

喹啉季铵盐与有机胺复配缓蚀剂的 酸化缓蚀机理研究

王蓉莎 邓皓

(江汉石油学院应用化学系, 江陵 434102)

摘要 笔者以喹啉季铵盐和有机胺为原料复配的缓蚀剂, 能耐高温、耐浓盐酸, 酸化缓蚀性能优良。文中应用电化学极化曲线法和吸附理论对这种缓蚀剂的缓蚀机理进行了讨论, 认为该缓蚀剂属于混合型缓蚀剂, 它对金属腐蚀的阴、阳极过程同时起抑制作用。其原因是盐酸中的 Cl^- 与该缓蚀剂中的有机阳离子以交错吸附方式吸附于金属铁表面, 表面吸附力大, 吸附膜稳定性强, 缓蚀作用高。实验表明该缓蚀剂的缓蚀效率可达92.4%以上。另外, 缓蚀增效剂与该缓蚀剂在盐酸性溶液中能产生一定的缓蚀协同效应。

主题词 酸化设备; 缓蚀保护; 缓蚀剂; 机理; 腐蚀评定; 吸附; 协同效应

中图分类号 TE357.14; O646 [6]

第一作者简介 王蓉莎, 女, 1960年生, 1982年大学毕业, 硕士, 讲师

在油井酸化施工中, 设备的腐蚀是由金属的阳极溶解反应和阴极析氢反应造成的。铁在酸溶液中的腐蚀速度受阳极或阴极过程反应速度的影响, 如果反应速度慢, 铁的腐蚀速度也慢。在酸液中加入缓蚀剂能降低阳极或阴极过程的反应速度或同时降低两个过程的反应速度。按缓蚀剂对电极过程的主要作用, 缓蚀剂可分为阳极型、阴极型和混合型3种。无论属于何种类型缓蚀剂, 其缓蚀效果与缓蚀剂在金属表面吸附膜的稳定性和致密性有关。目前采用的缓蚀剂很少是单种缓蚀物质的; 多种缓蚀物质复配使用往往比单一缓蚀物质的效果好得多, 因为在复配缓蚀剂时常常考虑了阴极型和阳极型缓蚀物质的复配。笔者选择了以抑制阴极析氢反应为主的喹啉季铵盐和以抑制金属阳极溶解为主的有机胺制成复配缓蚀剂, 实验表明, 在盐酸浓度为12%~34%、温度为90~150℃的状态下不需要复配甲醛、丙炔醇或碘化物等缓蚀增效剂, 其缓蚀效果仍然优于国内许多产品。该缓蚀剂抗 H_2S 危害性能显著, 可用于含 H_2S 油气田的酸化施工; 对于含有HF的盐酸溶液产生的腐蚀也有很好的抑制作用, 因此也可用于砂岩储层的解堵酸化。

分析缓蚀剂在金属表面的吸附膜的稳定性和致密性, 通常的方法是在已知缓蚀剂浓度和缓蚀效率后, 探讨缓蚀剂在金属表面的吸附规律, 确立其吸附等温方程式, 从而深入研究缓蚀剂在金属表面的成膜机理。但是对于复合型缓蚀剂, 起缓蚀作用的不是单一物质, 这给用吸附等温式来研究其缓蚀机理带来了困难。本文试图用电化学的极化曲线法和吸附理论对这种复配缓蚀剂的缓蚀机理进行研究。

1 喹啉季铵盐与有机胺复配缓蚀剂的抑制作用

在浓度为 1 mol/L 的盐酸溶液中, 插入铁电极, 分别加入不同浓度的喹啉季铵盐与有机胺复配缓蚀剂, 进行缓蚀效果实验。采用动电位扫描法^[1]测量铁的极化曲线, 见图 1 (图中, 曲线 0, 0' 为未加复配缓蚀剂; 曲线 1, 1' 为加 0.01% 复配缓蚀剂; 曲线 2, 2' 为加 0.03% 复配缓蚀剂; 曲线 3, 3' 为加 0.1% 复配缓蚀剂; 曲线 4, 4' 为加 0.3% 复配缓蚀剂)。在图 1 中, 从极化曲线上呈直线关系的塔菲尔区往外推, 两条外推线的交点对应的纵坐标为腐蚀电位 E_{corr} , 对应的横坐标就是腐蚀电流密度对数 $\lg I_{\text{corr}}$ 。按法拉第定律, 腐蚀电流密度与腐蚀速度成正比^[2], 腐蚀电流密度越小, 金属的腐蚀速度就越慢。从图 1 可见, 加入这种复配缓蚀剂并随着其浓度的增加, 铁的阴、阳极极化曲线明显向低电流方向移动, 腐蚀电流不断减小, 这表明该复配缓蚀剂对盐酸溶液中的铁电极起到了缓蚀作用。

