

丙炔醇改性硫脲基咪唑啉在 CO₂/H₂S 共存体系中对 X65 钢的腐蚀抑制作用

陆原^{1,2}, 张国欣^{1,2}, 刘保山², 刘言霞^{1,2}, 张妙玮^{1,2}, 赵景茂³, 樊保民⁴

(1.中海油(天津)油田化工有限公司, 天津 300450; 2.中海油能源发展股份有限公司工程技术分公司, 天津 300452; 3.北京化工大学 材料科学与工程学院, 北京 100029; 4.北京工商大学 材料与机械工程学院, 北京 100048)

摘要: 目的 提高硫脲基咪唑啉类缓蚀剂在 CO₂/H₂S 共存体系中的缓蚀效果, 并揭示缓蚀机理。方法 利用丙炔醇对硫脲基咪唑啉(TAI)进行改性得到双炔丙基甲氧基硫脲基咪唑啉(DPFTAI), 通过动态失重试验、极化曲线测试、交流阻抗测试分析其腐蚀性能。采用 Material Studio 7.0 软件模拟计算其分子轨道能量、Fukui 指数、表面相互作用力和吸附状态、缓蚀剂分子与侵蚀性离子间的相互作用情况等, 验证 DPFTAI 的缓蚀效果。结果 在不含 H₂S 的条件下, TAI 和 DPFTAI 的缓蚀效率均高于 93%, 当含有 2000 mg/L H₂S 后, DPFTAI 的缓蚀效率仍高达 91.96%, 且比 TAI 高出 18.22%。模拟计算表明, DPFTAI 有 3 个吸附中心, 分别为其咪唑啉环上的 2 个 N 原子和 DPFTAI 分子侧链上的 S 原子, 其与铁表面的相互作用能为 29.66 kcal/mol, 而 TAI 只有一个吸附中心, 为其分子上的 S 原子, 其与铁表面的相互作用能为 22.46 kcal/mol; DPFTAI 周围的 HS⁻ 浓度明显大于 TAI 周围的 HS⁻ 浓度。上述结果说明在 CO₂/H₂S 腐蚀体系中, DPFTAI 在钢材表面的吸附效果明显优于 TAI, 因此缓蚀效果更好。结论 通过丙炔醇对 TAI 进行改性后, 缓蚀剂 DPFTAI 抗 CO₂/H₂S 的腐蚀性能明显提高。吸附能力的提升是 DPFTAI 腐蚀抑制性能提高的主要原因。

关键词: CO₂/H₂S 腐蚀; 咪唑啉; 缓蚀剂; 炔醇

中图分类号: TG174.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2021)07-0345-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.07.036

The Corrosion Inhibition Effect of Propargynol-modified Midazolin on X65 Steel in CO₂/H₂S Co-existence System

LU Yuan^{1,2}, ZHANG Guo-xin^{1,2}, LIU Bao-shan², LIU Yan-xia^{1,2},
ZHANG Miao-wei^{1,2}, ZHAO Jing-mao³, FAN Bao-min⁴

(1.CenerTech Oilfield Chemical Co., Ltd, Tianjin 300450, China; 2.CNOOC Energetech-Drilling & Production Co., Ltd, Tianjin 300452, China; 3.College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 4.School of Materials and Mechanical Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China)

ABSTRACT: Imidazoline thiourea oleate (TAI) is a very good corrosion inhibitor for carbon steel in CO₂ corrosion environment,

收稿日期: 2021-03-06; 修订日期: 2021-04-22

Received: 2021-03-06; Revised: 2021-04-22

作者简介: 陆原(1982—), 男, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为油田化学、材料腐蚀与防护等。

Biography: LU Yuan (1982—), Male, Ph. D., Senior engineer, Research focus: oilfield chemistry, material corrosion and protection, et al.

引文格式: 陆原, 张国欣, 刘保山, 等. 丙炔醇改性硫脲基咪唑啉在 CO₂/H₂S 共存体系中对 X65 钢的腐蚀抑制作用[J]. 表面技术, 2021, 50(7): 345-350.

