

Corrosion mechanism and anticorrosion of transportation trunk in Wen95 oil field

Libo(Oil&Gas Storage and Transportatong Engineering)

Directed by Professor Shi xiumin

Abstract

The corrosion causes of petroleum and gas transportation trunk in Wen95 oil field in Zhongyuan Oilfield were investigated by analyzing the constitutions of the produced water, analyzing the corrosion products, chemical compositions and nonmetallic inclusion of pipeline. The results showed that the major corrosion cause is electrochemical corrosion under scale deposit, CO₂、Cl⁻、SRB、TGB is major corrosion factor, the function of Cl⁻ is to accelerate the process of the electrochemical corrosion under scale deposit.

One corrosion inhibitor were synthesized and their inhibitions were measured by using weight-loss method, polarization curves measurement and EIS.

One corrosion inhibitor named FH-01 was developed and added. The corrosion rate measurement showed that it provided more than 80% inhibition in corrosion media and more than 98% in 20% hydrochloric acid.

Key words: corrosion, inhibitor, pipeline,

独创性声明

本人声明所呈交的论文是我个人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。尽我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得中国石油大学或其它教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示了谢意。

签 名： 李俊 2006年 5 月 20 日

关于论文使用授权的说明

本人完全了解中国石油大学有关保留、使用学位论文的规定，即：学校有权保留送交论文的复印件及电子版，允许论文被查阅和借阅；学校可以公布论文的全部或部分内容，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存论文。

(保密论文在解密后应遵守此规定)

学生签名： 李俊 2006年 5 月 20 日

导师签名： 史勇敏 2006年 5 月 20 日

第1章 前言

本研究课题为自选课题。它主要针对中原油田文95块油气集输管线的严重腐蚀问题而开展的。

由于历史原因,1990年以前国内绝大部分集输管道未考虑内防腐措施,国外也未见到相关的报道。1990年以后,由于集输管道内腐蚀现象日益突出,管道腐蚀穿孔事故时有发生,国内用户开始考虑内壁防腐问题,目前主要采用非金属覆盖层和加注缓蚀剂控制内壁腐蚀。文95块位于中原油田文留构造南部,是一个较为复杂的高压低渗透油气藏,原油比重约0.8385,粘度约7.33厘泊,地层水矿化度高(最高达 $20 \times 10^4 \text{mg/L}$),产出液含有 H_2S 、 CO_2 和大量的SRB,pH值为5.5~6.5,腐蚀性较强。目前文95块共建有计量站6座,区块共有油井35口,日产液297吨,日产油60吨,综合含水80%;建成油气集输干线2条,分别为北一线(3.60km)和北五线(4.15km)。油气集输管线腐蚀问题十分严重,每年腐蚀穿孔达45次以上。腐蚀监测数据表明,2003年产出水的年平均腐蚀速率高达0.5947mm/a,2004年全局产出水的年平均腐蚀速率高达0.7280mm/a,远远高于0.076mm/a的部颁标准,油气集输管线的严重腐蚀问题,不仅制约着文95块的正常生产,造成了巨大的经济损失,而且原油的泄漏还给环境造成了极大的污染。因此,进行文95块集输管道腐蚀因素分析、防腐治理及管道修复技术研究,对文95块的原油安全生产无疑具有重要的现实意义。开展集输管道腐蚀因素的分析研究,一方面可以在各种腐蚀因素中,找出影响集输管道腐蚀的关键因素,进而采取针对性的防护措施,延长集输管道的使用寿命,这样既能保障原油的正常生产,也能节约投资,产生明显的经济效益;另一方面开展这项研

究对整个油田高含水期集输管道的腐蚀防护具有指导意义。

本课题的研究内容主要包括以下几个方面:

- (1) 文95块集输管道腐蚀因素分析。包括: 输送介质分析、材质分析、垢样分析和腐蚀产物分析;
- (2) 针对管道输送介质的性质及腐蚀因素的分析结果, 开发一种具有缓蚀、阻垢及杀菌三种效果的复合型缓蚀剂;
- (3) 现场实施, 效果检测与评价。

本课题的研究方案如下:

- (1) 文95块集输管道腐蚀因素分析, 拟采用传统的化学分析、X-射线衍射(D/MAXIIB型)、扫描电镜(JSM-35C)、能谱仪(DX-4)和光学显微镜(Nephote-21)等手段;
- (2) 缓蚀剂的合成及效果评价;
- (3) 缓蚀剂的现场应用效果评价。

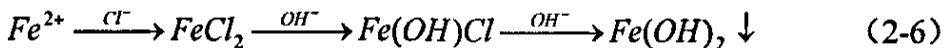
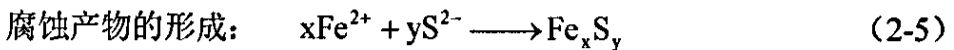
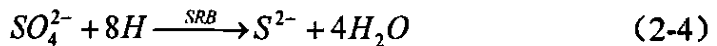
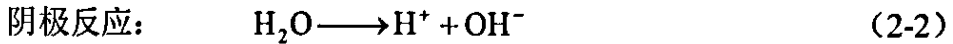
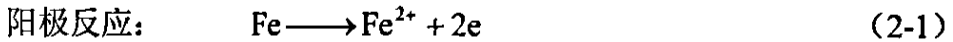
通过课题的研究预期达到如下结果:

- (1) 基本搞清影响文95块集输管道腐蚀的主要因素;
- (2) 找到一种合成工艺简便、价格便宜且缓蚀效果好的缓蚀剂。

第2章 腐蚀机理

2.1 SRB腐蚀

SRB是一种厌氧条件下使硫酸盐还原成硫化物,且以有机物为营养的细菌,SRB的繁殖可使系统的H₂S含量增加,腐蚀产物主要是Fe_xS_y^[1, 2],油田生产系统中常见的影响腐蚀的是脱硫弧菌属的需盐脱硫弧菌。SRB的生长和繁殖与温度、矿化度和pH值有关。有研究表明^[2]矿化度在1×10⁴~5×10⁴mg/L、pH值在6.0~6.8、温度在28℃~50℃时有利于SRB生长,压力对SRB生长没有太大影响。在厌氧条件下,SRB对钢铁产生腐蚀,不仅是由于SRB产生侵蚀性的代谢产物,也是由于SRB的氢化酶活性和代谢产物能促进腐蚀过程的阴极去极化作用而加速腐蚀^[2]。其作用过程是:



2.2 CO₂腐蚀

CO₂腐蚀可认为是油气中的CO₂气体溶解于水生成碳酸后引起的电化学腐蚀。腐蚀过程受温度、CO₂分压、流速、介质组成、材质的冶金因素等多种因素的交互影响作用,因此CO₂环境中的腐蚀机理十分

复杂, 国外对此进行了大量研究^[3-17]。从所发表的文献分析来看, 在研究各种钢在 CO_2 环境中均匀腐蚀的动力学和主要影响参数方面取得了较大的进展, 但是对导致局部腐蚀过程的确切机理依旧不很清楚。

按照 Hausler, et al.^[4]的观点, 根据腐蚀是发生在“裸”金属表面还是发生在保护性腐蚀产物覆盖的金属表面, 将 CO_2 的腐蚀机理归纳为界面机理和相间机理, 这种划分是以温度为主线的。因为一般来讲, 温度较低时, 金属表面无产物膜存在, 腐蚀过程发生在介质 / 金属裸表面的界面上, 因此称为界面机理; 在高温下, 金属表面生成了致密的保护性产物膜, 此时, 腐蚀反应发生的必要条件是侵蚀性反应物必须穿越一个新相——腐蚀产物膜层到达金属基体, 才能完成腐蚀过程, 因此称其机理为相间机理。最容易导致管道穿孔失效的局部腐蚀则发生在两种机理转变的过渡区。但材质及其它环境因素的不同, 过渡区温度可在相当宽的温度范围 ($40^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}$) 内变化, 因此 CO_2 腐蚀研究虽历经 70 多年, 但 CO_2 的局部腐蚀仍未得到圆满解决。

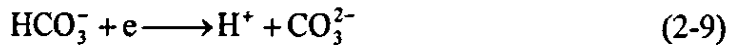
下面对界面机理区、相间机理区腐蚀机理及腐蚀行为分别予以介绍。

(1) 金属表面无产物膜存在

界面机理的腐蚀动力学的研究表明^[3, 6, 7, 8, 9]: 在低温 ($<40^\circ\text{C}$) 下, CO_2 水化形成碳酸是速度控制步骤, 而在较高温度 ($>40^\circ\text{C}$) 时, CO_2 向金属表面的扩散变为速度控制步骤。

Nesic, et al.^[4]认为在室温下, 无产物膜 (裸金属表面) 的碳钢在 CO_2 环境中的腐蚀反应是碳酸直接还原参与阴极反应, 且 CO_2 水化是控制步骤。

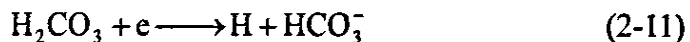
阴极反应:



溶液的 pH 值不同, 有不同的还原反应:

pH < 4 时, 由于 H⁺ 的浓度较高, H⁺ 的还原是主要的还原反应, 在此反应中 H⁺ 的扩散是控制步骤, 该反应的极限电流密度对流速较敏感。

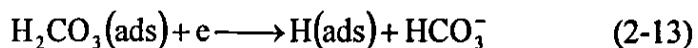
4 < pH < 6 时, 除了 H⁺ 还原外, 一个新的阴极反应成为主要反应, 即碳酸的直接还原:



这个新增加的阴极反应, 使得碳酸和其它能完全电离的酸相比, 在相同的 pH 值时有更强的腐蚀性。正像其他研究专家所讨论的那样, 这个反应是受 CO₂ 的水化这个慢步骤控制, 此反应的极限电流密度对流速不敏感。当电流超过 H⁺ 或 H₂CO₃ 还原反应的极限电流密度 i_{Lim} 时, 主要的阴极反应变为 H₂O 的直接还原:

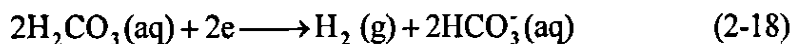
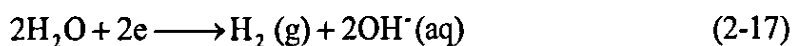


De Waard 和 Milliams^[1] 根据实验结果提出了 CO₂ 腐蚀机理, 认为在无氧的 CO₂ 溶液中, 碳钢的腐蚀速率由阴极反应的析氢动力学控制, 吸附的未电离的碳酸可能进行下列反应:

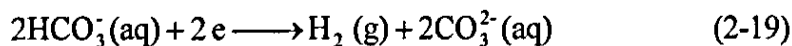




Linda G.S. et al.^[6]在研究 pH 和温度对 CO₂ 腐蚀机理的影响时, 提出在酸性溶液中可能有三个还原反应存在:

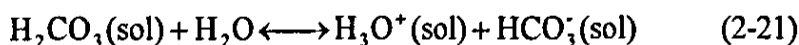
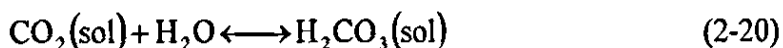


当 pH 为 6~10 时, 主要是 HCO₃⁻ 的还原:

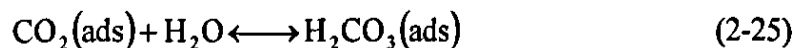


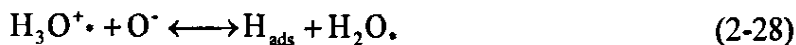
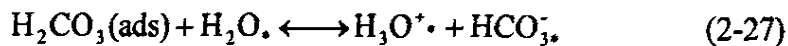
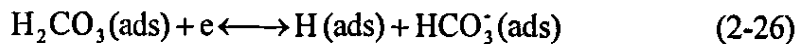
G.Schmitt^[5]根据实验得出: 室温下无氧的 CO₂ 溶液中钢的腐蚀速率受析氢动力学的控制, 氢从 CO₂ 溶液中析出可能遵循两个完全不同的机理:

一个反应机理为:



另一个反应机理为:

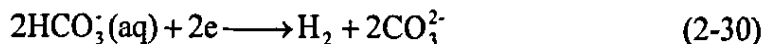




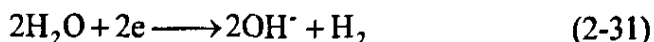
注：·表示粒子就在相边界附近

他认为析氢反应可按 2-24→2-25→2-26 或 2-24→2-25→2-27→2-28 的历程进行。

Xia、Chou 和 Szklarska-Smialowska^[9]在探讨碳钢在含有 CO₂ 的 NaCl 溶液中的孔蚀时指出：碳钢在含有 CO₂ 的 NaCl 溶液中的溶解过程可能有两种不同的还原过程，其一是 HCO₃⁻直接还原析出氢：



另一个则是当金属表面的 HCO₃⁻的离子浓度低时，主要表现为 H₂O 的还原。



综合上述各观点基本可概括为：

I. CO₂ 腐蚀的阴极过程

De Warrd, Milliams, U.Lotsz^[7,10]认为只有碳酸的还原反应；Schmitt^[5]等认为 H⁺和 H₂CO₃均可在电极上还原析出；Ogundele 和 White^[11]及 Xia^[9]认为 CO₂ 腐蚀机制中，阴极过程为 H₂O 的直接还原和 HCO₃⁻的还原；Gray^[6]和 Nestic^[7]认为 pH<6 时 CO₂ 腐蚀机理的阴极过程有三个还原反应存在，即 H⁺的还原、H₂CO₃ 和 H₂O 的直接还原。