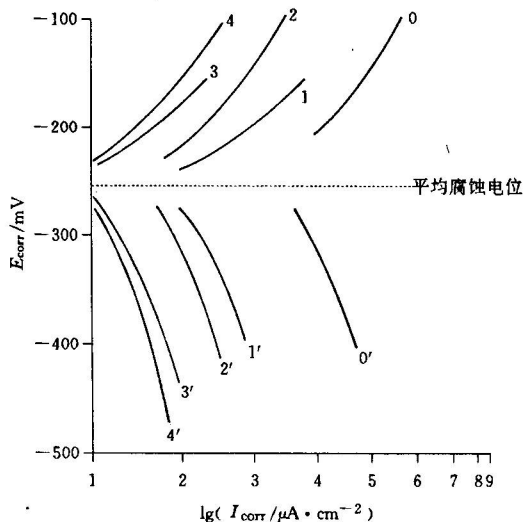


图 1 铁在含复合缓蚀剂的盐酸中的极化曲线

由图 1 可得到盐酸溶液中不同浓度的这种复配缓蚀剂的 E_{corr} 、腐蚀电流密度 I_{corr} 和阴、阳极极化曲线的塔菲尔斜率 b_a, b_c , 并可算出缓蚀效率 η_E (见表 1)。由表 1 可见, $E_{\text{corr}}, b_a, b_c$ 变化都很小, I_{corr} 却减少很多。

表 1 铁在加有复配缓蚀剂的盐酸溶液中的实验测算数据

复配缓蚀剂加量/%	$E_{\text{corr}} / \text{mV}$	$I_{\text{corr}} / \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$	b_a	b_c	$\eta_E / \%$
0.01	-265	53.70	83	128	92.4
0.03	-264	30.20	85	125	95.7
0.1	-263	15.13	87	126	97.8
0.3	-263	14.18	89	127	98.0

由图 1 和表 1 可推断, 该复配缓蚀剂属于混合型缓蚀剂, 它对铁腐蚀的阴、阳极过程同时起抑制作用。这正好与文献 [3] 指出的有机胺主要阻滞铁的阳极溶解和文献 [4] 指出的季铵阳离子缓蚀剂主要抑制 H^+ 在阴极析氢反应的结论相符。

2 铁缓蚀成膜机理

通过上面的实验, 虽然知道了这种缓蚀剂对阴阳极过程都有阻滞作用, 但对它在铁表面的成膜机理仍不清楚, 为了弄清其成膜机理, 有必要进一步研究阴离子对铁腐蚀行为及

对这种缓蚀剂缓蚀行为的影响。

阴离子如 Cl^- , Br^- , SH^- 和 SCN^- 等在酸性介质中对铁腐蚀行为的影响一直是人们关注和研究的课题。资料表明, 探讨这些阴离子在硫酸溶液中对铁腐蚀行为的影响较多, 结论比较一致^[1~3,5]。但是这些阴离子在盐酸溶液中的情况是否一样还不清楚, 因为盐酸溶液中本来就存在大量 Cl^- , Cl^- 对铁的腐蚀行为影响如何? Cl^- 对阳离子型缓蚀剂的缓蚀行为有何影响? 这些问题的存在, 使得对盐酸溶液中缓蚀剂与阴离子的协同作用研究相对较少一些。然而对碳酸盐岩地层酸化均采用盐酸, 复配的缓蚀剂又是针对盐酸介质的, 因此有必要研究 Cl^- 对铁腐蚀行为的影响。

