饱和CO_2盐水溶液中咪唑啉缓蚀剂在碳钢表面上的吸附行为

艾俊哲[1] 刘东[1] 郭兴蓬[1] 柯吕雄[2] 张国礼[2] 欧光尧[2] 朱其佳[2]

（1. 华中科技大学化学系，湖北武汉，430074;

2. 中海石油[中国]有限公司湛江分公司，广东湛江，524057）

摘 要: 采用动电位极化曲线对咪唑啉缓蚀剂进行了测试，研究了在饱和CO_2的 1%NaCl水溶液中，缓蚀剂在碳钢表面的吸附行为。结果表明，该缓蚀剂是一种阳极吸附型缓蚀剂，其缓蚀率随缓蚀剂浓度(3×10^{-5}-1.5×10^{-3} mol/L)的增加而增加、随温度的升高而降低(30-60℃)。文中讨论了碳钢溶解的热力学方程并探讨了缓蚀剂的吸附模型。

关键词: 二氧化碳，咪唑啉缓蚀剂，缓蚀率，吸附

1 引言

咪唑啉类腐蚀缓蚀剂在酸性溶液中具有很高的缓蚀效率，目前已被广泛地用于油气工业中防止因二氧化碳引起的设备与管道的腐蚀失效。本工作以不饱和脂肪酸和有机胺为原料，合成了一种咪唑啉酰胺类缓蚀剂（MA）。

采用动电位极化曲线对咪唑啉缓蚀剂（MA）进行了测试，研究了在饱和CO_2的 1%NaCl水溶液中，缓蚀剂在碳钢表面的吸附行为。结果表明，该缓蚀剂是一种阳极吸附型缓蚀剂，其缓蚀率随缓蚀剂浓度的增加而增加、随温度的升高而降低，缓蚀剂在碳钢表面的吸附满足El-Awady etc.动力学模型。

2 实验部分

2.1 材料性质

电极采用 API N80 钢作试验材料，其成分如表 1。

Table 1 Chemical composition of N80 steel

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Mo
0.38～0.45	0.15～0.35	1.55～1.85	≤0.025	≤0.025	<0.20	<0.20	<0.20	0.15～0.25

2.2 动电位极化曲线测试

采用三电极体系，以饱和甘汞电极为参比电极，铂电极为对电极。采用动电位扫描（扫描电位：-0.2 ～ +0.2 V vs. E_{corr}，扫描速度：0.5 mV/S）测定了各体系（实验介质为饱和了CO_2的 1%NaCl水溶液）中的阴阳极极化曲线。缓蚀剂的增加浓度范围：3×10^{-5}-1.5×10^{-3} mol/L，实验温度范围：30-60℃。

3 结果与讨论

在饱和CO_2的 1%NaCl水溶液中，在不同缓蚀剂浓度、不同温度条件下对N80 钢电极进行了动电位极化曲线测试，图 1 示出了 30℃时不同缓蚀剂浓度时的极化曲线，图 2 示出了不同温度下浓度为1.6×10^{-4}mol/L的缓蚀剂MA溶液中的极化曲线。对所有测试结果进行拟合，得出了如表 2 所示的电化学参数。

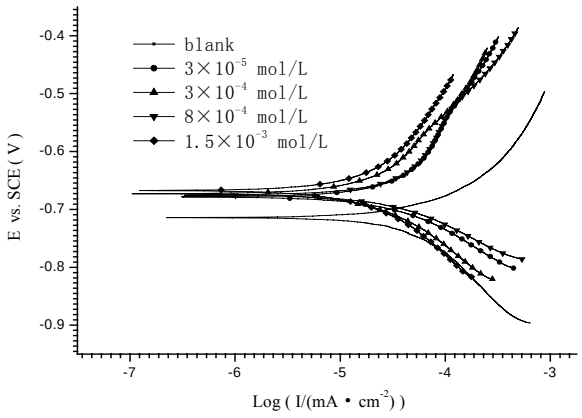


Fig.1 Typical potentiodynamic polarization curves for N80 in CO_2 -saturated 1%NaCl solution containing different concentrations of inhibitor MA at 30℃

