | Principles   | advantages   | short-comings  |
|-------------------------------------|--|--|--|
| Linear polarization method          | The linear polarization is located in the linear section of Tafel polarization curve, and the polarization potential is approximately linear with the polarization current   | The polarization amplitude is small, which almost does not change the electrode surface state, and does not lead to visible dissolution of metal. It is suitable for continuous corrosion monitoring of water system             | It can not provide local corrosion information, and the high dielectric resistance formed by the accumulation of corrosion products can cause great measurement error                                  |
| Electric resistance probe           | The corrosion allowance is calculated by measuring the resistance change of a piece of wire or sheet during corrosion  | The technology is simple and reliable, and can adapt to various corrosive environments with gas phase, liquid phase and conductive or non-conductive properties  | Environmental temperature fluctuation, thermoelectric potential and thermoelectric potential can significantly reduce the resolution of corrosion thinning   |
| Magnetic resistance corrosion probe | The metal wall thickness is measured by the change of AC magnetoresistance between the transmitting coil and the induction coil, and the corrosion allowance is monitored  | It has high sensitivity, mainly reflecting the information of overall corrosion, and is suitable for multiphase flow corrosion system  | The probe must be made of ferromagnetic material. The fabrication process of the probe is complex, and the temperature has great influence on the measurement results                                  |
| Hydrogen flux probe                 | In order to monitor the corrosion rate of metal inner wall and the risk of stress corrosion cracking, the amount of reduced atomic hydrogen leakage from the inner wall of pipeline to the outer wall is detected  | It is especially suitable for high temperature and high pressure pipeline which can not be drilled   | It is only suitable for acid corrosion but not for oxygen corrosion system, and the correlation between hydrogen flux and corrosion rate has a large deviation, which needs to be corrected frequently |
| Field signature method              | By monitoring the change of potential field between multi array potential probes, the thickness reduction of different parts of pipe wall is calculated  | Non-intrusive measurement has no requirements for the fluid in the pipe, and can obtain the overall and local corrosion information of the inner wall, and the accuracy can reach 1/1000 of the pipe wall                        | Data analysis is complex, equipment is expensive, temperature fluctuations and conductive corrosion products will also affect its measurement accuracy   |
| Residual concentration monitoring   | The residual concentration of corrosion inhibitor in the medium is measured by spectrophotometry, and the concentration of corrosion inhibitor in the pipeline is quickly sampled and analyzed by using the fluorescence emission or ultraviolet visible light absorption characteristics and Lambert Beer's law | It has the advantages of high flexibility, high precision, and no need of large-scale instruments. It can be used in portable design, which is suitable for on-site sampling and rapid analysis of residual corrosion inhibitors | For the type of corrosion inhibitor, there must be characteristic emission or absorption peak. In addition, the crude oil must be demulsified and filtered in advance for oily wastewater              |

### 3 腐蚀监测网络

为了提高缓蚀剂加注的智能化水平,可以将远程腐蚀监测与缓蚀剂加药系统组成自动反馈系统(如图10),系统可根据来水腐蚀速率的变化,通过PID算法来调节缓蚀剂加注量,使管线腐蚀速率始终控制在规定的范围内(如0.076 mm/a),有效降低腐蚀管理成本,实现管线安全运行与缓蚀剂加药成本的最优化<sup>[41]</sup>。

现场腐蚀监测与缓蚀剂自动加注系统主要包括现场腐蚀监测仪、无线或有线数据收发器、PLC控制器、变频器与隔膜式机械加药泵等,数据和控制指令由云服务器后台管理。远程监测网络可将现场腐蚀数

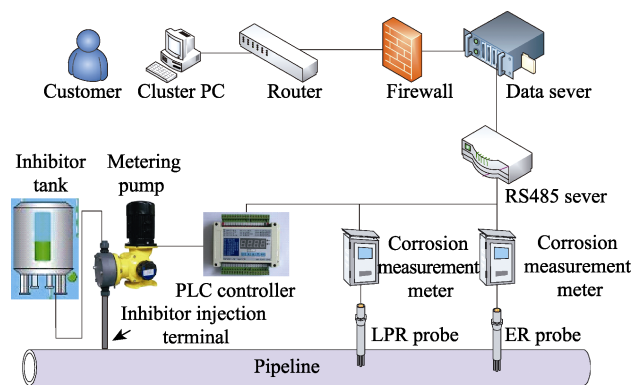


图 10 基于腐蚀在线监测的缓蚀剂自动加注管理系统  
Fig.10 Injection management system of corrosion inhibitor based on online corrosion monitoring network