LU Yuan, ZHANG Guo-xin, LIU Bao-shan, et al. The corrosion inhibition effect of propargynol-modified midazolin on X65 steel in CO₂/H₂S co-existence system[J]. Surface technology, 2021, 50(7): 345-350.

however its corrosion inhibition performance in $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ co-existence system is poor. In order to improve the corrosion inhibition effect for X65 steel in $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ corrosion environment, Propargyl alcohol is used to modify TAI to obtain a new corrosion inhibitor-dipropargyl methoxy thioureido-imidazoline (DPFTAI). In this article, the inhibition effect and mechanism of TAI and DPFTAI is studied by dynamic weight loss corrosion experiment and electrochemical tests, and the results shown the inhibition efficiency of DPFTAI is significantly improved. Material Studio 7.0 software is employed to calculate the molecular orbital energies of TAI and DPFTAI, adsorption energy of inhibitor, Fukui index, surface interaction force and adsorption state, the interaction between corrosion inhibitor molecules and corrosive ions, etc. The experiment results show that the inhibition efficiency of TAI and DPFTAI are both higher than 93% in the absence of H_2S . When the H_2S content is 2000 mg/L, the inhibition efficiency of DPFTAI is still as high as 91.96%, which is 18% higher than that of TAI. DPFTAI has three adsorption centers, namely two N atoms on the imidazoline ring and S atoms on the side chain of the molecule. The interaction energy between DPFTAI and iron surface is 29.66 kcal/mol. While TAI has only one adsorption center, which is S atom on the molecule, and its interaction energy with iron surface is 22.46 kcal/mol. The HS^- concentration around $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ environment with DPFTAI inhibitor is significantly higher than that of TAI inhibitor, which further proves that DPFTAI has dramatically better adsorption effect and corrosion inhibition effect on carbon steel than TAI in $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ corrosion system.

KEY WORDS: $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ corrosion; imidazoline; corrosion inhibitor; propargyl alcohol

海上油田的原油含水量不断上升,油田的 CO_2 和 H_2S 腐蚀问题日益严重^[1-4]。咪唑啉及其衍生物类缓蚀剂是一种国内外各油田应用最广泛且效果总体良好的一种有机缓蚀剂^[5-10]。当腐蚀介质中不含硫化氢或含少量硫化氢时,咪唑啉衍生物缓蚀剂能很好地控制腐蚀,如硫脲基咪唑啉在我国海上油田得到了较广泛的应用。但在硫化氢含量较高时,硫脲基咪唑啉的缓蚀效果将明显降低,例如我国海上油田部分单井硫化氢含量达到 2000 mg/L 以上时,腐蚀问题明显加剧,通过补充加注增效缓蚀剂才能解决,给现场作业带来诸多不便。因此,很有必要通过改性来提高硫脲基咪唑啉缓蚀剂抗硫化氢腐蚀的能力,拓展其作为单剂使用的范围。为了指导有关改性化合物的研发,近年来,针对咪唑啉及其衍生物的构效关系进行了大量的基础研究工作^[11-13]。这些研究工作表明,引入新的官能团可以有效地提高咪唑啉类分子的缓蚀性能,同时单分子缓蚀剂的官能团和结构设计可以借鉴不同缓蚀剂分子之间的协同效应,即可将不同缓蚀剂分子上的官能团组合到其中一个分子上。

由于油田生产水中高浓度的硫化氢会极大地促进碳钢腐蚀时的阴极析氢反应^[14],也会增加溶液的酸性,因此盐酸缓蚀剂可能有一定的借鉴作用。V. Muralidharan 等^[15]对比了丙炔醇、丁炔醇和丁炔二醇在浓度为 1.0~8.0 mol/L 的盐酸溶液中的缓蚀效果,认为丙炔醇具有更显著的缓蚀效果。这是因为亚铁离子促进了炔醇的三维螯合,从而形成了多聚体膜。随着时间的增加,聚合物薄膜的厚度逐渐增加。M. Veliev 等^[16]合成出一种性能优异的抑制盐酸腐蚀的二乙炔醚,并发现起缓蚀作用的主要是两个末端炔键。N. Podobaeve 和 Y. Avdeev^[17-18]的研究发现在盐酸溶液中,丙炔醇能在碳钢表面生成一层聚合物保护膜并提供保护作用。因此,预测利用丙炔醇对硫脲基咪唑啉的

侧链氨基进行改性,可能提高咪唑啉抗 H_2S 腐蚀的性能。故本文研究了一种双炔丙基甲氧基硫脲基咪唑啉 (DPFTAI),通过失重试验、量子化学计算和分子相互作用力模拟运算等方法研究其缓蚀性能,发现 DPFTAI 具有 3 个吸附中心和更好的抗硫化氢腐蚀性能。