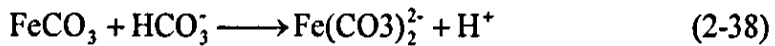
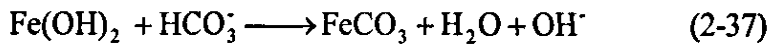
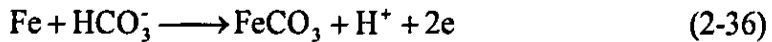
II. CO₂ 腐蚀阳极过程

有人^[3,20]认为反应机制与 Bockris^[12]提出的铁在其它酸中溶解所遵循的“pH 依赖机理”一致,即 CO₂ 环境中 Fe 的溶解按下列反应进行:



而 Nesic^[7], K.Videm^[13]等人则持相反意见,认为 pH 值对 Fe 在 CO₂ 环境中的阳极溶解行为影响很小。

Davies 和 Burstein^[14]则认为铁在碳酸氢盐溶液中的溶解按下列反应步骤进行:



(2) 金属表面有产物膜存在

Hausler, et al^[4]认为一旦金属表面上形成腐蚀产物膜层,那么腐蚀过程的所有动力学关系都发生了变化,主要的速度控制步骤变为穿过固体中间相(FeCO₃ 或 Fe₃O₄) 的物质和或电荷传递过程,影响物质或电荷传递的因素成为影响腐蚀速度的主要因素,腐蚀速度可由下式确定:

$$\text{CR} = \frac{k}{\delta} \quad (2-39)$$

式中 CR—腐蚀速度;

k —膜的渗透性;

δ —膜的厚度。

2.2.1 CO₂局部腐蚀机理

二氧化碳引起的腐蚀主要包括点蚀、台地侵蚀、流动诱发局部腐蚀等等。CO₂腐蚀破坏往往是由局部腐蚀造成的,然而对局部腐蚀机理仍缺少深入的研究。总的来讲,在含CO₂的介质中,腐蚀产物FeCO₃、CaCO₃或其他的生成物膜在钢铁不同表面区域的覆盖度不同,这样,在覆盖度不同的区域之间形成了具有很强自催化特性的腐蚀电偶或闭塞电池,CO₂的局部腐蚀就是这类腐蚀作用的结果。这一机理能很好地解释电化学作用在发生及扩展过程中所起的作用。有关CO₂诱发的局部腐蚀机理更详细的报道见文献^[15-18]。

2.2.2 影响 CO₂腐蚀的主要因素

(1) 温度的影响

温度对 CO₂ 腐蚀影响较为复杂。铁在 CO₂ 水溶液中腐蚀,在一定温度范围内,其腐蚀速率随温度升高而加大;到温度较高时,铁表面生成致密的腐蚀产物(FeCO₃)膜后,腐蚀速率随温度的升高而降低。因此,可以根据温度将 CO₂ 腐蚀分为三个区域:在小于 60℃的低温区,由于腐蚀产物疏松不致密,腐蚀速率随温度增加而加大;在 100℃左右的中温区,腐蚀产物 FeCO₃ 结晶粗大而剥裂产生坑蚀,此时腐蚀速率达到最大值;当温度升到 150℃高温区后,在钢铁表面形成薄而致密的 FeCO₃ 保护膜,铁的腐蚀速率明显降低。

(2) CO₂分压的影响

CO₂分压是衡量 CO₂腐蚀性的一个重要参数。一般认为,CO₂分压大于 196.133kPa 为腐蚀环境,小于 49.033kPa,一般不腐蚀;分压在 49.033kPa~196.133kPa 之间,可能出现腐蚀。

Dewaad 和 Milliams^[3]根据实验结果归纳出碳钢在 CO₂ 腐蚀环境

中, 腐蚀速率与温度和 CO_2 分压之间的关系式为:

$$\log CR = 5.5 - 1710/T + 0.67 \log P_{\text{CO}_2} \quad (2-40)$$

式中 CR —腐蚀速率, mm/a;

T —环境绝对温度, K;

P_{CO_2} — CO_2 分压, kPa。

在低温区, 由于钢铁表面难以形成致密的腐蚀产物保护膜, 因此碳钢的腐蚀速率随着 CO_2 分压增加而增大。因为 CO_2 分压增加, 溶解于水溶液中的 CO_2 含量增加, 水溶液 pH 值降低, 从而增强了溶液的腐蚀性。

(3) 流速的影响

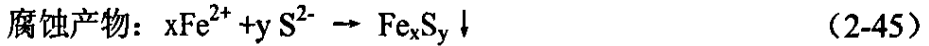
对于 Dewaad 和 Milliams 式主要的争议是认为没有考虑流速的影响。得出此式的实验条件是流速为 1m/s, 高压釜中进行。实验证明, 在 CO_2 分压为 0.1MPa 和温度为 60°C 下, 随着流速的增加, 腐蚀速率急剧地加大。在低流速时, 腐蚀受扩散控制, 当流速超过一定数值后, 腐蚀速率完全受电荷传递所控制。这个作为扩散过程和电荷传递过程的流速转折点为 0.32m/s。

除了以上因素外, 产出液成分、氯离子含量等都对 CO_2 腐蚀有不同程度的影响。

2.3 H_2S 腐蚀机理

CO_2 、 H_2S 和 SRB 是污水中引起钢铁腐蚀的主要因素。有关 CO_2 和 SRB 的腐蚀机理在上文已讨论。下面重点阐述 H_2S 的腐蚀机理。





Fe_xS_y (Fe_9S_8 , Fe_3S_4 , FeS_2 , FeS 等)的结构与 H_2S 的浓度和温度有关,通常 H_2S 的浓度为 2.0mg/L 时,腐蚀产物为 FeS_2 和 FeS ; H_2S 的浓度为 $2.0\text{mg/L} \sim 20\text{mg/L}$ 时,腐蚀产物除 FeS_2 和 FeS 外,还有少量的 Fe_9S_8 ; H_2S 的浓度为 $20\text{mg/L} \sim 60\text{mg/L}$ 时, Fe_9S_8 含量最高;一般在室温下腐蚀产物为 Fe_9S_8 等,当温度在 60°C 以上时腐蚀产物为 FeS 。有研究表明^[19],反应物 Fe_xS_y 沉积于容器底部,与基体金属很容易形成电偶,其电位差可达 $0.2 \sim 0.4\text{V}$,在 Fe_xS_y 聚积区可导致设备产生很深的溃烂而很快破坏。也有文献报道^[20], H_2S 腐蚀的主要危害不仅增加钢铁的腐蚀速率,而且加剧钢的渗氢作用,其机理是 H_2S 不直接参加阴极反应,而只是作为加速氢离子放电的催化剂作用,其反应式如下:



使还原的氢原子一部分再化合成氢气析出,另一部分则扩散到金属内部而引起氢脆。

第3章 文95块腐蚀机理及腐蚀因素的研究

3.1 文95块集输管线腐蚀状况

文95块集输管线始建于1983年,管道规格为 $\Phi 273 \times 6$,油气比132,介质温度 $35^{\circ}\text{C} \sim 60^{\circ}\text{C}$,日输液量 444.1m^3 ,原油粘度 $6.3\text{cP} \sim 8.2\text{cP}$,密度 $0.821 \sim 0.8442$ 。1991年7月发现第一次穿孔,穿孔部位位于管线底部,至1993年穿孔数量上升到20多次,而94年后穿孔数量上升到45次,最小穿孔周期为14天。尽管多次更换腐蚀穿孔管段但并没有从根本上解决腐蚀问题。

为了搞清腐蚀原因,对沿线产出水的水质、管道材质及腐蚀产物进行了化验分析,在此基础上初步确定了影响腐蚀的主要因素。

3.2 产出水水质调查分析

产出水中侵蚀性离子的含量是引起腐蚀的重要原因,因此调查产出水水质是寻找腐蚀因素及主要因素的关键。因此对集输管线沿线各站油井产出水及联合站阀组的原油脱出水性质进行了调查分析,分析项目主要有总矿化度、总铁、细菌(硫酸盐还原菌)含量、pH值、 CO_2 含量、 H_2S 含量等,结果见表3-1。分析测试方法见标准SY/T5329-94。

从表中数据可以看出沿线产出水有以下特点:

- (1) 产出水 Cl^- 含量高,约占总矿化度的60%;
- (2) 总铁含量高,最高达 109mg/L ,最低 18.2mg/L ,从井口到联合站阀组总铁含量明显增加;
- (3) 从井口到联合站阀组SRB含量明显增加;
- (4) 从井口到联合站阀组 S^{2-} 含量明显增加;
- (5) 水中含有 CO_2 ,且含量从井口到联合站阀组大幅度降低;

(6) 从井口到联合站阀组 Ca^{2+} 含量呈下降趋势。

表 3-1 沿线产出水水质分析

项目	阀组	95-16井	33-65井	33-263井	95-18井	33-266井
SO_4^{2-} (mg/L)	2223	2889	1627	283	1344	1424
Ca^{2+} (mg/L)	1457	7128	5431	5457	7793	2257
Mg^{2+} (mg/L)	892	923	460	662	1110	421
Cl^- (mg/L)	63044	71595	97499	80201	123708	24460
HCO_3^- (mg/L)	305	414	311	365	296	310
总矿 (mg/L)	10.6×10^4	12.1×10^4	16.3×10^4	13.6×10^4	20.4×10^4	7.6×10^4
Fe^{3+} (mg/L)	5.4	4.9	5.86	9.25	4.43	1.4
总 Fe (mg/L)	109	44.8	61.2	58	64.7	18.2
S^{2-} (mg/L)	3.0	微量	微量	0.32	0.16	0.06
CO_2 (mg/L)	8.8	279.5	157.6	173.8	283.4	97.8
SRB(个/mL)	10^4	10^2	10^2	10^2	10^2	10^2
TGB(个/mL)	10^4	10^3	10^3	10^4	10^4	10^3
pH值	5~6	6.0	5.5	5.5	5.0	6.0

从水质分析数据可以初步判断, 管线结垢严重, 且存在 CO_2 及SRB引起的腐蚀。由于产出水中含有 CO_2 、 Cl^- 、SRB和TGB, 这些因素的交互作用, 不仅加速了管道的腐蚀, 还导致孔蚀的发生。根据 H_2S 和 CO_2 的腐蚀机理, 其反应产物 Fe_xS_y 、 $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ 、 FeCO_3 有可能与来液中的钙镁垢一起沉积于分离器底部, 如果沉积层较为致密完整, 该层膜能很好

地阻挡介质与基体的作用,降低钢铁的腐蚀率^[21]。事实上,由于钙镁垢的大量沉积,不可能在钢铁表面沉积而形成致密的保护膜。实验证明^[22],反应产物与钙镁垢在钢铁表面是以大颗粒状随机沉积的,既增加了钢铁表面的不均匀,增加了腐蚀微电池的数量,而且由于Cl⁻的存在,垢下腐蚀也随之增大,从而造成腐蚀速率大幅度加快。

3.3 材质与垢样分析

为了验证水质分析结论,搞清管道的材质和腐蚀原因,把从现场截取的腐蚀后的管道分别进行了材质和腐蚀产物分析。

3.3.1 腐蚀形貌分析

从现场截取的管道来看,管道底部结垢严重,垢层厚度10mm~20mm,腐蚀主要发生在管道内表面,并且集中于管道底部,呈蜂窝状腐蚀,管道内壁分布着大量蜂窝状蚀坑,有些已穿过管壁,其中一些蚀坑已连为一体,呈现不规则的沟槽状,蚀孔周围的腐蚀产物呈黑色,用稀盐酸滴在腐蚀产物上,有大量气泡产生且有臭鸡蛋气味。在电子显微镜下,可以看到形成的腐蚀产物较疏松,有大量裂纹(图3-1),因此侵蚀性离子容易穿透这层腐蚀产物膜,腐蚀产物对腐蚀的阻止作用很弱,从图3-2中看出,蚀孔已深入到基体内部。

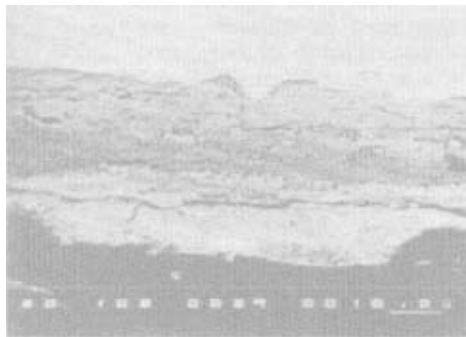


图 3-1 腐蚀产物形貌



图 3-2 蚀孔底部腐蚀形貌

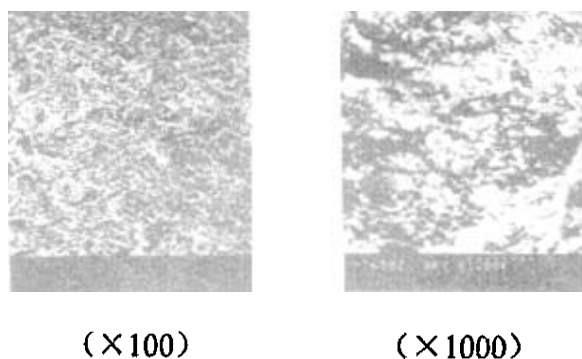


图 3-3 腐蚀产物 SEM 形貌

3.3.2 腐蚀产物分析

3.3.2.1 能谱分析

将取回的沉积物和内壁附着物在室内洗去油污并烘干。用XD-4型能谱仪对其进行能谱分析。分析结果见表3-2。

表3-2 腐蚀产物能谱分析结果 (wt%)