据和缓蚀剂加注量实时上传到监控服务器, 用户可实时查看管道腐蚀与缓蚀剂或其他药剂的加注浓度和总加注量。在腐蚀出现异常时, 服务器后台软件可通过短信或 E-mail 提醒管理人员, 提示及时采取相应的保护措施。该方案的实施将有效提升管网腐蚀管理的经济性、有效性和数字化水平。

## 4 结论与展望

本文简要介绍了油气田缓蚀剂的室内及室外评价方法以及它们的优缺点, 包括称量法、极化曲线、交流阻抗、电化学噪声、电化学石英晶体微天平和缓蚀残余浓度分析法等。针对油气田腐蚀在线监测, 对线性极化探头、电阻探针、磁阻探针、氢通量和 FSM 场指纹电流法进行了简要介绍, 并分析了各种腐蚀监测方案的优势与不足之处。

当前油气田缓蚀剂评价以及腐蚀在线监测的精度仍然受制于油田腐蚀系统的复杂性, 其检测精度与可靠性仍与用户要求有较大差距。大多数腐蚀监测技术对于局部腐蚀监测仍然十分粗略, 难以对局部腐蚀速率和发生位置进行可靠预测, 而这却是用户最需要解决的问题。腐蚀监测的发展方向是将无损检测技术与腐蚀在线监测技术融合应用, 结合多种检测技术的优点, 综合评价油气管线的腐蚀状态和缓蚀剂现场效果。鉴于此, 将油田在线腐蚀监测数据用于缓蚀剂的自动加注管理, 不仅可以有效控制油气管线的腐蚀速率, 还可避免缓蚀剂的盲目加注, 从而降低水处理成本, 提高油田缓蚀剂加注的科学性和经济性。

### 参考文献:

- [1] SPARK A, WANG K, COLE I, et al. Microbiologically influenced corrosion: A review of the studies conducted on buried pipelines[J]. Corrosion reviews, 2020, 38(3): 231-262.
- [2] MOSKVICHEVA E V, SIDYAKIN P A, SHITOV D V. Method of corrosion prevention in steel pressure pipelines in sewerage systems[J]. Procedia engineering, 2016, 150: 2381-2386.
- [3] KHADOM A A, HASSAN A F, ABOD B M. Evaluation of environmentally friendly inhibitor for galvanic corrosion of steel-copper couple in petroleum waste water[J]. Process safety & environmental protection, 2015, 98: 93-101.
- [4] LIU H, DAI Y, CHENG Y F. Corrosion of underground pipelines in clay soil with varied soil layer thicknesses and aerations[J]. Arabian journal of chemistry, 2019, 13(2): 3601-3614.
- [5] RAJA P B, ISMAIL M, GHOREISHIAMIRI S, et al. Reviews on corrosion inhibitors: A short view[J]. Chemical engineering communications, 2016, 203: 1145-1156.
- [6] TAK K, KIM J. Corrosion effect on inspection and replacement planning for a refinery plant[J]. Computers & chemical engineering, 2018, 117: 97-104.
- [7] 董泽华, 何金杯, 郭兴蓬, 等. 环烷酸与有机硫对 Cr<sub>5</sub>Mo 钢高温腐蚀的交互作用研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2011, 31(3): 219-224.  
DONG Ze-hua, HE Jin-bei, GUO Xing-peng, et al. High temperature interactive corrosion of naphthenic acid and organic sulphide on Cr<sub>5</sub>Mo steel in synthetic refining mixture[J]. J Chin Soc Corr Pro, 2011, 31(3): 219-224.
- [8] SHAMSA A, BARKER R, HUA Y, et al. Performance evaluation of an imidazoline corrosion inhibitor in a CO<sub>2</sub>-saturated environment with emphasis on localised corrosion[J]. Corrosion science, 2020, 176: 108916.
- [9] KHADOM A A, ABOD B M, MAHOOD H B, et al. Galvanic corrosion of steel-brass couple in petroleum waste water in presence of a green corrosion inhibitor: Electrochemical, kinetics, and mathematical view[J]. Journal of failure analysis and prevention, 2018, 18: 1300-1310.
- [10] 张德平, 马锋, 吴雨乐, 等. 用于 CO<sub>2</sub> 注气驱的油井缓蚀剂加注工艺优化研究[J]. 西南石油大学学报(自然科学版), 2020, 42(2): 103-109.  
ZHANG De-ping, MA Feng, WU Yu-le, et al. Optimization of injection technique of corrosion inhibitor in CO<sub>2</sub>-flooding oil recovery[J]. Journal of Southwest Petroleum University (science & technology edition), 2020, 42(2): 103-109.
- [11] REVIE R W. Uhlig's corrosion handbook[M]. Third edition. [s. l.]: Wiley, 2011.
- [12] 张咸进, 贺诚, 刘世海, 等. 基于 fpga 高速数据采集的电化学阻抗分析仪的研制[J]. 计算机与应用化学, 2008, 25: 579-582.  
ZHANG Xian-jin, HE Cheng, LIU Shi-hai, et al. Study on EIS analysis instrument based on FPGA and high-speed data acquisition[J]. Computers and applied chemistry, 2008, 25: 579-582.
- [13] KANNO K I, SUZUKI M, SATO Y. Tafel slope determination of corrosion reaction by the coulometric method[J]. Corrosion science, 1980, 20: 1059-1066.
- [14] 周海晖, 赵常就. 恒电量法快速评价气相缓蚀剂的研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1995, 15(4): 291-296.  
ZHOU Hai-hui, ZHAO Chang-jiu. A study on quick evaluation of vapour phase inhibitors by coulometric method[J]. J Chin Soc Corr Pro, 1995, 15(4): 291-296.
- [15] 赵永韬, 王昱, 郭兴蓬. 恒电量瞬态响应的频谱分析I: 原理与测试方法[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2005, 25(3): 129-134.  
ZHAO Yong-tao, WANG Yu, GUO Xing-peng. An analysis method of time frequency transform for coulometrically induced transients I: Principle and testing method[J]. J Chin Soc Corr Pro, 2005, 25(3): 129-134.
- [16] OBOT I B, ONYEACHU I B, ZEINO A, et al. Electrochemical noise (EN) technique: Review of recent practical applications to corrosion electrochemistry research[J]. Journal of adhesion science & technology, 2019, 33: 1-44.
- [17] ZHAO Z, SHAO Y, WANG T, et al. Corrosion resistance of steel in ethanol containing ionic liquid salts[J]. Corro-