1 试验

1.1 介质与材料

试验溶液为中国南海某海上油田生产水,其化学组成见表 1。

表 1 试验用油田生产水化学组分

Tab.1 Chemical composition of experimental water

mg/L					
$\text{Na}^+ + \text{K}^+$	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	HCO_3^-	SO_4^{2-}
11 396	1185	766	19 655	166	2567

试验材质为 X65 钢,尺寸为 40 mm×13 mm×2 mm,化学组分见表 2。X65 钢试片用砂纸逐渐打磨至 1500 目,然后依次用清水、酒精和丙酮清洗,再用冷风吹干,放入干燥器干燥 4 h。试验前用梅特勒 MS204S 型电子分析天平称量。

表 2 X65 钢的化学组分分析

Tab.2 Chemical composition analysis of X65 steel

wt/%							
C	Mn	Si	P	Nb	Mo	S	Fe
0.08	1.17	0.30	0.026	0.009	0.009	0.004	Bal.

硫脲基咪唑啉 (TAI) 和双炔丙基甲氧基硫脲基咪唑啉 (DPFTAI) 的分子结构见图 1,合成方法参考文献[19]。

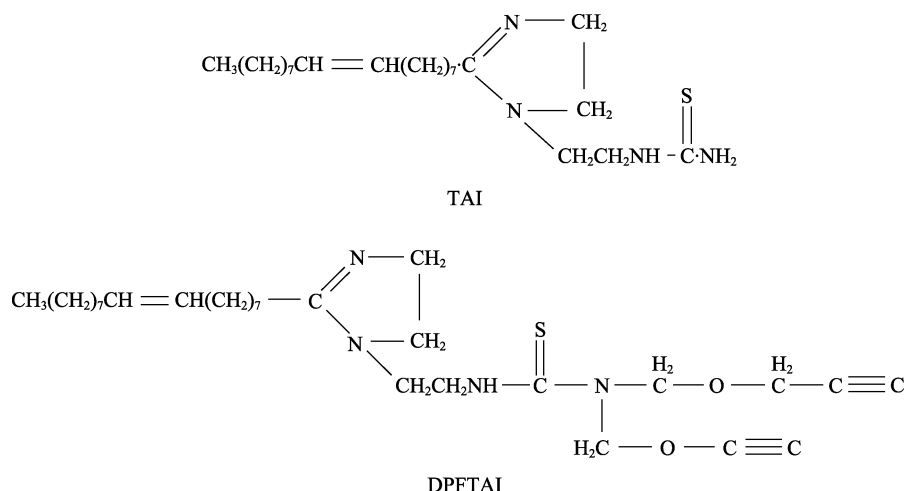


图 1 TAI 和 DPFTAI 的结构式
Fig.1 Chemical structures of TAI and DPFTAI

1.2 动态腐蚀试验

将 3 个 X65 钢平行试样完全浸没于盛有油田现场生产水的高压釜中, 加药浓度为 50 mg/L, 通氮气 1 h 除氧后, 通入 0.7 MPa CO₂ (含 0.2% (体积分数) H₂S), 再用氮气加压至 1 MPa, 然后升温至 60 °C, 流速为 1 m/s, 试验时间为 72 h。

试验结束后, 用酸洗液 (10% HCl+1% 乌洛托品, 质量分数) 清洗试片的腐蚀产物后, 放入干燥器干燥 4 h 后, 用梅特勒 MS204S 型电子分析天平称量, 计算试样的腐蚀速率。腐蚀速率计算公式如式 1, 缓蚀率的计算公式如式 2。

$$V = \frac{87\,600 \times \Delta W}{s \times t \times \rho} \quad (1)$$

式中: V 为均匀腐蚀速率, mm/a; ΔW 为腐蚀前后平行试样的平均失重, g; s 为试片的面积, cm²; ρ 为碳钢的密度, g/cm³; t 为试验时间, h。

$$\eta = \frac{V_0 - V}{V_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: η 为缓蚀率; V 、 V_0 分别表示不加缓蚀剂的腐蚀速率和添加缓蚀剂的腐蚀速率 (mm/a)。