元素	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Fe	Na
能谱分析含量	0.81	12.4	18.9	13.4	0.65	22.3	31.44	17.2

从表3-2可以看出, 腐蚀产物所含元素主要是Fe、Si、S、Cl、Ca、Fe。产物中S元素含量较高, 而产出水中只含有微量 S^{2-} , 进一步证明腐蚀介质中的SRB导致了SRB腐蚀。

3.3.2.2 X-射线衍射分析

将取出并烘干的腐蚀产物, 用D/MAXIIB型X-射线衍射仪进行衍射分析。分析结果见表3-3。

表3-3 腐蚀产物X-射线衍射分析结果 (wt%)

成分	$CaCO_3$	Fe_3S_4	FeS	$FeCO_3$	SiO_2	FeCl
含量	35	25	8	7	16	少量

从分析结果看, 除机械杂质、粘土、 $CaCO_3$ 和 SiO_2 形成的沉积物外, 腐蚀产物主要是 Fe_3S_4 、 $FeCO_3$ 和FeS。 Fe_3S_4 和FeS的存在, 说明有SRB腐蚀, $FeCO_3$ 的存在, 说明有 CO_2 的腐蚀。

3.3.2.3 SRB和TGB含量

将腐蚀产物用蒸馏水浸泡, 对浸泡液进行细菌含量测定, 结果见表3-4。

表3-4 SRB和TGB含量

试样编号	1#	2#	3#	4#
SRB (个/mL)	10^4	10^6	10^5	10^4
TGB (个/mL)	10^3	10^4	10^3	10^4

从上述结果可以看出, 腐蚀产物中含有大量的SRB和TGB。

3.3.3 材质分析

将取回的管道样品进行材质分析, 主要分析了其化学成分、夹杂物类别及级别以及组织种类等, 分析结果见表3-5、图3-4、图3-5及图3-6。

表3-5 管道钢样化学分析结果

化学成分	C	S	P	夹杂物级别	夹杂物形态
含量及其他	0.09%	0.01%	0.01%	2级	条状MnS

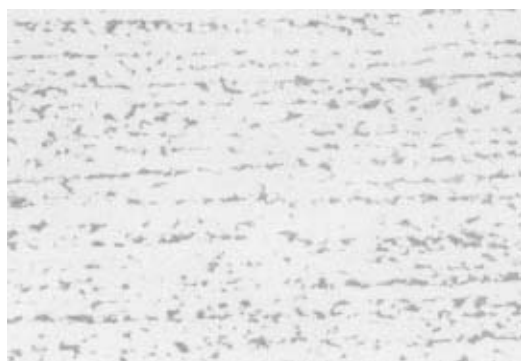
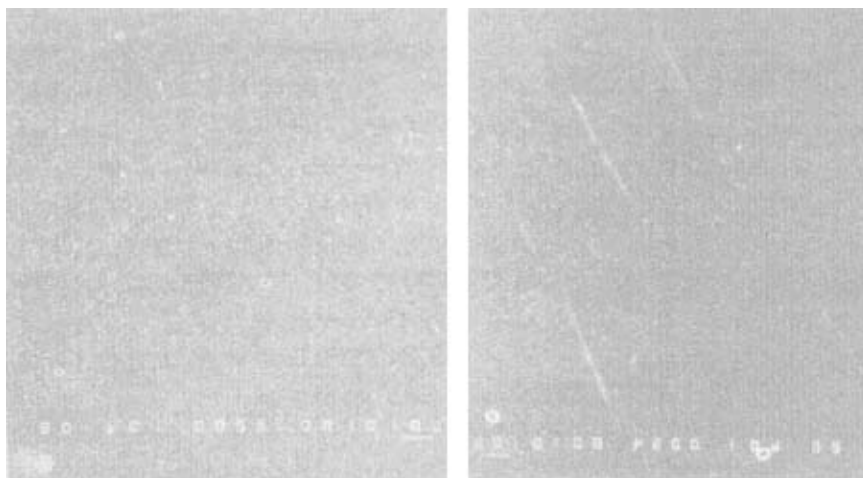


图 3-4 材质金相组织图



图 3-5 夹杂物的二次电子像



SKa 面分布

MnKa 面分布

图 3-6 方向性夹杂物 MnS

分析结果表明铁素体和珠光体均正常,管道横向截面上可见到少量点状灰黑色夹杂,在纵向面上为条状,为 MnS 夹杂,这些细条状的塑性夹杂沿管子纵向分布,数量不多,按 MnS 夹杂评级标准为 2 级,这对一般钢材都是允许的合理分布范围,所有试样磨面上除了少量 MnS 条状夹杂物外,未见到其它明显存在的夹杂物,材质化学成分也合格。

3.4 管道内腐蚀机理及影响因素分析

3.4.1 腐蚀环境分析

文95块集输管线管道规格为 $\Phi 273 \times 6$,油气比132,介质温度 $35^{\circ}\text{C} \sim 60^{\circ}\text{C}$,日输液量 444.1m^3 ,原油粘度 $6.3\text{cP} \sim 8.2\text{cP}$,密度 $0.821 \sim 0.8442$ 。根据这些参数可计算出该管线种介质流速为 0.092m/s ,雷诺数为 $1700 \sim 2200$,也就是说,该管道处于层流状态,由于油气水分层,再加上过低的流速,使得管线底部形成沉淀结垢。根据现场调研,腐蚀穿孔管段多数为结垢严重的管段,一般分布在管线的底部(见图3-7),蚀孔周围的

腐蚀产物呈黑色，用稀盐酸滴在腐蚀产物上，有大量气泡产生且有臭鸡蛋气味，腐蚀产物X-射线衍射分析结果显示腐蚀产物主要是 Fe_9S_8 、 $FeCO_3$ 和 FeS 。

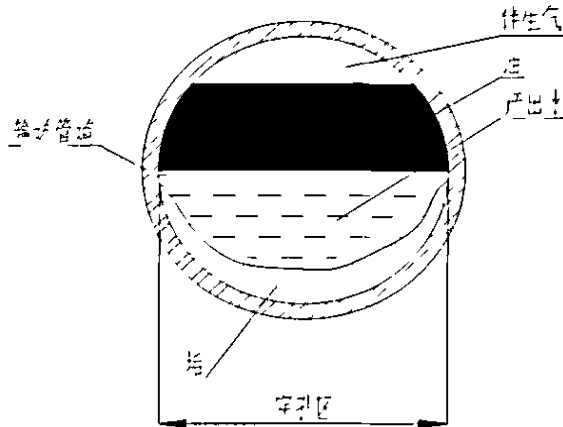


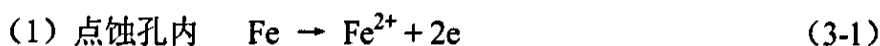
图 3-7 管道结垢及腐蚀部位图

3.4.2 管道内腐蚀机理分析

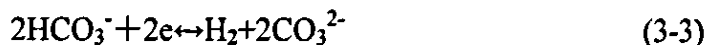
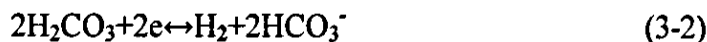
通过以上调研分析，初步判断 CO_2 、 Cl^- 、SRB和TGB是引起集输管道腐蚀的介质因素，集输管线除存在全面腐蚀外还存在严重的垢下腐蚀。分析结果表明，集输管道的内腐蚀初期主要为 CO_2 引起的全面腐蚀，但腐蚀并不严重，随着沉积物的大量沉积及垢引起管道的垢下腐蚀，造成了管道腐蚀穿孔。一方面，垢的存在，使垢层下环境与外部环境的各种盐浓度不同，从而造成浓差腐蚀电池，同时垢的存在增加了大阴极小阳极不利的面积效应，造成局部腐蚀；另一方面，垢的存在造成垢下的缺氧环境，为SRB的生长繁殖创造了天然场所，引起SRB腐蚀。从腐蚀产物分析结果可以看出文95块集输管道的腐蚀穿孔主要是由SRB引起的局部腐蚀。

首先由于垢下SRB的生长造成垢下SRB腐蚀，从而形成蚀核，蚀核

继续长大形成蚀孔。由于SRB的存在, 硫酸盐还原形成 H_2S 和 S^{2-} , 硫化物特别是 H_2S , 对许多细菌的生长都有抑制作用。研究表明, SRB对 H_2S 的毒性影响相当敏感, 当 H_2S 的浓度为 $40\sim 50\text{mg/L}$ 时使SRB受到完全抑制, 因此在垢下封闭环境下, H_2S 的浓度在 $40\text{mg/L}\sim 50\text{mg/L}$ 左右, 这从腐蚀产物中 FeS 和 Fe_9S_8 含量得到了证实。 Fe_9S_8 结构疏松, 对钢无保护作用, 而 FeS 较致密, 有一定的保护作用, Fe_xS_y 沉积于容器底部, 与基体金属很容易形成电偶, 其电位差可达 $0.2\sim 0.4\text{V}$ 。在局部腐蚀过程中, 阴极区和阳极区是截然分开的, 造成大阴极小阳极, 结果造成腐蚀高度集中在局部位置上, 导致蚀孔迅速深挖的一个很重要的原因是蚀孔在发展过程中由于 Cl^- 离子的进入形成了闭塞电池, 产生了自催化效应。如图3-8所示, 其机理十分复杂, 其特征分述如下:



(2) 点蚀孔外:



由于孔内金属阳离子的集聚, 造成孔内正电荷过剩, 促使孔外淌度大的 Cl^- 迁入以保持电荷平衡, 金属氯化物的水解使孔内介质进一步酸化, 孔内腐蚀环境进一步恶化, 再加上受介质重力影响, 蚀孔进一步深挖, 这样便形成一个自催化过程。形成闭塞电池后孔内金属的腐蚀动力来自两个方面, 一方面是孔外的大阴极对孔内的小阳极产生阳极极化, 导致孔内金属溶解; 另一方面是孔内介质酸化对孔内金属产生的腐蚀。

为了验证 CO_2 、 Cl^- 、SRB和TGB对腐蚀的共同影响, 进行了室内模拟试验。试验方法是, 在 1000mL 的广口瓶中, 加入现场产出水和除氧剂, 通入 CO_2 , 使 CO_2 浓度达到 300mg/L , 然后在瓶中放入试片, 用石蜡封口,

放入恒温水浴中在40℃下恒温30天。试验结果表明，腐蚀试片大部分被腐蚀产物所覆盖，腐蚀产物为黑色，表面成密集小突起，去除腐蚀产物，可闻到臭鸡蛋气味，试片表面有密集的蚀坑，蚀坑内的腐蚀产物成龟裂状，并有少量结晶盐存在，经测试孔蚀速率高达2.204mm/a，图3-9为试片的SEM照片，试验结果验证了上述腐蚀机理。

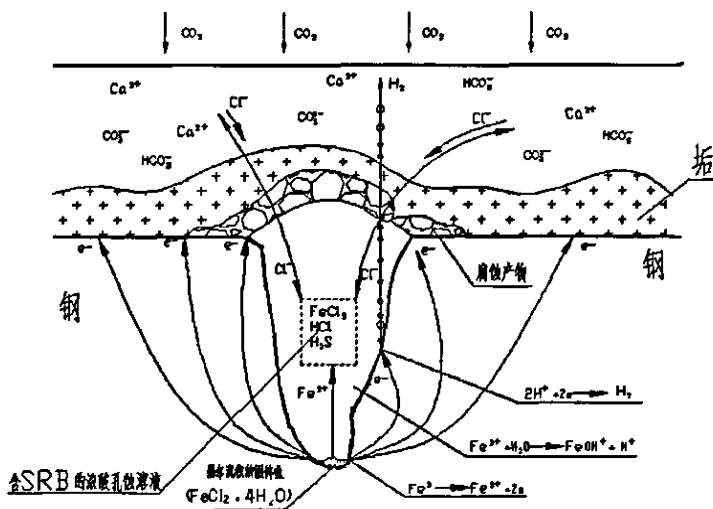


图3-8 腐蚀机理示意图

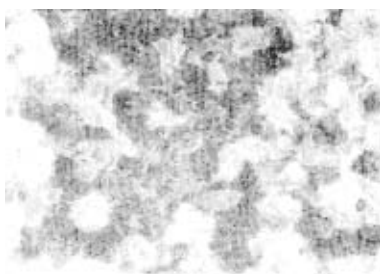


图3-9 试片的SEM照片

3.4.3 腐蚀影响因素分析

为了研究现场条件下各腐蚀因素对腐蚀的影响,我们采用多相流腐蚀评价装置对各腐蚀因素进行了模拟评价,模拟装置的主要参数如下:

管线规格: D50、D76、D120;

管线长度: 40m;

液体体积: 1000L;

气体分压: $\leq 1\text{MPa}$;

温度: $\leq 100^\circ\text{C}$;