盐酸溶液中的 Cl^- 能否吸附在裸露的铁表面, 很难直接通过挂片实验或测定盐酸中铁的极化曲线得出结论。但由文献 [1] 可知, 铁在 0.5 mol/L 浓度的硫酸溶液中 (25°C), 当使用含 $\text{N}-10$ 烷基吡啶氢氧化物 (I) $1.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 或 $\text{N}-10$ 烷基-3, 5-二甲基吡啶氢氧化物 (II) $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 的缓蚀剂时, 阳极极化曲线改变不大, 阴极极化曲线则有不同程度下移, 但塔菲尔斜率基本不变, 说明缓蚀物质只是阻滞了铁的阴极析氢过程, 是阴极型缓蚀剂。但当这两种缓蚀物质的阴离子浓度改变为 $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 的 Br^- 时, 阴、阳极过程都受到较大抑制, 缓蚀效率增加, 这两种缓蚀物质成为混合型缓蚀剂。它们的塔菲尔斜率也有改变, 很可能是 Br^- 在铁表面有特性吸附, 使电极表面带负电荷, 增强了对吡啶基阳离子的物理吸附, 从而提高了缓蚀效率。另外由文献 [1] 可知, 铁在 1 mol/L 浓度的盐酸溶液中同样条件下的 I_{corr} 比在硫酸溶液中小, 这说明卤素离子在酸性介质中都具有一定的缓蚀作用。由此可见, HCl 溶液中的 Cl^- 在铁表面也能发生特性吸附, 使电极表面带负电荷, 增强了对混合型缓蚀剂中有机阳离子的吸附, 二者产生缓蚀协同效应, 使加入很少量的这种混合型缓蚀剂就有很高的缓蚀效率。

对于铁在含有机胺和卤素离子的酸性溶液中的缓蚀吸附方式, 文献 [3] 提出了2种模式, 见图2。笔者认为 Cl^- 与缓蚀剂中的有机阳离子在铁表面发生的是交错吸附(见图2(b))。正是由于这种吸附方式, 使吸附层的横向吸引力增大, 吸附膜更为致密。同时二者均具有能与铁的外层空轨道形成配位键的孤对电子或 π 电子, 使吸附层与金属表面作用力增强, 吸附膜稳定性提高。

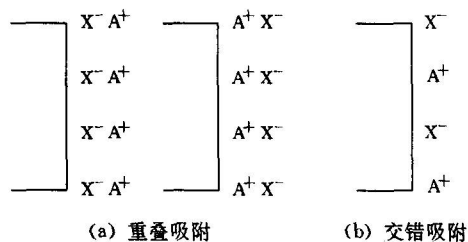


图2 联合吸附模型

3 缓蚀增效剂在盐酸中的缓蚀协同效应

前面提到的硫酸溶液中 I^- , Cl^- , Br^- 等阴离子可以促进有机阳离子型缓蚀剂在铁表面的吸附作用, 且由于 I^- 在铁表面的吸附能力远远大于 Cl^- ^[6], 所以 I^- 的促进作用会更大。在盐酸溶液中, 大量存在的阴离子是 Cl^- , 那么加入少量的 I^- 对铁的腐蚀行为又有何影响呢? 通过实验发现, 在 1 mol/L 浓度的盐酸溶液中加入 I^- (如 KI), 随着 I^- 离子浓度的增大其腐蚀电流不断降低, 缓蚀效率不断提高(表2), 这说明 I^- 在铁表面也发生了特性吸附。在酸性溶液中, I^- 对铁腐蚀行为的影响, 一直存在两种看法^[3]: 一种认为 I^- 参与铁的阳极溶解

反应；一种认为 I^- 由于覆盖效应阻化了铁的腐蚀，不参与铁的溶解反应。对上述结果分析，笔者认为 I^- 也与 Cl^- 一样，由于覆盖效应起到了一定的缓蚀作用。

表2 铁在加有 1 mol/L 浓度 I^- 的 HCl 溶液中的缓蚀实验数据 (30℃)

$[I^-] / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$E_{\text{corr}} / \text{mV}$	$I_{\text{corr}} / \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$	$\eta_E / \%$
1.0×10^{-4}	-260	692	2.3
5.0×10^{-4}	-260	660	6.8
1.0×10^{-3}	-261	562	20.6
5.0×10^{-3}	-262	398	43.8
1.0×10^{-2}	-262	199	71.8