1.3 电化学测试

仪器为 Gamry Interface 1000 电化学测试仪, 自制 X65 钢电极作为工作电极, 铂片为对电极, 饱和甘汞电极为参比电极。测试温度为 60 °C, 动电位极化电位扫描范围为 -200~+200 mV (相对于开路电位), 扫描速率为 0.5 mV/s。交流阻抗测试的频率范围为 100 kHz~0.01 Hz, 扰动的电位幅度为 ±5 mV。

1.4 计算机模拟计算

1.4.1 分子轨道能量计算

使用 Materials Studio 软件中的 DMol3 模块进行模拟运算, 计算分子的轨道能量和电子状态, 采用

B3LYP 方式进行能量优化。

1.4.2 分子在钢表面的吸附状态模拟计算

利用 Materials Studio 软件中的 Amorphous cell 工具, 构建 3 层有周期性边界条件的三维模型: 上层为全部固定的水分子层; 中层含有 1 个缓蚀剂分子、1000 个 H₂O、50 个 H₃O⁺、40 个 HCO₃⁻ 和 10 个 HS⁻ [19-20], 该层模型的长宽均设置为 2.866 nm; 下层是被固定的 Fe (001) 面的原子层, 厚度约为 1.15 nm。将 3 层完美拼接后, 使用 discover 模块进行模拟运算。模拟过程使用 pcff 力场, 温度定为 333 K, 压力值定为 1 MPa, 采用 Andersen 恒压控制。范德华作用力 (vdW) 则采用 Atom Based 模拟方法。长程库仑力 (Coulomb) 采用 Ewald 模拟方法。模拟过程中截断半径设置为 1.25 nm。

1.4.3 缓蚀剂分子与腐蚀离子间的相互作用情况模拟计算

利用 Amorphous cell 工具, 构建有周期性边界条件的三维模型, 在三维模型中放入 1 个缓蚀剂单分子, 1000 个 H₂O 分子, 50 个 H₃O⁺, 40 个 HCO₃⁻, 10 个 HS⁻。运算过程和参数设定与 1.4.2 节相同。利用 Forcite 工具中的径向分布函数 (Radial distribution function) 对三维模型的终态结构进行解析, 得到 HS⁻ 在缓蚀剂分子或离子周围的浓度分布曲线。

2 结果与讨论

2.1 TAI 和 DPFTAI 的缓蚀性能测试

2.1.1 动态失重试验

利用高温高压动态釜评价硫脲基咪唑啉 TAI 和 DPFTAI 在质量浓度为 50 mg/L 时的缓蚀性能, 结果见表 3。可以看出, DPFTAI 的抗二氧化碳性能优于 TAI; 同时在 2000 mg/L 硫化氢条件下, TAI 的缓蚀

性能明显下降,而 DPFTAI 的缓蚀性能仍然很优异,达到了 91.96%。

表 3 缓蚀剂在含或不含 2000 mg/L H₂S 的二氧化碳压力为 0.7 MPa 溶液中的性能

Tab.3 Corrosion inhibition effects of two inhibitors in 0.7 MPa CO₂ brine solution with and without 2000 mg/L H₂S

Inhibitor	Concentration of H ₂ S/(mg·L ⁻¹)	Mean corrosion rate/(mm·a ⁻¹)	Inhibition efficiency/%
Uninhibited	0	1.0322	
TAI	0	0.0677	93.44
DPFTAI	0	0.0506	95.10
Uninhibited	2000	0.6101	
TAI	2000	0.1602	73.74
DPFTAI	2000	0.0521	91.96

2.1.2 极化曲线

图 2 为 X65 钢在添加 TAI 和 DPFTAI 前后的腐蚀介质中的极化曲线。可以看出,添加两种缓蚀剂后 X65 钢的腐蚀电位均明显正移,自腐蚀电流密度均减小,说明 TAI 和 DPFTAI 均属于抑制阳极为主的缓蚀剂,对 CO₂/H₂S 腐蚀都有抑制作用。但 DPFTAI 的自腐蚀电流密度 (5.1×10^{-5} A/cm²) 小于 TAI (8.9×10^{-5} A/cm²),同时阳极极化曲线位于最右侧,说明其抑制效果优于 TAI。