流速: $0\text{m/s}\sim 4\text{m/s}$ 。

腐蚀速率测试方法采用线性极化法,工作电极为20#钢三金属电极。

试验介质: 液体为油井产出液; 气体为高纯二氧化碳及氮气。

3.4.3.1 温度对腐蚀的影响

试验条件: 温度 $20^\circ\text{C}\sim 80^\circ\text{C}$, 流速 0.4m/s , CO_2 分压 0.05MPa 。

根据测试数据,以温度为x轴,腐蚀速率为y轴得到图3-11,

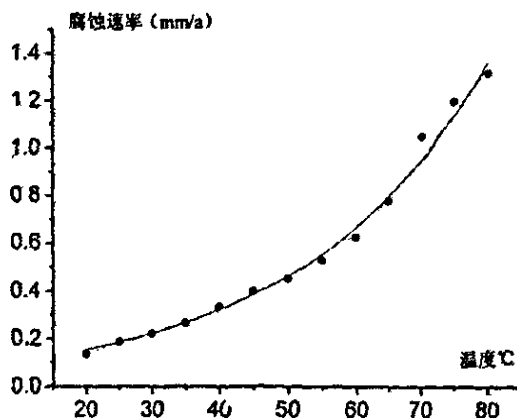


图3-11 温度对腐蚀的影响

从图中可以看出,随着温度的上升腐蚀速率不断增加。

3.4.3.2 矿化度对腐蚀的影响

实验条件: 矿化度. $0\text{mg/L}\sim 30\times 10^4\text{mg/L}$, 流速 0.4m/s , 温度 40°C ,

CO₂分压0.05MPa, 含水90%。根据腐蚀测试数据, 以矿化度为X轴, 腐蚀速率为Y轴, 进行逐点拟合, 得到图3-12。

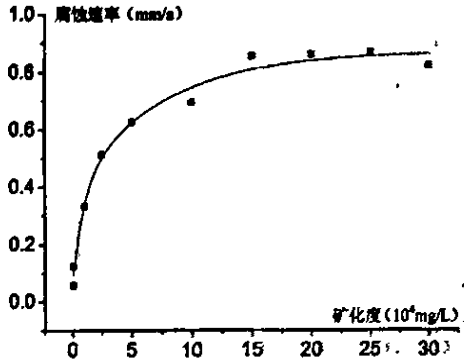


图3-12 矿化度对腐蚀的影响

从拟合的结果分析, 介质矿化度对腐蚀影响程度是随矿化度的上升开始增加幅度非常明显, 当矿化度在0mg/L~10×10⁴mg/L时, 随矿化度的增加, 其腐蚀速率成倍增加; 随着矿化度的进一步增加又趋于稳定的趋势, 当矿化度达到15×10⁴mg/L以上时, 腐蚀速率趋于稳定, 甚至有下降趋势。

3.4.3.3 流速对腐蚀的影响

实验条件: 流速0~2m/s, 温度40℃, CO₂分压0.05MPa, 含水90%。根据以上数据, 以流速为X轴, 腐蚀速率为Y轴, 进行逐点拟合, 得到图3-13。

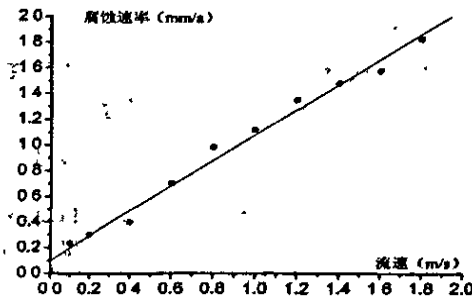


图 3-13 流速对腐蚀的影响

从拟合的结果分析,在无氧的条件下流速对腐蚀的影响程度基本呈线性关系,即在0~2m/s的条件下随流速的增加,腐蚀速率呈线性关系的增加。

3.4.3.4 含水量对腐蚀的影响

实验条件:流速0.4m/s,温度40℃,CO₂分压0.05Mpa,根据以上数据,以含水为x轴,腐蚀速率为y轴,进行逐点拟合,得到图3-14。

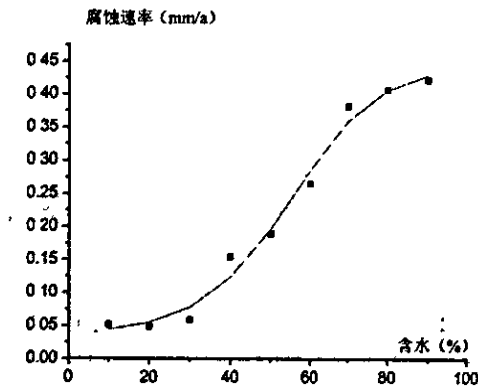


图3-14 含水量对腐蚀的影响

从拟合的结果分析,在无氧的条件下介质含水率对腐蚀的影响呈阶段性变化,当含水为0~30%时腐蚀速率变化不大;当含水为40%~70%时腐蚀速率随含水的增加明显增大;当含水大于70%时腐蚀速率的变化趋于平缓。

3.4.3.5 二氧化碳分压对腐蚀的影响

实验条件：流速 0~2m/s，温度 40℃，含水 90%。根据以上数据，以二氧化碳分压为 x 轴，腐蚀速率为 y 轴，进行逐点拟合，得到图 3-15。

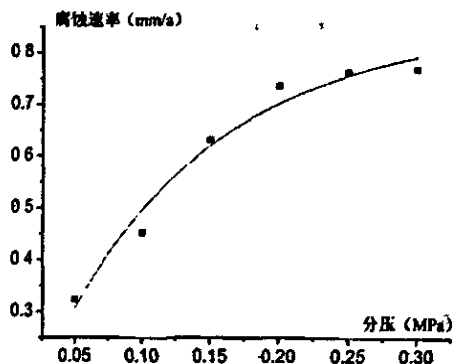


图 3-15 二氧化碳分压对腐蚀的影响

从拟合的结果分析，二氧化碳分压对腐蚀的影响较大。在 0~0.2 MPa 时，随二氧化碳分压的增加，腐蚀速率上升幅度明显；当二氧化碳分压在 0.2MPa~0.3MPa 时，随二氧化碳分压的增加，腐蚀速率上升幅度减缓。

3.4.3.6 氧含量对腐蚀的影响

实验条件：流速 0.4m/s，温度 40℃，CO₂分压 0.05MPa，含水 90%。根据腐蚀测试数据，以氧含量为 x 轴，腐蚀速率为 y 轴，进行逐点拟合，得到图 3-16。

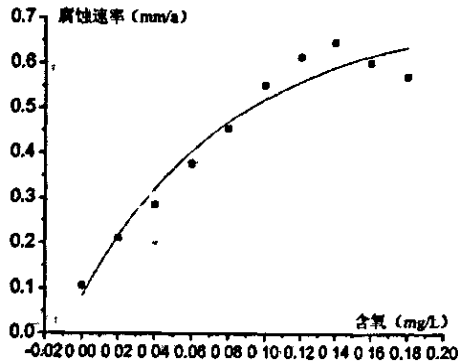


图 3-16 氧含量对腐蚀的影响

从拟合的结果分析,介质的含氧对腐蚀的影响较大。当含氧在 0.1mg/L 以下时对腐蚀的影响比较明显;当含氧达到 0.16mg/L 以上时腐蚀速率反而下降,主要由于腐蚀产物的钝化作用造成的。

3.4.3.7 pH 对腐蚀的影响

实验条件:流速 0~2m/s,温度 40℃,CO₂分压 0.05MPa,含水 90%。根据腐蚀测试数据,以 pH 值为 x 轴,腐蚀速率为 y 轴,进行逐点拟合,得到图 3-17。

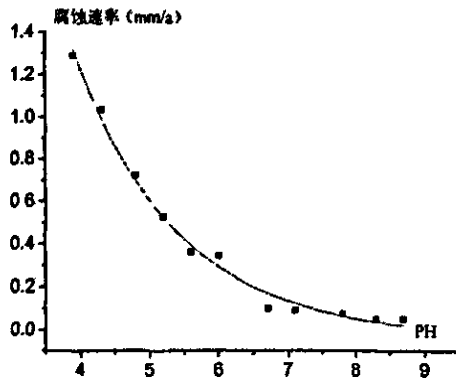


图 3-17 pH 值对腐蚀的影响

从拟合的结果分析,介质的 pH 值对低碳钢腐蚀的影响非常大。当 pH 在 4~6 之间时,对腐蚀速率的影响最大(近三倍);当 pH 值大于 7 时,流速、矿化度、温度等影响程度大于 pH 值,因此腐蚀速率趋于平缓;pH 值在 6.5~7.0 之间时对腐蚀的控制是最经济有效的。

3.4.3.8 TGB对腐蚀的影响

TGB也叫粘液形成菌,是一种能够在设备及管道等表面产生粘稠粘液的细菌。TGB活动的结果,是产生大量的生物粘液,粘液与介质中的矿物质、沉淀物及腐蚀产物混合在一起,形成粘泥附着在管壁上造成结垢,这种硬壳状的垢容易引起各种形式的浓差腐蚀电池,如氧浓差、盐浓差等,浓差电池的作用使垢下金属发生孔蚀。同时垢下相对贫氧的环境正好为SRB提供了生长繁殖的场所,造成SRB垢下腐蚀。

3.5 本章结论

通过对腐蚀形态及特征的观察判断,综合腐蚀产物的分析,材质、金相和非金属夹杂分析结果,可以得出以下结论:

- (1) 集输管线腐蚀主要以垢下腐蚀为主, CO_2 、 Cl^- 、SRB 和 TGB 是引起集输管道腐蚀的介质因素;
- (2) 集输管线中介质的流速、结垢及细菌变化是造成管线局部腐蚀的主要原因。另外低 pH 值和高矿化度的环境加速了腐蚀的进程, Cl^- 对垢下腐蚀起着催化和促进作用。

综上所述,文95块集输管线腐蚀主要以垢下腐蚀为主,是 CO_2 、 Cl^- 、SRB 等多种腐蚀因素共同作用的结果。

第4章 缓蚀剂的合成及性能评价

国内外油气田使用的防腐蚀措施很多，如耐蚀管材、涂层、缓蚀剂、阴极保护等，使用耐腐蚀材料投资过高，且影响正常生产，不适合目前的实际，涂层保护对于旧管道来说，施工难度大且效果不理想。因此投加缓蚀剂具有工艺简单、防腐蚀效果好、成本低的特点，是一种切实可行的方法。通过调研我们认为文95块集输管线的腐蚀主要以垢下腐蚀为主，结垢、细菌是造成腐蚀的主要因素，投加单一功能缓蚀剂、杀菌剂和防垢剂不仅需要投入大量的资金，而且存在配伍性问题。因此，急需开发研究一种具有杀菌、防垢和缓蚀多种功能的复合型缓蚀剂。这样不仅能有效解决药剂使用的配伍性问题，而且在抑制腐蚀的同时做到一剂多用，抑制系统结垢和细菌的生长繁殖，节省药剂费用和投加药剂的人力物力，并且经过复合增效提高缓蚀剂的缓蚀效果。因此本章重点研究了适合文95块的具有杀菌、防垢和缓蚀多种功能的复合型复合缓蚀剂的合成及其性能评价。

4.1 缓蚀机理

4.1.1 缓蚀作用机理

缓蚀剂对金属保护作用的机理是腐蚀和防腐研究中一个极为重要的问题，但是目前尚未有公认一致的见解。一般认为，缓蚀作用机理可以概括成两种：一是电化学机理，它以金属表面发生的电化学过程为基础，解释缓蚀剂的作用。另一种是物理化学机理，以金属表面发生的物理化学变化为依据，说明缓蚀剂的作用。这两种机理处理问题的方式不同，但它们并不矛盾，而且还存在着某种因果关系。缓蚀作用表现在缓蚀剂对金属腐蚀电化学过程的抑制，而这种抑制的根本原因是由于在金属表

面形成了一层保护膜,在金属表面发生了某种物理化学的变化。缓蚀剂种类繁多,作用机理相异。每种缓蚀剂的工作机理取决于缓蚀剂的种类、化学结构、金属种类和环境条件等因素。

4.1.2 电化学机理

金属在电解质溶液中的腐蚀过程是由两个共轭的电化学反应组成的。这两个电化学反应分别是阳极反应和阴极反应。如果缓蚀剂可以抑制阳极、阴极反应中的一个或两个都能抑制,就能减小腐蚀速度。为确定缓蚀剂的作用过程,首先应当明确缓蚀剂抑制的是哪个电极过程。

4.1.2.1 阳极抑制型缓蚀剂

所谓阳极抑制型缓蚀剂是指能够抑制腐蚀电池阳极反应的缓蚀剂。如图4-1所示。当未加缓蚀剂时,钢的阳极极化曲线为曲线1,阴极极化曲线为曲线3,两极化曲线相交于S,相应的腐蚀电位为 φ_c ,腐蚀电流密度为 i_c 。此时,金属在腐蚀介质中处于活化状态,其阳极极化曲线和阴极极化曲线交点S处于活化区,对应腐蚀电流 i_c 很大,腐蚀电位 φ_c 很负,金属处于腐蚀状态中。加入如铬酸盐这类具有氧化性的金属盐之后,阳极极化曲线变成了曲线2,阴极极化曲线3几乎没有变化。曲线2和曲线3相交于S'。由于在腐蚀介质中添加了缓蚀剂,造成金属腐蚀电位由 φ_c 正移到 φ_c' 进入了钝化区,腐蚀电流密度变成了 i_c' , $i_c' < i_c$ 。这类缓蚀剂的加入,使阳极极化增大,降低了阳极反应的速度,使金属的腐蚀受到强烈的抑制。这种缓蚀剂的作用是降低阳极反应速度造成的,和阴极反应没有什么关系,这类缓蚀剂叫阳极型缓蚀剂。阳极型缓蚀剂加入到腐蚀介质中以后,金属表面不一定出现钝化现象,而是金属的腐蚀电位发生了正方向移动,使阳极极化曲线的塔菲尔斜率加大,如