- sion, 2009, 65: 674-680.
- [18] DONG Z H, GUO X P, ZHENG J S, et al. Calculation of noise resistance by use of the discrete wavelets transform [J]. *Electrochem commun*, 2001, 3(10): 561-565.
- [19] 董泽华, 郭兴蓬, 郑家桑, 等. 16Mn 钢局部腐蚀中的电化学噪声特征[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2002, 22(5): 290-294.
- DONG Ze-hua, GUO Xing-peng, ZHENG Jia-shen, et al. Features of ECN of localized corrosion for 16Mn steel[J]. *J Chin Soc Corr Pro*, 2002, 22(5): 290-294.
- [20] DONG Z H, ZHU T, SHI W, et al. Inhibition of ethylenamine on the pitting corrosion of rebar in a synthetic carbonated concrete pore solution[J]. *Acta physico-chimica sinica*, 2011, 27: 905-912.
- [21] SCHWIND M, LANGHAMMER C, KASEMO B, et al. Nanoplasmonic sensing and Qcm-D as ultrasensitive complementary techniques for kinetic corrosion studies of aluminum nanoparticles[J]. *Applied surface science*, 2011, 257: 5679-5687.
- [22] KONASH P L, BASTIAANS G J. Piezoelectric crystals as detectors in liquid chromatography[J]. *Anal chem*, 1980, 52: 1929-1931.
- [23] WAN S, MA X Z, MIAO C H, et al. Inhibition of 2-Phenyl imidazoline on chloride-induced initial atmospheric corrosion of copper by quartz crystal microbalance and electrochemical impedance[J]. *Corros sci*, 2020, 170: 108692.
- [24] JOPE D, SELL J, PICKERING H W, et al. Application of a quartz crystal microbalance to the study of copper corrosion in acid solution inhibited by triazole-iodide protective films[J]. *Journal of the electrochemical society*, 1995, 142: 2170-2173.
- [25] MIECINSKAS P, LEINARTAS K, UKSIENE V, et al. Qcm study of microbiological activity during long-term exposure to atmosphere—Aluminium colonisation by *aspergillus niger*[J]. *J solid state electr*, 2007, 11: 909-913.
- [26] WINKLER D A. Predicting the performance of organic corrosion inhibitors[J]. *Metals*, 2017, 7: 553.
- [27] RIZZO P. Water and wastewater pipe nondestructive evaluation and health monitoring: A review[J]. *Advances in civil engineering*, 2010, 2: 167-179.
- [28] MANSOORI H, MIRZAEI R, ESMAEILZADEH F, et al. Pitting corrosion failure analysis of a wet gas pipeline[J]. *Engineering failure analysis*, 2017, 82: 16-25.
- [29] FOORGINEZHAD S, DARGAH M M, FIROOZIRAD K, et al. Recent advances in sensing and assessment of corrosion in sewage pipelines[J]. *Process safety and environmental protection*, 2020, 147: 192-213.
- [30] 杨尊壹, 孔德杰, 董泽华. 涂层、钢筋混凝土电化学阻抗测试仪的研制[J]. *材料保护*, 2011, 44(8): 63-66.
- YANG Zun-yi, KONG De-jie, DONG Ze-hua. Development of electrochemical impedance tester for coating and reinforced concrete[J]. *Material protection*, 2011, 44(8): 63-66.