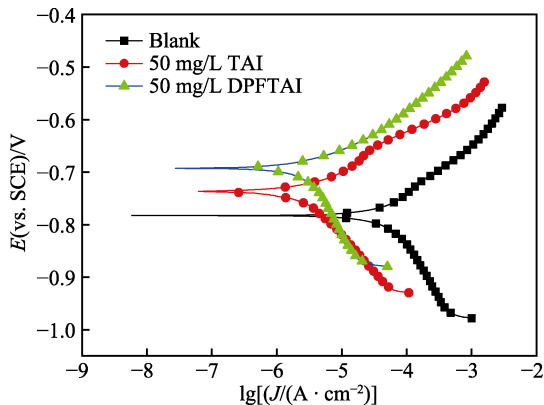


图 2 X65 钢在添加 TAI 和 DPFTAI 前后的腐蚀介质中的极化曲线

Fig.2 Polarization curves of steel X65 in corrosive media before and after adding TAI and DPFTAI

2.1.3 交流阻抗

图 3 为 X65 钢在添加 TAI 和 DPFTAI 前后的腐蚀介质中的 EIS 谱图。其中 Nyquist 图中容抗弧是个类似压扁的半圆,代表电极表面的电荷转移电阻,反映了腐蚀过程中阻力的大小。从图 3 中可以看出,添加 TAI 和 DPFTAI 后的金属电荷转移电阻要远远大于未添加缓蚀剂的金属电荷转移电阻。这表明添加 TAI 和 DPFTAI 后,电荷转移受到了较大的阻力,且 DPFTAI 的容抗弧半径明显大于 TAI,说明 DPFTAI 对 CO₂/H₂S 腐蚀的抑制作用明显优于 TAI。

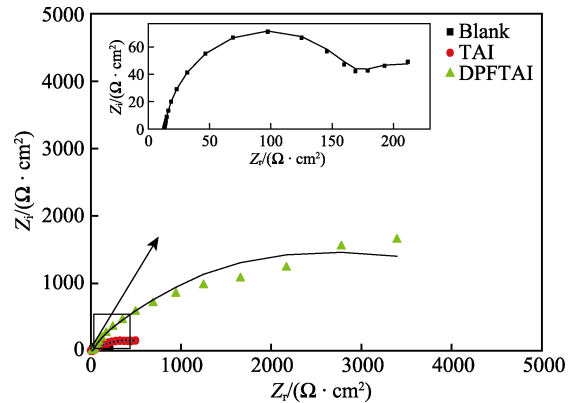


图 3 X65 钢在添加 TAI 和 DPFTAI 前后的腐蚀介质中 EIS 测试的 Nyquist 图

Fig.3 EIS of X65 steel in corrosive media before and after adding TAI and DPFTAI

2.2 模拟计算

2.2.1 轨道能量和 Fukui 指数

前线分子轨道理论^[19-21]认为,最低空轨道能量与最高占有轨道能量之差,即能隙 ΔE ,其值越小,吸附越稳定,分子的缓蚀效果将会越好。Fukui 指数用来分析反应活性点位和强弱,以及亲核亲电特性,可以表征缓蚀剂膜的稳定性。

模拟计算得到的分子轨道能量见表 4。由表 4 可知,DPFTAI 的能隙 ΔE 小于 TAI 的能隙,说明 DPFTAI 吸附更稳定,缓蚀效果更好。除碳氢原子外的其他原子的 Fukui 指数见表 5。由表 5 可知,TAI 有 1 个吸附中心,为 TAI 分子上的 S 原子,而 DPFTAI 有 3 个吸附中心,分别为咪唑啉环上的 2 个 N 原子和一个

表 4 TAI 和 DPFTAI 的轨道能量
Tab.4 Orbital energy of TAI and DPFTAI

Inhibitor	$E_{\text{HOMO}}/\text{eV}$	$E_{\text{LUMO}}/\text{eV}$	$\Delta E/\text{eV}$
TAI	-5.114	0.287	5.401
DPFTAI	-5.478	-1.000	4.478

表 5 除碳氢原子外其他原子的 Fukui 指数值
Tab.5 Fukui index of atoms of atoms other than carbon and hydrogen

Atomic positions		f^-	f^+
TAI	Imidazoline ring N (18)	-0.006	0.051
	ring N (19)	-0.004	0.007
	Side chain N (54)	0.033	0.033
	S (69)	0.593	0.229
DPFTAI	N (70)	0.035	0.037
	Imidazoline ring N (18)	0.13	-0.012
	ring N (19)	0.173	0.032
	N (62)	-0.003	0.075
	N (64)	0.006	0.007
	Side chain S (65)	0.063	0.323
	O (72)	-0.008	-0.02
	O (81)	0.01	0.021