图 4-2 所示，这种情况同样也能减缓金属的腐蚀。

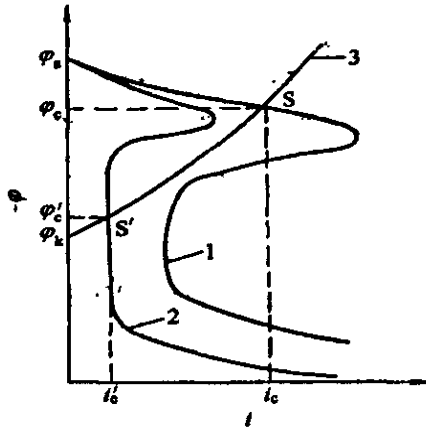


图 4-1 阳极抑制型缓蚀剂作用原理示意图

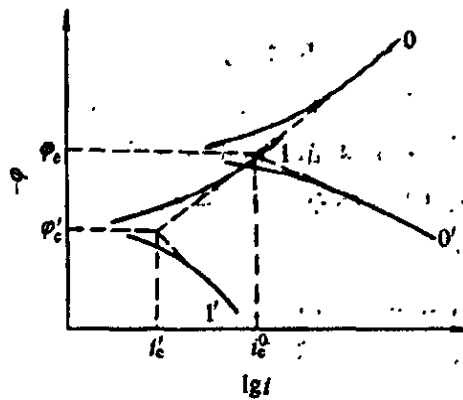


图 4-2 阳极型缓蚀剂的极化曲线

表 4-1 是铁在 0.05mol/L 的硫酸钠溶液中，加入不同浓度重铬酸钾时测得的腐蚀电位，重铬酸钾使铁的腐蚀电位正向移动。随着重铬酸钾浓度增加，腐蚀电位移动了 500~550mV，这说明重铬酸是一种阳极性缓蚀剂。

表 4-1 不同浓度重铬酸钾的腐蚀电位

浓度 (g/L)	0	0.05	0.10	0.50	0.40	8.0	12.0
φ_c mV (SHE)	-65	75	180	320	390	470	490

铬酸盐、高锰酸盐、钒酸盐、钨酸盐、钼酸盐在一定条件下都有良好的缓蚀性。但在中性介质中,这类缓蚀剂都有一个临界浓度,低于此浓度时,非但不会起缓蚀作用,反而会造成局部腐蚀(如孔蚀),只有当缓蚀剂浓度超过这个临界值后,才能使腐蚀速度降低。继续提高缓蚀剂浓度,可使腐蚀几乎完全停止。这类缓蚀剂由于存在这样一个临界值而被称为“危险性缓蚀剂”。在实际使用时,必须维持适当的浓度,才有缓蚀效果。另外,侵蚀性阴离子(如氯离子)也会影响这类缓蚀剂的效果。

对于亚硝酸盐的缓蚀机理目前尚有不同的看法,主要有三种观点:一是认为亚硝酸根离子吸附在铁表面上,降低了体系的自由能,使钝化变得更容易;二是认为亚硝酸根离子直接参与生成氧化铁的过程;三是认为吸附在钢铁表面的亚硝酸根离子像催化剂那样把二价铁氧化为三价铁,而本身并无损耗,起到了加速钢铁形成致密钝化膜的作用。总之,阳极型缓蚀剂对阳极过程的影响是:①在金属表面生成薄的氧化膜,把金属和腐蚀介质隔离开来;②因特性吸附抑制金属离子化过程;③使金属电极电位达到钝化电位。这类缓蚀剂或是直接抑制阳极反应,或与此同时增加阴极效应使阴极电流增大,造成金属钝化。

4.1.2.2 阴极型缓蚀剂

阴极型缓蚀剂在腐蚀介质中对金属的缓蚀作用主要是增大电化学腐蚀中的阴极极化,阻碍阴极过程的进行,使腐蚀电位向负方向移动,降

低腐蚀速度。如图4-3所示，金属在腐蚀介质中的阳极极化曲线为曲线1，在未加缓蚀剂时，阴极极化曲线为曲线2，两极化曲线相交于S点，相应的腐蚀电位为 φ_c ，腐蚀电流密度为 i_c ，此时金属处于活化状态，腐蚀速度很大。当腐蚀介质中有足够的亚硝酸盐时，对阳极极化曲线并没有影响，而阴极极化曲线向高电流方向移动，因缓蚀剂的去极化作用而使阴极极化曲线从曲线2处移至曲线3处。此时阴极极化、阳极极化曲线相交在钝化区的S'，金属处于钝化状态，腐蚀电位正移到 φ_c' ，腐蚀电流大大减小，缓蚀剂通过阴极去极化而使金属发生钝化。

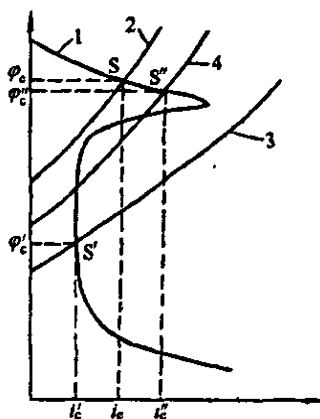


图 4-3 阴极去极化型缓蚀剂作用原理示意图

应当指出，当阴极去极化型缓蚀剂用量不足时，阴极极化不充分，阴极极化曲线由曲线2移至曲线4。阴阳极化曲线相交于活性区中的S''，而无法进入钝化区，结果反而使腐蚀电流密度由 i_c ，增加到 i_c'' ，加剧了腐蚀。因此这类缓蚀剂用量不足也是很危险的。这种缓蚀剂并不影响阳极反应的速度，但由于使阴极去极化加大而导致整个体系电位向高于钝化电位方向移动。阴极型缓蚀剂主要通过以下作用实现缓蚀：

①提高阴极反应过电位

有的阴离子缓蚀剂通过提高氢离子放电的过电位抑制氢离子放电反应。例如,在酸性介质中,砷、铋、锑、汞等金属盐在腐蚀过程中在金属表面阴极区析出,可提高析氢的过电位,使氢离子在金属表面的还原反应受阻而起到缓蚀作用。

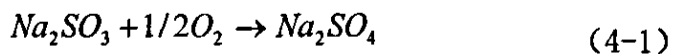
硫酸锌加到中性氯化钠或硫酸钠溶液中,由于锌离子和铁腐蚀阴极反应产物OH⁻的作用,在铁表面阴极区生成难溶的氢氧化锌沉淀,这种沉淀使金属阴极过程吸氧速度降低了1/2~2/3,阻碍了氧的扩散,抑制了氧在金属阴极的去极化,致使腐蚀速度减小。像NaOH、Na₂CO₃、三乙醇胺或氨等碱性物质都可以中和水中酸性物质,降低氢离子浓度,提高析氢过电位,使氢离子在金属表面还原受阻,减缓腐蚀。

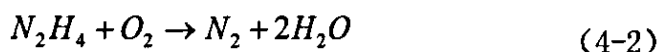
②在金属表面形成化合物膜

在阴极表面通过产生吸附或相膜阻止去极化剂到达金属表面,如上述的氢氧化锌沉淀膜。这类缓蚀剂还有铁、镁、钙、钴、锡、锰、铬的盐类。对于铁来说,效果最好的是锌、锰、钙盐。有的有机缓蚀剂如低分子有机胺及其衍生物,可以在金属表面阴极区形成多分子层,有的螯合剂(如8-羟基喹啉)在金属表面形成保护膜,都可以使去极化剂难以到达金属表面而减缓腐蚀。

③吸收水中的溶解氧

亚硫酸钠和联氨(N₂H₄)在中性溶液中都可以吸收水中溶解氧,降低腐蚀反应中阴极反应物——氧的浓度,减缓金属的腐蚀,因而它们也属于阴极型缓蚀剂,其反应式如下:





由于阳极反应生成的 Fe^{2+} 和阴极反应产物 OH^- 的作用，生成的 $Fe(OH)_2$ 也能除去水中的溶解氧，起到缓蚀剂的作用。

4.1.2.3 混合型缓蚀剂

有的缓蚀剂既能抑制电极过程的阳极反应，同时又能抑制阴极反应，这类缓蚀剂即称为混合型缓蚀剂。如硅酸钠、铝酸钠在溶液中呈胶体状态，在阳极区和阴极区均可沉积，既能阻碍阳极金属的溶解，又能阻碍氧接近阴极发生还原。这类缓蚀剂对腐蚀电化学过程的影响主要表现在以下三方面。

①与阳极反应产物生成不溶物

这类缓蚀剂能与阳极反应生成的金属离子作用，生成难溶物。如果这些难溶物直接沉积在腐蚀开始的地方并在金属上紧密附着，保护是很有效的。这样的保护膜抑制了阳极过程而起到缓蚀作用，又使阴极上氧的还原过程变得困难。

②形成胶体物质

能形成复杂胶体体系的化合物可作为有效的缓蚀剂。带负电荷的胶体粒子主要在阳极区集中和沉积，抑制阳极过程，这样的物质主要是硅酸盐和铝酸盐。

③某些有机物在金属表面吸附

这类物质不都是含氮、硫、氧的化合物。中性介质中有机物的缓蚀作用效果较差，但有些有机物还是可以通过在金属表面的吸附实现缓蚀，如有些乳化剂能防止钢铁的腐蚀。某些油、琼脂、阿拉伯树胶、明胶等，都可以减缓铝的腐蚀。吡啶和某些含氮有机物在中性溶液中则能抑制镁

和镁合金的腐蚀。

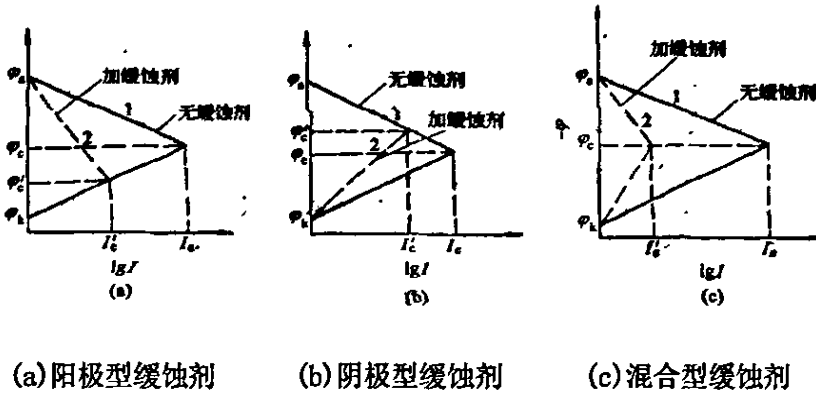


图4-4 缓蚀剂抑制电极过程的几种类型

还可以用极化图来描述缓蚀剂对电极反应的抑制作用。图4-4是金属在活化区的极化图。图中曲线1表示没有缓蚀剂时的极化曲线，曲线2表示的是加入缓蚀剂后的极化曲线。在图4-4(a)中缓蚀剂抑制阳极过程，缓蚀剂的加入使极化曲线向低电流方向移动，而阴极极化曲线几乎没有改变。此时，腐蚀电位由 ϕ_c 正移到 ϕ_c' ，腐蚀电流减少，缓蚀剂通过改变阳极过程而起缓蚀作用。在图4-4(b)中，缓蚀剂主要抑制了腐蚀电池的阴极过程，加入缓蚀剂使得阴极极化加大，而阳极极化不受影响，结果使腐蚀电位向负方向移动，腐蚀电流减小，缓蚀剂通过改变阴极过程面起缓蚀作用。在图4-4(c)中，缓蚀剂既抑制腐蚀电池的阳极过程，也抑制了阴极过程。缓蚀剂的加入使阳极极化曲线和阴极极化曲线都向低电流方向移动，腐蚀电流减小，但腐蚀电位几乎不变或仅仅发生极小的变化。以上三种情况都可以使金属的腐蚀速度减小。

4.1.3 物理化学机理

缓蚀剂在电解质溶液中对腐蚀电池的电极过程的抑制，是由于缓蚀剂或缓蚀剂与电解质作用于金属表面，使金属表面发生变化的结果。这

种表面的变化可以表现为氧化膜或沉淀膜的吸附，或者是离子、分子在金属表面的吸附。因此，从物理化学角度出发，缓蚀剂的作用可以分为氧化膜、沉淀膜和吸附膜三种。图4-5是三类缓蚀剂保护膜示意图。