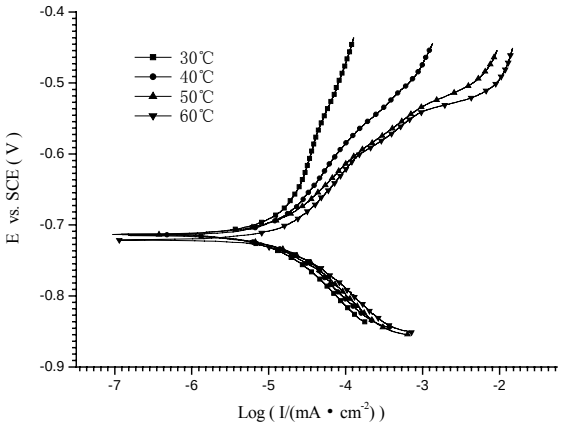


Fig.2 Typical potentiodynamic polarization curves for N80 in CO_2 -saturated 1%NaCl solution containing 1.6×10^{-4}mol/L inhibitor MA at different temperatures

图 1 表明，加入缓蚀剂MA后，阳极极化曲线和阴极极化曲线都向左移动，腐蚀电位变正；随着缓蚀剂浓度的增加，腐蚀电位变得更正，腐蚀电流密度减小；这表明缓蚀剂MA主要抑制了腐蚀的阳极过程，是一种抑制阳极型缓蚀剂。且随着缓蚀剂浓度的增大，抑制腐蚀能力增大。图 2 表明同缓蚀剂（MA）浓度（1.6×10^{-4}mol/L）条件下，升高温度腐蚀电流密度也增大了，阴极和阳极特别是阳极极化行为变化显著。而腐蚀电位只有微小的变化。这种现象可能是由于吸附在碳钢表面的缓蚀剂分子随温度的升高发生了解吸附作用产生的。缓蚀剂的脱附明显地减少了对阳极过程的抑制作用，这也说明该缓蚀剂是阳极抑制型缓蚀剂。

Table 2 Electrochemical parameters, coverage and protection efficiency for mild steel in CO_2 -saturated 1%NaCl solution in the presence of different concentrations of MA from electrochemical method at different temperatures.

Temperature	C	$-E_{corr}$	I_{corr}	Tafel slope		θ	IE
（℃）	mol/L	(mV)	($mA\cdot cm^{-2}$)	B_a（$mV\cdot dec^{-1}$）	B_c（$mV\cdot dec^{-1}$）		（%）
	0	0.71	0.077	116	90		
	3×10^{-5}	0.69	0.048	112	66	0.38	37.7
30	3×10^{-4}	0.69	0.034	109	67	0.56	55.8
	8×10^{-4}	0.68	0.014	101	76	0.82	81.8
	1.5×10^{-3}	0.67	0.007	106	75	0.91	90.9
	0	0.71	0.098	102	83		
	3×10^{-5}	0.71	0.065	97	80	0.34	33.7
40	3×10^{-4}	0.71	0.05	96	73	0.49	49.0
	8×10^{-4}	0.71	0.024	89	67	0.76	75.5
	1.5×10^{-3}	0.71	0.013	91	67	0.87	86.7
	0	0.72	0.128	91	98		
	3×10^{-5}	0.69	0.088	76	95	0.31	31.3
50	3×10^{-4}	0.70	0.071	80	87	0.45	44.5
	8×10^{-4}	0.70	0.059	76	91	0.54	53.9
	1.5×10^{-3}	0.69	0.051	61	88	0.60	60.2
	0	0.71	0.162	108	86		
	3×10^{-5}	0.72	0.13	93	75	0.20	19.8
60	3×10^{-4}	0.72	0.12	96	73	0.26	25.9
	8×10^{-4}	0.72	0.112	102	68	0.31	30.9
	1.5×10^{-3}	0.72	0.105	92	75	0.35	35.2

缓蚀剂分子在碳钢表面的覆盖度 θ 可用如下公式计算：

$$\theta = \frac{I_{corr}^{0} - I_{corr}}{I_{corr}^{0}} \qquad (1)$$

这里 I_{corr}^{0} 表示未加入缓蚀剂 MA 时的腐蚀电流密度； I_{corr} 表示加入缓蚀剂 MA 时的腐蚀电流密度；腐蚀电流密度的获得采用 Tafel 极化曲线法对各体系进行测试后拟合的结果。

缓蚀率（IE）由于如下方程求得：

$$\text{IE}（\%）=\theta\times 100 \qquad （2）$$

图 3 示出了不同温度下缓蚀率 IE 与缓蚀剂浓度的对数关系示意图。很显然，在同温度下，缓蚀率随缓蚀剂浓度的增大而增加；同缓蚀剂浓度条件下，缓蚀率随温度的增大而降低。