DPFTAI 侧链分子上的 S 原子, 因此 DPFTAI 与金属基体表面的吸附明显更加稳定, 缓蚀效果更优异。该模拟计算结果与动态失重试验和电化学试验结果相吻合。

2.2.2 分子在钢表面的吸附状态模拟计算

图 4 是 TAI 和 DPFTAI 在 Fe 的 (001) 面的吸附平衡结构。从图 4 可以看出, TAI 呈现单点吸附的模式, 而 DPFTAI 是一种多点同时吸附的模式。通过模拟计算, DPFTAI 与铁表面的相互作用能为 29.66 kcal/mol, 大于 TAI 的 22.46 kcal/mol。因此, 可以推测, 当硫化氢引入腐蚀体系后形成 HS⁻, 与两种咪唑啉衍生物进行竞争吸附, 导致缓蚀性能下降, 而 DPFTAI 由于有 3 个吸附中心, 且与表面吸附的能力强, 相对 TAI 而言更不容易受到 HS⁻ 的影响, 具有更好的缓蚀性能。该模拟计算结果与动态失重试验和电化学试验结果相吻合。

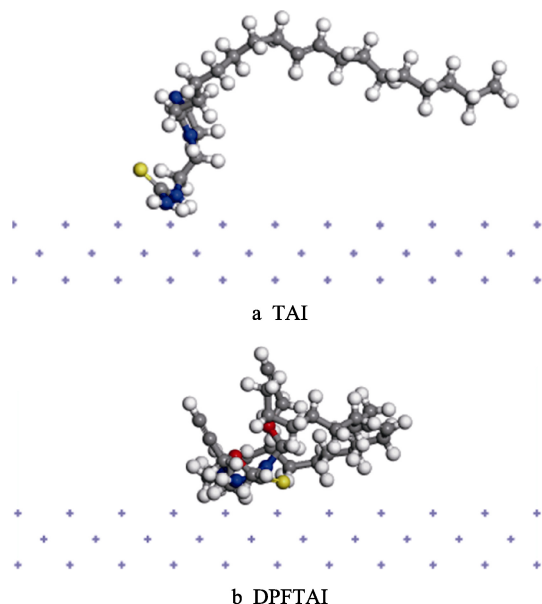
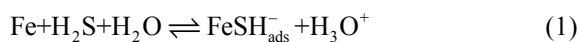


图 4 缓蚀剂分子 TAI 和 DPFTAI 在铁表面的吸附平衡构型
Fig.4 Balance adsorption structure of (a) TAI and (b) DPFTAI on the surface of iron

2.2.3 缓蚀剂分子与腐蚀离子间的相互作用情况模拟计算

H₂S 溶于水后将先产生 H⁺和 HS⁻, 然后 HS⁻在铁表面吸附, 使铁表面带负电, 形成 FeSH_{ads}⁻ [22-23], 反应机理如式(1)。H₂S 腐蚀的腐蚀产物 FeS 的形成过程如式(2)和式(3) [24-25], 阴极反应如式(4)和式(5) [26]。



根据以上机理, HS⁻在界面上的吸附、结合反应和脱离反应对于促进腐蚀过程起到了非常关键的作用, 因此缓蚀剂能否有效抑制腐蚀, 主要取决于能否阻碍 HS⁻的作用过程。图 5 为界面模拟计算得到的 TAI 和 DPFTAI 分子周围 HS⁻浓度随粒子间距的变化曲线。由图 5 可以看出, DPFTAI 周围 HS⁻浓度明显大于 TAI 周围的 HS⁻浓度。一方面, 缓蚀剂分子与 HS⁻发生竞争吸附, 部分缓蚀剂分子排挤掉表面吸附的 HS⁻, 直接吸附在碳钢表面, 被排挤掉的 HS⁻则集中在界面附近; 另一方面, 缓蚀剂分子也可能与吸附在铁表面的 HS⁻发生相互作用, 形成“桥接”作用, 促进缓蚀剂分子在界面上的吸附, 将水层隔开。因此, 如果缓蚀剂周围 HS⁻ (忽略 HS⁻在 Fe 表面吸附的影响, 将 FeSH_{ads}⁻ 也简化为 HS⁻, ads 代表吸附) 浓度峰值越大, 则表明缓蚀剂分子在界面上的吸附越多, 可以推测缓蚀效果越好 [20]。以上结果说明在 CO₂/H₂S 腐蚀体系中, DPFTAI 在钢材表面的吸附效果明显优于 TAI, 缓蚀效果明显优于 TAI。该模拟计算结果与动态失重试验和电化学试验结果相吻合。