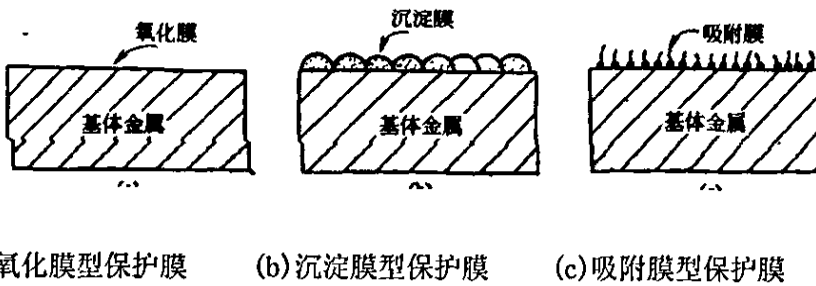


图4-5 三类缓蚀剂保护膜的示意图

4.1.3.1 氧化膜型缓蚀剂

氧化膜型缓蚀剂本身是氧化剂或以介质中的溶解氧作氧化剂，使金属表面形成钝态的氧化膜，造成金属离子化过程受阻，从而减缓金属的腐蚀，因此这种缓蚀剂又称钝化剂。Evanvs1927年提出的氧化膜学说和Ohlig1944年提出的吸附膜学说是氧化膜型缓蚀剂的理论基础。这类缓蚀剂本身具有氧化性能和金属发生作用，或本身不具有氧化性，需要和水中的溶解氧共存，它们多为无机化合物，也有像苯甲酸钠、肉桂酸钠那样的有机物。这类缓蚀剂的作用机理是使金属表面发生了特征吸附，阻滞了金属的离子化过程，或者是使金属表面氧化，生成极薄而致密的保护性氧化膜。铬酸钠所形成的化学转化膜是典型的氧化膜。在铁表面可形成几十纳米的 γ - Fe_2O_3 和 Cr_2O_3 组成的氧化膜(其中 Cr_2O_3 不到10%)可有效抑制腐蚀反应的进行。

有的缓蚀剂本身也会参加吸附过程，在保护膜中往往能发现它们的阴离子，如在使用磷酸盐和苯甲酸盐缓蚀剂时，铁的氧化膜中除了 γ - Fe_2O_3 外还有少量磷酸根和苯甲酸根离子。对于那些本身不具有氧化性的

氧化膜型缓蚀剂,如苯甲酸钠,则必须有溶解氧存在下才会有缓蚀效果。这类缓蚀剂主要影响电化学腐蚀的阳极过程,使活化—钝化性金属的腐蚀电位进入钝化区,从而使金属处于钝化状态。

氧化膜型缓蚀剂,缓蚀效率很高,性能很好,已得到广泛的应用。但如果用量不足,则可能在金属表面形成大阴极小阳极而可能发生孔蚀。Evans1946年指出这是一类“危险性缓蚀剂”,非常形象地说明了氧化膜型缓蚀剂的特点。

4.1.3.2 沉淀膜型缓蚀剂

这类缓蚀剂通过电化学反应在金属表面生成沉淀膜。沉淀膜可由缓蚀剂之间相互作用生成,也可由缓蚀剂和腐蚀介质中的金属离子作用生成。膜的厚度一般超过氧化膜型缓蚀剂的钝化膜,在几纳米到一百纳米范围内。在多数情况下,沉淀膜在阴极区形成并覆盖于阴极表面,将金属和腐蚀介质隔开,抑制金属电化学腐蚀的阴极过程,有时还能覆盖金属的全部表面,同时抑制金属电化学腐蚀的阳极过程和阴极过程。因此,这类缓蚀剂可分为阴极抑制型和混合抑制型两类。

(1) 阴极抑制型缓蚀剂

属于该类缓蚀剂的有硫酸锌、碳酸氢钙、石灰、聚磷酸盐等。它们和氧化膜型缓蚀剂相反,是“安全缓蚀剂”,用量不足并不会加剧腐蚀。

① 硫酸锌

在中性含氧的水中,硫酸锌对钢铁的缓蚀作用,是锌离子与阴极反应生成的氢氧根离子发生反应,生成难溶的氢氧化锌沉淀膜。氢氧化锌的沉淀膜覆盖于金属阴极表面,抑制阴极过程,起到缓蚀剂的作用。钙盐、镁盐也能起到同样的作用。

② 碳酸氢钙、石灰

天然水含有碳酸氢钙矿,它是水溶性的,当其在钢铁表面同阴极反应产物氢氧根离子反应,可以生成碳酸钙沉淀保护膜(其中含有少量铁锈)覆盖于局部阴极表面,起到一定的缓蚀作用。

在硬水中由于有较多碳酸氢钙,因此,硬水的腐蚀作用要小于含碳酸氢钙较少的软水,软水可以通过加入少量石灰(可作为磷酸盐和硫酸盐的补充添加剂)抑制其腐蚀作用。

③ 磷酸盐

根据电子衍射研究表明,凡含有溶解氧的 Na_2HPO_4 或 Na_3PO_4 等均能和 Fe^{3+} 反应生成一种不溶性的 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 混合物薄膜,作为铁表面的保护层。

④ 硅酸盐

硅酸盐在水溶液中以带负电荷离子及带负电荷胶体离子的形式存在。腐蚀过程开始后,阳极区的 Fe^{2+} ,由于静电吸引使胶体粒子集中到阳极区,并和 SiO_2 反应,生成不溶性的硅酸铁,从而阻滞了阳极过程。

⑤ 聚磷酸盐

其缓蚀作用是形成较大的胶体阴离子,如在钙离子存在时形成 $(\text{Na}_5\text{CaP}_6\text{O}_{18})_n^{4-}$ 。这种胶体阴离子在腐蚀电池的阴极区会发生放电作用,而形成厚实的覆盖层。这样对于含钙的硬水可以起到缓蚀作用。

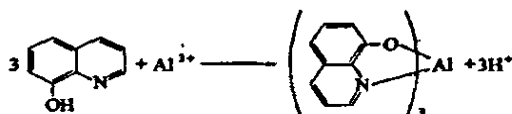
此外,还有有机膦酸盐(如 RPO_3Na_2)、硅酸盐也能和水中的钙离子反应,在金属阴极表面生成难溶性的保护膜。尤其和其他缓蚀剂配合使用时可发挥出更高的效能,用量不足也会加速腐蚀。这里应当指出,砷、锑离子在酸性介质中抑制铁的腐蚀,是由于这些离子在阴极被还原成砷和锑,形成覆盖于阴极的保护膜,使氢过电位增加减缓腐蚀。这类缓蚀剂的缓蚀效率不算非常高,在实际应用中往往需要和其他缓蚀剂配合使

用以增强缓蚀效果。

介质中氧的存在对缓蚀剂有加强作用。只有存在氧，才能发挥缓蚀剂的作用。例如苯甲酸钠，有氧时生成不溶性三价铁盐，可以保护金属，而无氧时生成的是二价可溶性铁盐，不能起到缓蚀作用。

(2) 混合抑制型缓蚀剂

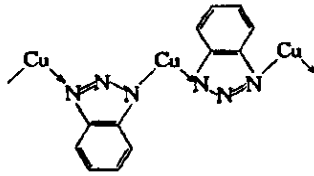
该类缓蚀剂多为有机物，它们的沉淀膜由缓蚀剂分子上的反应基团和腐蚀过程中生成的金属离子相互作用而形成。某些含氧、硫、氮原子基团的络合剂就能同金属离子反应。在金属表面生成不溶性配合物沉淀膜，同时阻滞阴阳两极的电化学过程。例如，8-羟基喹啉在碱性介质中对铝的腐蚀有缓蚀作用，这是由于缓蚀剂和铝离子反应：



生成的不溶性配合物沉淀膜覆盖在铝表面，抑制了铝在碱性水溶液中的腐蚀。能在金属表面生成聚合物沉淀膜的缓蚀剂。往往具有很高的缓蚀效率。

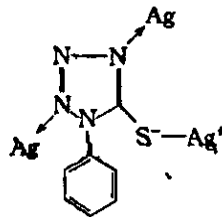
还有一些缓蚀剂先通过吸附作用，然后在金属表面进一步聚合而形成沉淀保护膜。例如，丙炔醇是铁在酸性水溶液中有效的缓蚀剂，丙炔醇先吸附于金属表面，经过反应生成沉淀膜覆盖于整个金属的表面，同时抑制腐蚀电化学的阳极和阴极过程。

苯并三氮唑(BTA)是铜的高效缓蚀剂，作用机理认为是与铜反应生成不溶性聚合物沉淀膜。根据化学分析和X-衍射分析，膜的经验式是 $\text{BTA}_4\text{Cu}_3\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{BTA}_2(\text{Cu})_2\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，聚合物的结构是链状的：



聚合物和金属铜的表面平行，非常稳定。当BTA浓度大于 10^{-3} mol/L时，对铜就有良好的保护作用。BTA在 Cu_2O 层上形成的膜比在 CuO 层上更容易，而且膜的厚度也厚了近一倍。BTA使用的最佳浓度是 3.5×10^{-2} mol/L，可以很好抑制铜的腐蚀。

巯基苯基四氮唑(PMTA)是比BTA更好的银、铜和铜合金的缓蚀剂。它很容易在近中性(pH=5~6)的溶液中与银、铜离子形成致密的聚合多核表面配合物膜，从而有效防止了金属表面腐蚀。银和PMTA表面配合物膜结构如下图所示：



4.1.3.3 吸附膜型缓蚀剂

能形成吸附膜的缓蚀剂多为有机缓蚀剂。这类缓蚀剂在腐蚀介质中对金属表面有良好的吸附性，这种吸附改变了金属表面的性质，抑制了金属的腐蚀。这类缓蚀剂的分子往往是由极性基团和非极性基团组成，分子结构对吸附的影响首先取决于极性基团和非极性基团的性质。极性基团中含有电负性高的氧、氮、磷、硫等元素。非极性基团的主要成分是碳、氢元素。其中极性基团是亲水性的，可以吸附于金属表面活性点或整个表面。而非极性基团是疏水或亲油的，通过憎水基起隔离作用，把金属表面和腐蚀介质隔开。吸附膜型缓蚀剂加入到腐蚀介质中以后，

通过吸附一方面改变了金属表面的电荷状态和界面性质,使金属表面的能量状态趋于稳定,增加腐蚀反应的活化能,减缓腐蚀速度;另一方面被吸附的缓蚀剂分子上的非极性基团能在金属表面形成一层疏水性保护膜,阻碍与腐蚀反应有关的电荷或物质的转移,也使腐蚀速度减小。

关于有机缓蚀剂在金属——电解质界面的吸附,已由测量界面张力和双层微分电容的无数事实所证明。电毛细管曲线不仅证实了缓蚀剂在界面吸附,而且还可确定到底吸附是阴离子型、还是阳离子型或分子型。微分电容曲线可用来确定缓蚀剂的吸附和脱附电位区,并可根据微分电容降低的数值大小来判断缓蚀剂的优劣。此外,利用微分电容曲线还可以计算缓蚀剂对金属表面的覆盖度。

在有机缓蚀剂的研究和应用中,发现了许多复杂的现象,如不同极性基团和不同链长的化合物。缓蚀效果明显不同;组成结构不同的化合物,其缓蚀效果千变万化;相同化合物基团位置的变化也会影响缓蚀效果等。许多研究认为,缓蚀效率与缓蚀剂分子的几何尺寸、截面积、氮原子的电子密度、杂原子和金属原子之间的键、离子势和电子亲和力、离解常数 pK_a 以及作用基团的本质、空间效应、分子结构和偶极距等有关。总而言之,缓蚀剂的分子结构和性质是影响吸附性能的首要因素,对缓蚀剂的理论研究工作也主要集中于此。关于缓蚀剂吸附方式主要有: Sreverts及Kuhn1923年提出的物理吸附的概念,其后Mann以及Hackerman提出的化学吸附理论,还有化学反应成膜理论。

①物理吸附

缓蚀剂在金属表面的吸附起源于缓蚀剂离子和金属表面电荷产生的静电引力和两者之间的范德瓦耳力,其中静电引力起着重要的作用,这种吸附迅速、可逆,其吸附热小,受温度影响小。金属和缓蚀剂之间没

有特定的组合,但对金属表面电荷影响大。金属表面没有电荷时的电位称零电荷电位 E^0 ,当金属在某腐蚀介质中的腐蚀电位大于零电荷电位($E_c > E^0$)时,则金属表面带正电荷,易于吸附阴离子型缓蚀剂;当金属腐蚀电位小于零电荷电位($E_c < E^0$)时,金属表面带有负电荷,易于吸附阳离子型缓蚀剂;当腐蚀电位近似等于零电荷电位($E_c = E^0$)时,金属表面几乎没有电荷,此时容易吸附中性分子缓蚀剂。不论金属表面吸附哪种离子只要能形成一层完好的吸附膜,就会对金属的电极反应有抑制作用而减缓腐蚀。对于物理吸附缓蚀剂保护膜,多数属于阴极抑制型,即吸附阴离子。影响极性基团吸附能力的主要因素有中心原子的极化性能、非极性基团和取代基的诱导效应与共轭效应等。采用理论化学和量子化学研究分子结构和缓蚀剂性能的关系越来越受到重视,如用软硬酸碱(SHAB)。理论解释了含硫的软碱性有机缓蚀剂比含氮、氧的硬碱性有机缓蚀剂与软酸性金属表面可形成更强的吸附。

有一类含氮、磷、硫、砷等原子的有机缓蚀剂,本身在水中不能电离,但在酸性水溶液中能和氢离子结合形成鎓离子(Onium)



这些鎓离子以单分子层吸附在金属表面。(见图4-6)