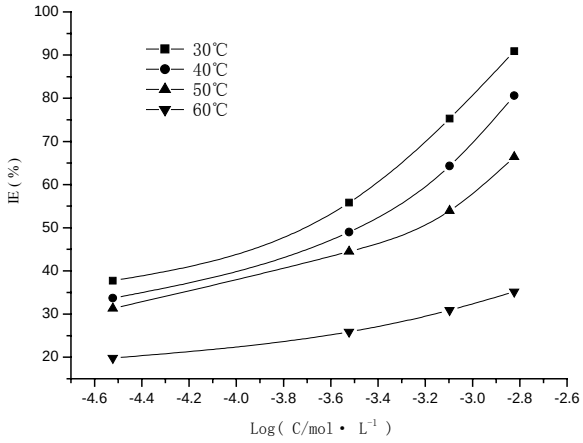


Fig.3 The relationship of IE-logC at different temperatures

为了研究温度对缓蚀剂缓蚀率的影响，我们引进了Arrhenius方程：

$$\log(V_{corr})=\frac{E^{0}}{RT}+A \qquad （3）$$

这里 V_{corr} 为反应速率，腐蚀反应中可用 I_{corr} 表示， E^{0} 为反应活化能，R 为气体常数，T 为绝对温度，A 为常数。所以方程可写为：

$$\log(I_{corr})=\frac{E^{0}}{RT}+A \qquad （3a）$$

对 $\log(I_{corr})\sim\frac{1}{T}$ 作图，通过直线的斜率可求得活化能。如图 4 所示：

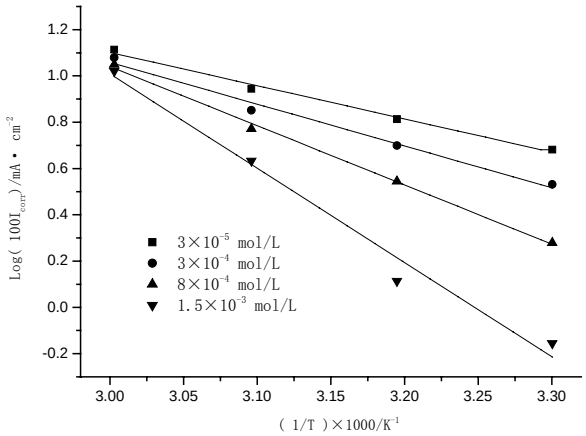


Fig.4 Arrhenius plots of log (I_{corr}) vs. 1/T at different concentrations of the inhibitor.

吸附反应的平衡常数K为由如下关系式 $K=\dfrac{\theta}{C*(1-\theta)}$ 计算，反应的自由能 $\triangle G_{ads}=-RT\ln(55.5K)$，由此可得出吸附反应的热力学参数，如表3所示。

Table 3 Thermodynamic parameters of adsorption reactions at different temperatures and concentrations

Concentration	E	△G (kJ·mol^{-1})			
(mol·l^{-1})	(kJ·mol^{-1})	30℃	40℃	50℃	60℃
0	9.10	—	—	—	—
3×10^{-5}	11.97	-35.1	-35.8	-36.6	-36.1
3×10^{-4}	15.02	-31.2	-31.5	-32.0	-30.7
8×10^{-4}	21.27	-31.9	-32.0	-30.4	-28.7
1.5×10^{-3}	33.87	-32.3	-32.3	-29.3	-27.4

从表 3 中的热力学参数可知，当缓蚀剂 MA 的浓度增大时，活化能增大，碳钢腐蚀的阻力增大，说明缓蚀剂 MA 在碳钢表面的覆盖度增大了，这就是为什么缓蚀剂浓度高腐蚀速度小的原因。再者，各温度、各缓蚀剂浓度下吸附反应的自由能都为负值，表明缓蚀剂 MA 在碳钢表面的吸附是一种自发行为，且在高浓度低温下的吸附倾向较大。