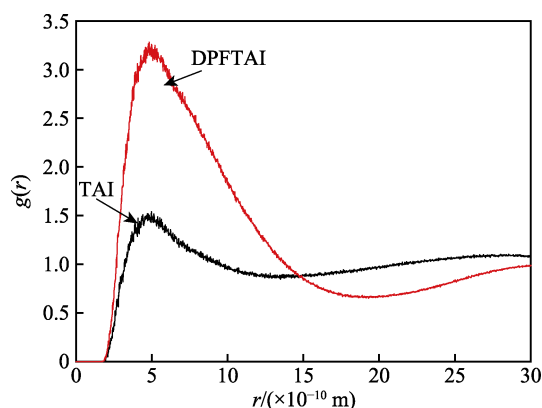


图 5 界面模拟计算得到的 TAI 和 DPFTAI 分子周围 HS⁻浓度随粒子间距的变化曲线

Fig.5 Curves of HS⁻ concentration around TAI and DPFTAI molecules with particle spacing

3 结论

1) 动态失重试验、电化学试验表明, 通过丙炔醇改性 TAI 获得的 DPFTAI 对 X65 管线钢在 CO₂/H₂S 中的腐蚀防护性能明显提高。在不含 H₂S 的条件下, 两者的缓蚀效率均高于 93%, 当含有 2000 mg/L H₂S 后, DPFTAI 的缓蚀效率仍高达 91.96%, 且比 TAI 高出 18.22%。

2) 通过第一性模拟计算发现, TAI 只有 1 个吸附中心, 与铁表面的相互作用能为 22.46 kcal/mol, 而 DPFTAI 有 3 个吸附中心, 与铁表面的相互作用能较大, 为 29.66 kcal/mol, 且 DPFTAI 周围的 HS⁻浓度明显大于 TAI 周围的 HS⁻浓度, 说明在 CO₂/H₂S 腐蚀体系中, DPFTAI 在 Fe 表面的吸附效果明显优于 TAI。

因此, 吸附能力的提升是 DPFTAI 腐蚀抑制性能提高的主要原因。

参考文献:

- [1] ZHANG C, ZHAO J M. Effects of pre-corrosion on the corrosion inhibition performance of three inhibitors on Q235 steel in CO₂/H₂S saturated brine solution[J]. Int j electrochem sci, 2017, 12: 9161-9179.
- [2] KERMANI M B, MORSHED A. Carbon dioxide corrosion in oil and gas production a compendium[J]. Corrosion, 2003, 59(8): 659-683.
- [3] FIERRO G, INGO G M, MANCIA F. XPS Investigation on the corrosion behavior of 13Cr-martensitic stainless steel in CO₂-H₂S-Cl-environments[J]. Corrosion, 1989, 45: 814.
- [4] MASAMURA K, HASHIZUME S, SAKAI J, et al. Polarization behavior of high-alloy OCTG in CO₂ environment as affected by chlorides and sulfides[J]. Corrosion, 1987, 43: 359.
- [5] ZHAO J M, CHEM G H. The synergistic inhibition effect of oleic-based imidazoline and sodium benzoate on mild steel corrosion in a CO₂-saturated brine solution[J]. Electrochimica acta, 2012, 69: 247-255.
- [6] DUMIE W, KINSELLA B, JEFFERSON A, et al. A study of the adsorption properties of commercial carbon dioxide corrosion inhibitor formulations[J]. J appl electrochem, 2001, 31: 1221.
- [7] RAMACHANDRAN S, JOVANCICEVIC V. Molecular modeling of the inhibition of mild steel carbon dioxide corrosion by imidazolines[J]. Corrosion, 1999, 55: 259.
- [8] TAN Y J, BAILEY S, KINSELLA B. An investigation of the formation and destruction of corrosion inhibitor films using electrochemical impedance spectroscopy(EIS)[J]. Corros sci, 1996, 38: 1545.
- [9] AL-SABBAGH A M. Organic corrosion inhibitors for steel pipelines in oilfields[J]. Anti-corrosion method and materials, 1996, 43: 1-16.
- [10] ZHANG K G, XU B, YANG W Z. Halogen-substituted imidazoline derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solution[J]. Corros sci, 2015, 90: 284-295.
- [11] ZHAO J M, GU F, ZHAO T, et al. Corrosion inhibition performance of imidazoline derivatives with different pendant chains under three flow rates in high-pressure CO₂ environment[J]. Res chem intermed, 2016, 42: 5753-5764.
- [12] WANG B, DU M, ZHANG J, et al. Electrochemical and surface analysis studies on corrosion inhibition of Q235 steel by imidazoline derivative against CO₂ corrosion[J]. Corros sci, 2011, 53: 353-361.
- [13] JIANG X, ZHENG Y, KE W. Effect of flow velocity and entrained sand on inhibition performances of two inhibitors for CO₂ corrosion of N80 steel in 3% NaCl solution[J]. Corros sci, 2005, 47: 2636-2658.
- [14] 唐俊文, 邵亚薇, 郭金彪, 等. 碳钢在 90 ℃、H₂S-HCl-H₂O 环境下的腐蚀行为 I: H₂S 浓度对碳钢腐蚀行为的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2011, 31(1): 28-33.
- [15] TANG Jun-wen, SHAO Ya-wei, GUO Jin-biao, et al. Corrosion behavior of carbon steel in H₂S-HCl-H₂O at 90 ℃ I: The effect of H₂S concentration on the corrosion behavior of carbon steel[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2011, 31(1): 28-33.
- [16] MURALIDHARAN V S, UDUMANMOHIDEEN A M, ARUNMOZHISELAVAN R. Mechanism of inhibition of iron corrosion in HCl by acetylenicalcohols[J]. Anti-corrosion methods and materials, 1995, 42(5): 17-20.
- [17] VELIEV M G, AGAEV N M, SHATIROVA M I, et al. Synthesis diacetylenic ethers with terminal acetylenic bonds and studying them as inhibitors of steel corrosion in hydrochloric acid[J]. Russian journal of applied chemistry, 2010, 83(11): 1957-1961.
- [18] PODOBAEV N I, AVDEEV Y G. Temperature and time effects on the acid corrosion of steel in the presence of acetylenic inhibitors[J]. Protection of metals, 2001, 37(6): 529-533.
- [19] PODOBAEV N I, AVDEEV Y G. A review of acetylene compounds as inhibitors of acid corrosion of iron[J]. Protection of metals, 2004, 40(1): 7-13.
- [20] LU Y, WANG W, ZHANG C, et al. A novel imidazoline derivative used as an effective corrosion inhibitor for carbon steel in a CO₂/H₂S environment[J]. Int j electrochem sci, 2019, 14: 8579-8594.
- [21] ZHANG C, ASL V Z, LU Y, et al. Investigation of the corrosion inhibition performances of various inhibitors for carbon steel in CO₂ and H₂S environments[J]. Corrosion engineering, science and technology, 2020, 55(4): 1-9.
- [22] ZHANG J, QIAO G M, HU S Q, et al. Theoretical evaluation of corrosion inhibition performance of imidazoline compounds with different hydrophilic groups[J]. Corros sci, 2011, 53: 147.
- [23] MA H, CHENG X, LI G, et al. The influence of hydrogen sulfide on corrosion of iron under different conditions[J]. Corros sci, 2000, 42: 1669-1683.
- [24] IOFA Z A, BARRAKOV V V. Influence of anion adsorption on the action of inhibitors on the acid corrosion of iron and cobalt[J]. Electrochimica acta, 1964, 9: 1645-1653.
- [25] SHOESMITH D W, RUMMERY T E, BAILEY M G, et al. Electrochemical formation of sulfur at stainless steel surfaces[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1980, 127: 27-30.
- [26] SHOESMITH D W, TAYLOR P, BAILEY M G, et al. The formation of ferrous mono sulfide polymorphs during the corrosion of iron by aqueous hydrogen sulfide at 21 ℃[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1980, 127: 1007-1015.
- [27] RICHARD D, LUTHER G W. Chemistry of iron sulphides[J]. Chem rev, 2007, 107: 514-562.