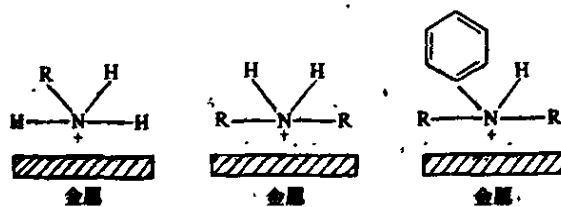
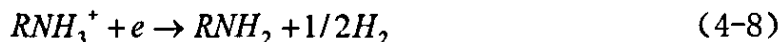


图 4-6 有机胺在金属表面的吸附图

当金属阴极表面的阴极区吸收了这种阳离子后，金属表面的负电荷被中和，使氢离子难以接近金属表面进行还原反应，增加了氢离子放电反应的过电位而使腐蚀减缓，这种阳离子是阴极型缓蚀剂。这种鎗离子带正电荷，可以在带负电荷的金属表面很好地被吸附。因此，由强碱性的缓蚀剂和表面电位负的金属配合使用，缓蚀效果就会更好。但季丁铵离子 $[(C_4H_9)_4N]^+$ 这样的强碱性缓蚀剂，对 0.5mol/L 硫酸中铁的缓蚀效果却不好。这是由于此时铁的腐蚀电位为 $-0.28\text{V}(\text{SCE})$ ，而铁的零电荷电位是 -0.37V ，铁的表面带的是正电荷，使上述阳离子难以吸附起缓蚀作用。但如果在此介质中添加少量的碘化钾，碘离子先吸附于带正电荷的铁表面，使铁表面带负电荷，阳离子便可吸附于铁表面，提高季丁铵盐的缓蚀效果。吸附性强的 Br^- 、 Cl^- 、 HS^- 、 CNS^- 也具有和碘离子相同的效果。然而，在酸性介质中胺类缓蚀剂用量不足时，会促进腐蚀作用，这是由于少量鎗离子容易在阴极区放电，而使阴极反应加速，其反应如下：



应当指出，缓蚀剂的极性基团对吸附状况有决定性影响之外，缓蚀剂分子中以碳、氢为中心的非极性基团，对吸附状态的建立以及缓蚀剂效率的高低也能起很重要的作用。当吸附型缓蚀剂以其极性基的一端向金属表面产生吸附时，其另一端非极性基团，也会在金属表面排列而发

生覆盖,阻碍和腐蚀过程有关的微粒的传递和接触,因而也起到了减缓腐蚀作用。在极性基团作物理吸附时,非极性基团和金属表面的夹角不是固定的。如烷基胺在低浓度时,烷基对金属表面是倾斜的,浓度增大则逐渐倾向垂直。角度不同,缓蚀剂在金属表面所覆盖的面积不同。覆盖面积大,防蚀效果好。烷基碳原子数增加则覆盖面更大,可以提高缓蚀效率。如 $C_nH_{2n+1}N(CH_3)_3$,当 $n=8$ 时,缓蚀效率仅为20%左右,但 $n=16\sim 18$ 时,缓蚀率可到90%。另外,非极性基团的空间阻碍不能忽视。一般来说,非极性基团上有支链的缓蚀剂,其缓蚀效率要低于直链的缓蚀剂。这是由于当缓蚀剂向金属表面进行吸附时,分子中的支链会产生空间位阻,对吸附造成障碍。

②化学吸附

人们认为,铁、镍等过渡金属原子具有未占据的空d轨道,易接受电子。大部分有机缓蚀剂分子中,含有以氮、氧、硫、磷为中心原子的极性基团,具有一定的供电子能力,两者可以形成配位键而发生化学吸附。化学吸附有点类似于化学反应,有非常明显的吸附选择性,如含氮有机物对铁的吸附效果好,含硫的有机物对铜吸附效果好。吸附层是单分子层,所需的活化能大于物理吸附,约 $41.8\times 10^2\text{kJ/mol}$ 。化学吸附速度小于物理吸附,而且是不可逆的,受温度影响小,因此缓蚀剂的后效性能较好,有利于防腐。另外,化学吸附是中性分子在金属表面的吸附,不像物理吸附那样取决于金属表面的电荷状况,但比物理吸附更容易受缓蚀剂分子结构的影响。由于化学吸附是由缓蚀剂向金属提供电子对,因此多为抑制阳极反应。也有人认为这种吸附是全面吸附,既能在阳极抑制金属的溶解,又能在阴极起去极化作用。目前,有人认为物理吸附和化学吸附是相互联系的,前者是后者的初级阶段,对完成后者起了重

要作用。事实上,确实有许多有机缓蚀剂通过化学吸附既能抑制阴极,也能抑制阳极反应。

化学吸附是通过共用电子对实现的。如果缓蚀剂有供电子性及高电子云密度,化学吸附就会变得容易,防腐蚀效果就会更好。离子化电位 I_b 表示电子释放时所需的能量,可在一定程度上反映提供电子的难易程度, I_b 越小,释放电子越容易。含氧化合物 I_b 较含硫或含氮化合物高,后者化学吸附力较强。

芳香胺化合物引入甲基后,抑制力变强,如甲苯胺抑制效果强于苯胺,在邻位时这种效应更为显著。这是由于邻位甲基使氨基极化,使化学吸附加强。化学吸附中最典型的例子是烷基胺在铁表面的吸附,在这里,烷基胺中的氮原子未共用电子对和铁原子以配位键相结合。如果极性基团的中心原子是硫或氧,其未共用电子对也能和金属形成配位键。除极性基团上原子的未共用电子对之外,缓蚀剂分子中的双键、叁键、苯环上的 π 电子也能和金属形成配位键发生化学吸附。例如,胺和硫醇分子可以吸附在铁表面抑制电化学腐蚀的阳极过程,这是由于胺和硫醇的极性基团中的孤对电子,与铁原子中空的d轨道形成配位键,缓蚀剂牢固地吸附于金属表面,形成保护膜。

在极性基团进行吸附时,如发生的是化学吸附,非极性基团排列的特点和在物理吸附中是不同的。在化学吸附时,极性基团和金属表面的夹角是固定的,非极性基团并不自由,只能绕轴旋转。邻近的分子如果相距较近,就可以覆盖较大的面积。这个覆盖面积近似等于分子以结合键为轴旋转时在金属表面上投影的面积,吸附力相似的缓蚀剂覆盖面积越大,则防蚀效果越好。烷基碳原子数增加,则覆盖面积加大,缓蚀效率增大。另外,非极性基团有支链时,要妨碍化学吸附,这就是空间位

阻效应, 在化学吸附的情况下这个效应要大于物理吸附。

4.1.4 缓蚀剂评价方法

评价缓蚀剂的方法很多, 大致可分为电化学方法和非电化学方法两类。前者研究及应用较多, 方法比较成熟, 已有专著论述^[29-30], 其中极化曲线可用于评定各种缓蚀剂的缓蚀效果, 对极化曲线的分析可以推测缓蚀剂的作用机理, 是目前应用最广泛的一种电化学方法。后者涉及的范围比较广, 散见于各类文献中, 有待于进一步深入研究。

4.1.4.1 非电化学方法

① 失重法^[31-32]

失重法是一种经典的腐蚀研究方法。该法通过测量金属在腐蚀介质中放置一定时间后损失的重量, 求出其腐蚀速率。根据金属在介质中运动与否, 可分为静态失重法和动态失重法, 动态法更接近于现场的实际, 两者所测出的都是金属表面腐蚀速率的平均值, 无法反映出金属表面的局部腐蚀或点蚀现象, 也不能及时反映腐蚀的状况。但失重法测定的条件比较稳定, 方法简单易行, 而且准确性较高, 因而使用很广泛。

② 量气法

金属的腐蚀反应中涉及氧或氢参与的阴极反应, 其间存在定量关系, 因此测量腐蚀过程中氧的吸收量或氢的放出量(或两者同时测量), 可间接得出金属的腐蚀量, 并可以区分其中放氢性与氧还原性两部分。连续测定气量变化, 可得到腐蚀时间曲线, 从而追踪腐蚀的发展情况。

③ 量热法

金属在酸中的腐蚀反应为放热反应, 间接表现为体系温度的变化, 分别测量加与未加缓蚀剂的腐蚀过程中的温度-时间变化曲线, 定义反应所达最高温度与起始温度的差值之比为缓蚀效率。

4.1.4.2 电化学方法

① Tafel 曲线外推法^[33-34]

在电化学反应中, 反应速度参数之间遵循一定的规律。当外加极化电位较大时, 外加电流与电位极化呈 Tafel 关系, 即过电位与外加极化电流密度的对数线性相关, 其斜率为 Tafel 常数。将极化曲线的 Tafel 直线区外推至自腐蚀电位, 即可得到腐蚀电流。由添加缓蚀剂前后的腐蚀电流可直接计算缓蚀效率。这一方法的优点是可直接获得腐蚀电流及 Tafel 参数, 为研究缓蚀剂的作用机理提供信息, 是目前研究和评价缓蚀剂的主要方法之一。

② 交流阻抗法^[35-37]

交流阻抗法目前被广泛用于金属电极测量体系。该法用小幅度正弦交流信号扰动电解池, 并观察体系在稳态时对扰动的跟随情况, 同时测量电极的阻抗。这种方法对于研究金属的阳极溶解过程, 测量腐蚀速度以及探讨缓蚀剂对金属腐蚀过程的影响有独特的优越性。根据研究体系的频响特征, 对阻抗数据进行处理与分析, 可推断电化学过程的性质, 计算各表征参数(如 Tafel 常数、微分电容 C_d , 极化电阻 R_p 等)的值。

③ 极化电阻法

将试样通以外加电流, 在自然腐蚀电位附近, 当极化电位不超过 $\pm 10\text{mV}$ 时外加电流与极化电位呈线性相关, 其斜率为极化电阻 R_p , 如再知道阴阳极极化曲线的塔菲尔常数, 则可计算腐蚀电流及腐蚀速度。

④ 恒电量法

将一已知的电荷注入电解池, 对所研究的金属电极体系进行扰动, 同时记录电极电位随时间的变化, 对曲线分析可得到各电化学参数。适用于高阻低腐蚀介质中。

此类还有电化学噪声测量法，应用不广泛。

4.1.4.4 光谱分析法

包括比色分析法、椭圆光度法、俄歇电子能谱法（AES）、X光电子能谱法（XPS）、表面增强拉曼散射（SERS）。

此外还有斩波器法、循环伏安法、旋转圆盘电极法、光电化学法等。试验时应根据不同的实验条件和要求加以选择。

4.2 缓蚀剂的合成

4.2.1 复合缓蚀剂的室内研究方案

4.2.1.1 合成原料的选择

复合复合缓蚀剂的室内研究分两步进行，第一步先进行缓蚀剂的合成研究，第二步用合成的缓蚀剂进行多效复配研究。

本课题研究的缓蚀剂属于吸附膜型缓蚀剂。从缓蚀机理看，这类缓蚀剂的分子结构中含有氮（N）、氧（O）或硫（S）元素。由于这些元素的最外层均有未成键的电子对，因此他们可进入金属元素的空轨道形成配位体，从而在金属表面形成缓蚀剂分子的吸附膜，抑制金属的腐蚀。鉴于此，缓蚀剂分子的空间结构就显得特别重要。换句话说，不是所有的含有氮（N）、氧（O）或硫（S）元素的化合物都具有抑制腐蚀的功能，还要看该化合物的分子结构和空间结构。因此，按不同方式将不同的化合物进行合成，调整并改善化合物的分子结构，使之能有效地与金属结构形成配位体而产生高密度吸附膜，就成为本课题的重要研究内容。

本课题在研究过程中，优先考虑缓蚀剂分子的空间结构，主要选择含有氮（N）元素的化合物进行合成路线及反应机理研究，



用正交试验法确定合成反应的条件, 如不同物料的比例、反应温度、反应压力、反应时间等, 然后分别进行缓蚀性能评价。

为了便于合成反应的进行, 在选择合成原料时, 尽量采用不同类型的多元有机胺进行混合交联。这些有机胺必须含有至少一个活泼氢元素, 以便于交联剂能够与这些活泼氢产生交联反应(即不能选择季胺盐和叔胺化合物)。为了产生协同效应, 不同的多元胺在分子结构上应有明显的差别。

为了提高合成产物的水溶性, 在含有活泼氢的多元胺混合物上聚合环氧乙烷是理想的选择。但聚合环氧乙烷的条件比较苛刻(必须用高压反应釜, 而且常温下呈气态的环氧乙烷必须用专用钢瓶装运, 运输和贮存比较困难), 因此本方案采用将已聚合好的环氧乙烷产品(聚氧乙烯醚)与多元胺产品交联的办法增加其水溶性。

根据以上原则, 选择的合成原料种类见表 4-2

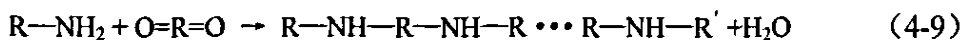
表 4-2 缓蚀剂合成原料表

原料类别	杂环类多元胺	芳香胺	脂肪烃类多元胺	聚氧乙烯醚	交联剂	
					有机酯	磷化物
代号	A	B	C	D	E	P
基团名称	氮杂环基团	芳香胺基团	脂肪胺基团	醚键		
结构式			$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}-$	$-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$		