如果在含有喹啉季铵盐与有机胺复配缓蚀剂的盐酸溶液中加入吸附能力强的 I^- ，缓蚀效率又如何呢？实验表明，该缓蚀剂在未加缓蚀增效剂时，缓蚀效率 η_E 已高达 92.4% 以上（见表 1）。当加入 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 浓度的 I^- 后， I^- 与缓蚀剂中有机阳离子仍按交错方式吸附于铁表面，形成的吸附层稳定性更高，此时缓蚀增效剂与复配缓蚀剂发生缓蚀协同效应，缓蚀作用得到加强，缓蚀效率 η_E 有所提高（表 3）。

表3 铁在加有复配缓蚀剂和缓蚀增效剂的盐酸溶液中的缓蚀实验数据 (30℃)

复合型缓蚀剂加量/%	$E_{\text{corr}} / \text{mV}$	$I_{\text{corr}} / \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$	$\eta_E / \%$
0.01	-265	35.40	94.9
0.03	-265	25.00	96.5
0.1	-263	13.80	98.1
0.3	-264	12.01	98.3

但我们看到，表 1 和表 3 中的缓蚀效率 η_E 相差不大，这表明在盐酸溶液中只需加入喹啉季铵盐与有机胺复配缓蚀剂，不需要复配碘化物等缓蚀增效剂，其缓蚀效果即可达到要求。如果要将这种复配缓蚀剂用于高于 160℃ 的盐酸环境中，只要加入适量的 KI 作增效剂就行了。

4 结 语

通过以上分析得知，在盐酸溶液中，无机阴离子 Cl^- ， I^- 对铁的腐蚀反应都有抑制作用，由于吸附能力的不同， I^- 的抑制作用较 Cl^- 离子强。在盐酸溶液中喹啉季铵盐与有机胺复配缓蚀剂与 Cl^- ， I^- 对铁腐蚀具有明显的缓蚀协同效应，它们联合吸附于铁表面以覆盖效应阻滞铁腐蚀进行。由于这种复配缓蚀剂是一种混合型缓蚀剂，合成时又考虑了它与无机阴离子的缓蚀协同效应，所以它不仅能耐高温、耐浓盐酸的腐蚀，并且能抗 H_2S 和 HF 的腐蚀。由此可见，要得到一种性能优良的缓蚀剂，对所选择的适用于该条件下缓蚀剂的缓蚀作用机理必须有足够的认识，并将其作为选择缓蚀剂的理论依据。

参 考 文 献

- 1 杨文治, 黄魁元. 缓蚀剂. 北京: 化学工业出版社, 1989. 30~32
- 2 魏宝明. 金属腐蚀理论及应用. 北京: 化学工业出版社, 1985. 25~178
- 3 叶康民. 缓蚀剂的协同效应. 材料保护, 1990, (1-2): 38
- 4 陈家坚. 季铵盐缓蚀剂. 金属腐蚀与防护. 1985, (1): 29
- 5 郭稚孤主编. 缓蚀剂及其应用. 武汉: 华中工学院出版社, 1987. 101~126
- 6 汪群拥, 尹占兰. 缓蚀剂的设计与HSAB理论. 金属腐蚀与防护, 1993, (2): 100~108

[本文责任编辑 舒 干]

Inhibition Principles of the Compound Acidizing Corrosion Inhibitor Made from Quinoline Quaternary Ammonium Salt and Organoamine

Wang Rongsha Deng Hao

(Jiangnan Petroleum Institute, Jiangling 434102, China)

ABSTRACT A new type of acidizing corrosion inhibitor is synthesized, made from quinoline quaternary ammonium salt and organoamine, which is thermostable and hydrochloric-acid-resisting, and has good performance for acidizing inhibition. It is discussed for protection mechanism of the inhibitor with the electrochemical polarization curves and the adsorption theory, and suggested that the inhibitor belongs to combined type which retards cathodic and anodic process of metal corrosion at the same time. This is caused by the fact that chlorid ion in the hydrochloric acid and organic cationic in the inhibitor are adsorbed on surface of the metallic iron. The experimental results show the inhibitor has the inhibition efficiency up to 92.4%. In addition, the inhibition synerism may be resulted from the synergist and the inhibitor in hydrochloric solution.

SUBJECT TERMS acidizing equipment; inhibition protection; corrosion inhibitors; mechanism; corrosion evaluation; co-operative effect