通过对吸附等温线的研究，我们发现, 在该介质中缓蚀剂MA在碳钢表面的吸附规律满足El-Awady 等人提出的动力学模型[1,2](式4)，并与Flory－Huggins吸附等温线（式5）相吻合。两方程表示如下：

$$\log(\frac{\theta}{1-\theta})=\log K'+y\log C \tag{4}$$

$$\log(\frac{\theta}{C}) = \log xK + x\log(1-\theta) \tag{5}$$

这里 θ 为覆盖度，C 为缓蚀剂浓度，K 为平衡常数，x 为被缓蚀剂分子取代的水分子数目、y 为碳钢表面一个活性点上吸附的缓蚀剂分子数，x=1/y。y 大于 1 表示一个活性点上吸附多个缓蚀剂分子，属多分子吸附，反之为单分子吸附。

通过对 $\log(\frac{\theta}{1-\theta}) \sim \log C$ 和 $\log(\frac{\theta}{C}) \sim \log(1-\theta)$ 作图（如图 5、图 6 所示），分别得出两组线性关系，实验数据符合上述动力学模型和吸附等温线方程。

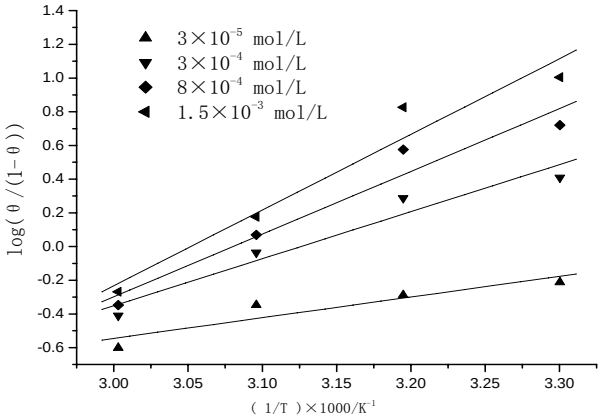


Fig. 5 Curve fitting of the corrosion data for mild steel in CO_2 -saturated 1%NaCl solution in the presence of MA according to El-Awady thermodynamic kinetic model at different temperatures.

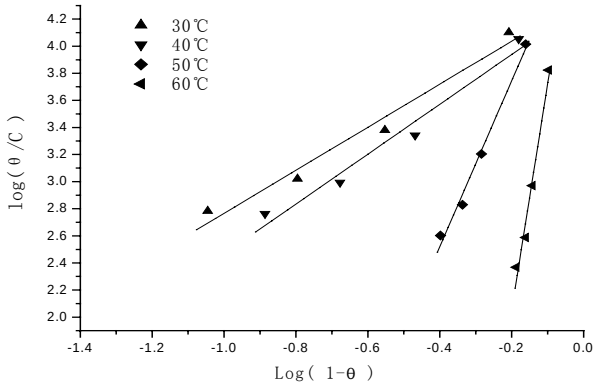


Fig. 6 Curve fitting of the corrosion data for mild steel in CO_2 -saturated 1%NaCl solution in the presence of MA according to Flory-Huggins at different temperatures.

数据拟合得出的 x、y 值如表 4 如示。所得 y 值小于 1，表明随着温度的升高，活性点

的数目在增加，低温（30-40℃）下的吸附过程可理解为一个缓蚀剂分子吸附在两个活性点上，而高温（50-60℃）下的吸附过程则可理解为一个缓蚀剂分子吸附在多个活性点上，因而腐蚀抑制效果较低，这与图 2 中缓蚀率与温度的关系结论一致。

Table 4 X、Y values of equations of El-Awady Flory-Huggins through plotting fitting

Temperature（K）	x	1/y
303	1.59	1.56
313	1.84	1.75
323	6.12	2.86
333	16.68	5.26

4 结论

1. 缓蚀剂MA在饱和CO_2的 1%NaCl水溶液中是一种阳极型缓蚀剂。
2. 缓蚀剂 MA 对碳钢腐蚀的抑制是因为其吸附在钢表面并占据了碳钢表面的活性点。
3. 在同温度下，缓蚀率随缓蚀剂浓度的增大而增加；同缓蚀剂浓度条件下，缓蚀率随温度的增大而降低。
4. 缓蚀剂 MA 在碳钢表面的吸附满足 El-Awady etc.动力学模型，并与 Flory－Huggins 吸附等温线相吻合。

参考文献

[1] A. El-Awady, A. Abd El-Nabey, S. Aziz, M. Khautia, H. El-Ghamdey, Int. J. Chem. 1 (1990) 169.

[2] A. El-Awady, A. Abd El-Nabey, S. Aziz, J. Electrochem. Soc. 139 (1992) 214.