- [31] MARGARIT-MATTOS I C P. Eis and organic coatings performance: Revisiting some key points[J]. *Electrochimica acta*, 2020, 354: 136725.
- [32] 黄锦绣, 王新凯, 呼立红, 等. 片状电感探针研制及其在乙烯装置的应用[J]. *石油化工腐蚀与防护*, 2009, 25: 52-54.
- HUANG Jin-xiu, WANG Xin-kai, HU Li-hong, et al. Development of sheet inductance probe and its application in ethylene plants[J]. *Petrochemical corrosion and protection*, 2009, 25: 52-54.
- [33] KATAHIRA K, MATSUMOTO H, IWAHARA H, et al. A solid electrolyte hydrogen sensor with an electrochemically-supplied hydrogen standard[J]. *Sensors and actuators B: Chemical*, 2001, 73: 130-134.
- [34] 余刚, 张学元, 李运超, 等. 计算机控制氢渗透测量电化学测试系统[J]. *计算机与应用化学*, 1999(3): 187-190.
- YU Gang, ZHANG Xue-yuan, LI Yun-chao, et al. A computer controlled electrochemical measurement system for atomic hydrogen permeation[J]. *Computers and applied chemistry*, 1999(3): 187-190.
- [35] 张学元. 外置式硫化物应力腐蚀裂开/氢脆敏感性智能监测仪[J]. *分析仪器*, 1998(3): 7-10.
- ZHANG Xue-yuan. Externally attached sulfide stress corrosion cracking/hydrogen embrittlement monitor[J]. *Analytical instrumentation*, 1998(3): 7-10.
- [36] 刘向录, 张德平, 董泽华. 电化学氢通量法用于油气管线在线腐蚀监测[J]. *化工学报*, 2014(8): 3098-3106.
- LIU Xiang-lu, ZHANG De-ping, DONG Ze-hua. Amperometric hydrogen permeation flux method for online corrosion monitoring of oil and gas pipelines[J]. *CIESC journal*, 2014(8): 3098-3106.
- [37] 王清岭, 郭西水, 黄雪松, 等. 国产化FSM设备在高含硫气田输气管道上的应用[J]. *油气田地面工程*, 2019, 38(4): 91-97.
- WANG Qing-ling, GUO Xi-shui, HUANG Xue-song, et al. Application of homemade FSM equipment in the transportation pipeline of high sul-fur gas field[J]. *Oil gas field surface engineering*, 2019, 38(4): 91-97.
- [38] 李宇庭, 甘芳吉, 万正军, 等. 场指纹法无损监测技术综述[J]. *仪器仪表学报*, 2016(8): 1781-1791.
- LI Yu-ting, GAN Fang-ji, WAN Zheng-jun, et al. Review of nondestructive monitoring technology based on field signature method[J]. *Chinese journal of scientific instrument*, 2016(8): 1781-1791.
- [39] 杨发平, 王贵波. 普光气田地面集输系统腐蚀监测及控制体系[J]. *天然气工业*, 2012, 32(1): 94-97.
- YANG Fa-ping, WANG Gui-bo. A corrosion monitoring and controlling system for ground gathering and transportation lines in the Puguang gas field[J]. *Natural gas industry*, 2012, 32(1): 94-97.
- [40] BADIKOVA A D, GALYAUDINOVA A A, KASHAEVA S R, et al. Development of production technology of imidazoline corrosion inhibitors[J]. *Petroleum chemistry*, 2016, 56(7): 651-656.
- [41] 高纯玺. 胜利油田污水站腐蚀监测与缓蚀剂智能加注系统及其应用[J]. *腐蚀与防护*, 2015(9): 883-887.
- GAO Chun-xi. Online monitoring system of sewage corrosion based on smart injection of inhibitor in shengli oilfield[J]. *Corrosion and protection*, 2015(9): 883-887.