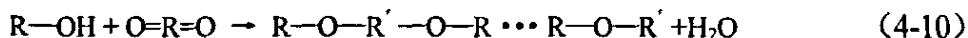
4.2.1.2 缓蚀剂的合成机理

按照有机反应理论, 含有活泼氢的分子进行交联合成的机理可用如

下表达式表达：

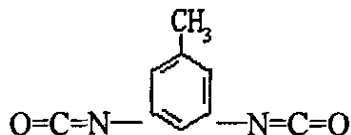


或

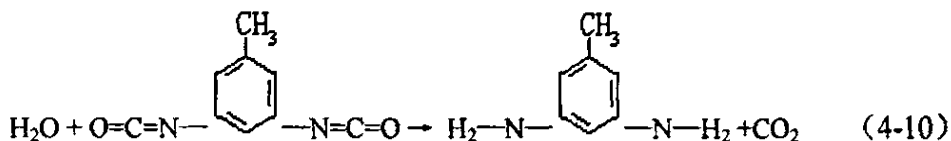


其中交联剂 $O=R'=O$ 可以是双酯基，也可以是含两个 $P=O$ 的无机化合物或有机化合物。这类反应中，以异氰酸酯做交联剂最为普遍。

在异氰酸酯中，甲苯二异氰酸酯作为交联剂在工业上应用十分广泛。该化合物结构式如下：



甲苯二异氰酸酯中具有两个 $C=O$ 基团，极易与含活泼氢的化合物发生交联反应。由于水分子（ $H-O-H$ ）中也含有活泼氢，因此水极易与异氰酸酯反应生成二氧化碳：



工业上应用十分普遍的聚氨酯就是利用异氰酸酯的这一特性形成多孔长链分子纤维，制作成多孔轻质泡沫材料。

异氰酸酯在缓蚀剂合成中如果作为交联剂使用，则对原料有严格的要求，即含活泼氢的原料中不得含有水分，否则异氰酸酯将先和水起反应产生二氧化碳。因为同是含活泼氢的化合物，水与异氰酸酯的反应速度要比其它化合物快，因此该反应会优先完成。

4.2.1.3 缓蚀剂合成实验的条件选择

用表4-2的原料进行缓蚀剂合成实验,合成条件的选择是至关重要的因素。其中原料配比的选择尤为重要。根据原料的特性和化学合成经验,原料选择范围见表4-3。

表4-3 缓蚀剂合成原料配比

原料类别	杂环类 多元胺	芳香胺	脂肪烃类多元胺	聚氧乙烯醚	交联剂	
					有机酯	磷化物
代号	A	B	C	D	E	P
用量%	5	16~47	16~47	20~40	1~3	1~3

不同的交联剂反应条件是不一样的。为了方便工业性生产,选择反应条件的原则是:尽可能在常温常压下完成反应过程。

4.2.1.4 缓蚀剂合成实验技术路线设计

缓蚀剂合成研究采用的原料有5种,每种原料的比例又各不相同。要掌握不同的原料配比对结果的影响,就需要尽可能把各种原料配比都合成出来进行效果评价。如果每种原料选择三个比例,则需要合成的样品数量为 $3^5=243$ 个。即便每天合成一个,也需要将近一年的时间,这显然是行不通的。为此,需要对合成路线进行优化设计。

根据化学合成的经验,用正交实验法进行合成路线设计是一种行之有效的办法。用该方法设计的实验方案可以把不同因素的不同配比(即位级组合)进行均衡分布,用最少的实验次数找出不同因素的最优位级组合方案。

用正交实验法进行合成路线设计的第一步是确定因素位级表,即确定不同因素的变化位级。如果将5种原料确定为五个因素,每个

因素确定四个位级，那么选用 $L_{16}(4^5)$ 正交实验表将需要进行 16 次实验。考虑到因素太多不便于寻找规律，而且由于杂环类多元胺（代号 A）价格昂贵，用量不宜太大，因此将杂环类多元胺（代号 A）这一因素固定为 5%，同时将芳香胺和脂肪胺两个因素捆绑成不同的比例作为一个因素对待，从而确定一个三因素四位级的缓蚀剂合成因素位级表（见表 4-4。）

表 4-4 缓蚀剂合成实验因素位级

因素（代号） 位级	芳香胺 B：脂肪胺 C	聚氧乙烯醚 D	交联剂
	X (B: C)	Y	Z
1	$X_1(B: C=20: 40)$	$Y_1(40\%)$	$Z_1(1\%)$
2	$X_2(B: C=30: 30)$	$Y_2(30\%)$	$Z_2(2\%)$
3	$X_3(B: C=40: 20)$	$Y_3(20\%)$	$Z_3(3\%)$

确定因素位级表后，选用 $L_9(3^4)$ 正交实验表进行合成实验设计。见表 4-5。

表 4-5 $L_9(3^4)$ 正交实验计划表

因素（位级） 试验代号	X	Y	Z
	1	2	3
1	1 (X_1)	1 (Y_1)	3 (Z_3)
2	2 (X_2)	1	1 (Z_1)
3	3 (X_3)	1	2 (Z_2)
4	1	2 (Y_2)	2
5	2	2	3
6	3	2	1
7	1	3 (Y_3)	1
8	2	3	2
9	3	3	3

将表 4-4 和表 4-5 的数据整合后便得到缓蚀剂合成物料配比设计表(见表 4-6)。

表 4-6 缓蚀剂合成物料配比设计表(单位: g)

原料 代号 产品代号	杂环多元胺	芳香胺	脂肪胺	聚氧乙烯醚	交联剂
	A	B	C	D	E (P)
		X		Y	Z
F11	5	16.7	33.3	40	3
F12	5	25	25	40	1
F13	5	33.3	16.7	40	2
F14	5	20	40	30	2
F15	5	30	30	30	3
F16	5	40	20	30	1
F17	5	23.3	46.7	20	1
F18	5	35	35	20	2
F19	5	46.7	23.3	20	3

4.2.2 缓蚀剂的室内合成

4.2.2.1 甲苯二异氰酸酯的交联反应

甲苯二异氰酸酯作为交联剂在工业上的应用十分广泛,因此首先考虑用该原料做缓蚀剂合成反应的交联剂。在石油化工行业,甲苯二异氰酸酯曾经是生产油溶性破乳剂的十分理想的交联剂,对含活泼氢的聚醚具有很好的交联作用。

在常温常压条件下用甲苯二异氰酸酯对选定的几种原料进行了交联实验,结果发现,该交联剂对所选定的几种原料的交联速度十分惊人。当采用滴加速度加入该交联剂时,在该交联剂周围立即发生剧烈反应生成纤维状高分子聚合物。后来用二甲苯作溶解将甲苯二异氰酸酯稀释成 1%后再用滴加方式进行交联,但反应过程并没有太大变化,也就是说,

在室温 25℃左右, 甲苯二异氰酸酯对所选定原料能发生剧烈反应, 而且反应过程无法人为控制。

经查阅有关资料, 甲苯二异氰酸酯的这种交联反应要得到有效控制, 有两个途径可以达到: 一是加入反应抑制剂, 二是控制反应温度在 4℃~10℃左右。如果用加入反应抑制剂的方法需要确定抑制剂的品种、比例、条件等因素, 又增加了大量的工作量, 时间上来不及。如果控制反应条件在低温下进行, 在实验室条件下倒没有多大困难, 但对工业生产而言则需要大笔的资金建造制冷装置, 对一般的化工厂而言是不具备这种条件的。因此, 即便摸索出了低温反应的条件, 产品的工业化生产仍将存在较大的困难。经过仔细权衡, 暂时放弃了用甲苯二异氰酸酯进行缓蚀剂合成的设计方案, 改用其它交联剂进行缓蚀剂合成实验。

4.2.2.2 缓蚀剂合成的实验过程

改用磷化交联剂 P 后, 交联反应在常温下进行得比较顺利。磷化交联剂 P 是一种固体物质。该物质容易与活泼氢发生反应, 同时由于水分子中也含有活泼氢, 而且水分子的活性比一般含活泼氢的有机物更强, 因此该交联剂与水分子的反应更剧烈。为此, 合成原料中不得含有任何水分, 否则交联剂将优先与水分子发生反应, 从而影响反应产物的生成。

缓蚀剂的室内合成反应用玻璃三口瓶做反应容器。为了避免原料中的杂质对实验结果的影响, 合成原料一律采用市售分析纯化学试剂。

磷化交联剂 P 与有机胺合成原料的反应是放热反应。在没有冷却的实验条件下, 反应温度可从室温条件上升 10℃左右。这说明反应产物是比较稳定的。

4.2.2.3 缓蚀剂合成的实验数据分析

合成实验按表 4-6 的设计进行, 第一批共合成了 9 个缓蚀剂样品。

在同等条件下对这 9 个缓蚀剂样品进行实验评价的数据见表 4-7。表 4-7 的数据计算是按正交实验的方法设计的。

表 4-7 缓蚀剂合成（第一批）实验结果分析表

产品代号	杂环胺 A	芳香胺 B	脂肪胺 C	比例	聚氧乙烯醚	交联剂 P	缓蚀率%
F11	5	167	333	20/40	40	3	55.6
F12	5	25	25	40/40	40	1	46.3
F13	5	333	167	40/20	40	2	45.8
F14	5	20	40	20/40	30	2	54.2
F15	5	30	30	40/40	30	3	47.9
F16	5	40	20	40/20	30	1	40.3
F17	5	233	467	20/40	20	1	47.6
F18	5	35	35	40/40	20	2	35.6
F19	5	467	233	40/20	20	3	25.9
1 位级导致结果之和的平	/	/	/	52.8	49.2	45.1	平均 44.5
2 位级导致结果之和的平	/	/	/	43.3	47.5	45.2	
3 位级导致结果之和的平	/	/	/	37.3	36.7	43.1	
极差 R	/	/	/	15.5	12.5	2.1	

根据正交实验法的数据分析步骤，分别将三个因素 X（芳香胺 B：脂肪胺 C）、Y（聚氧乙烯醚 D）、Z（交联剂 P）的不同位级导致的结果相加并填入表格中相应位置（为了直观起见在表中列出的是缓蚀率之和的平均值）。同时算出每个因素导致结果的极差 R（最大值与最小值之差）。

根据表 4-7 的计算结果绘制出每个因素的位级趋势图（见图 4-7、图 4-8、图 4-9）。

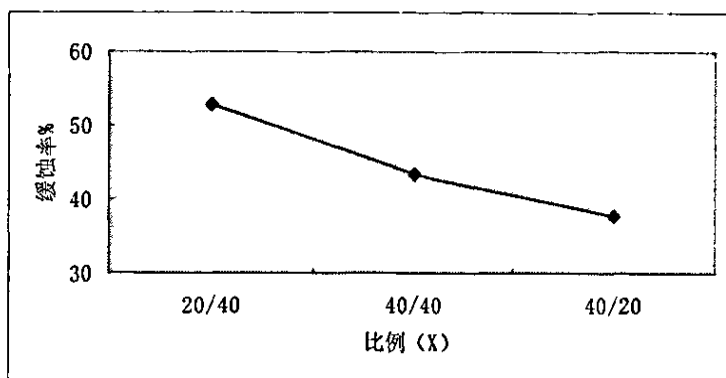


图 4-7 比例 X（芳香胺 B/脂肪胺 C）位级趋势图

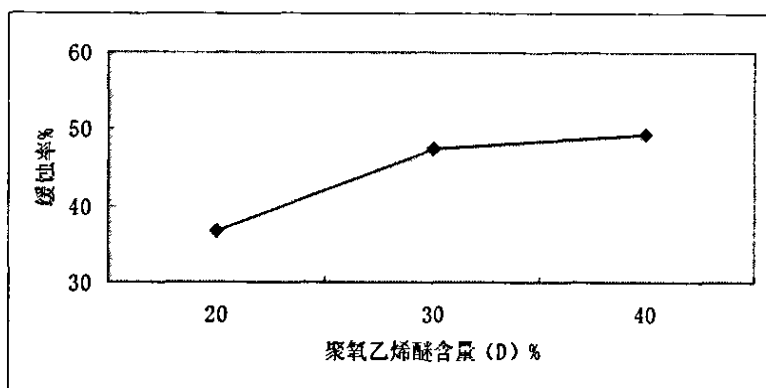


图 4-8 聚氧乙烯醚 D 位级趋势图

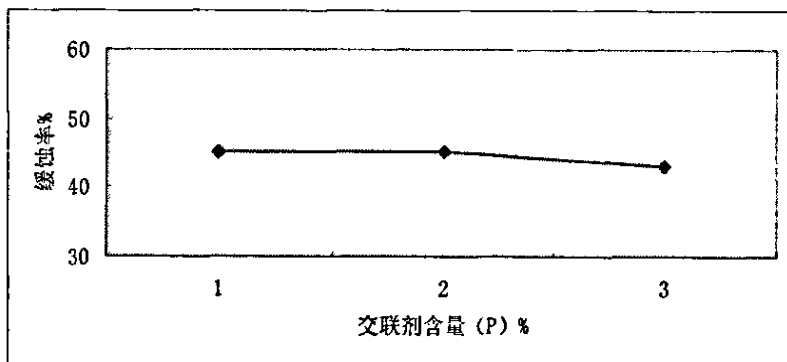


图 4-9 交联剂 P 位级趋势图

从极差 R 的计算结果分析，比例 X（芳香胺 B/脂肪胺 C）的极差 R 最大，因此该因素的变化对结果的影响最大。聚氧乙烯醚 D 的极差略小于比例 X，因此该因素的变化对结果的影响也比较大，也需要重点关注。

相反,交联剂 P 的极差远远小于比例 X 和聚氧乙烯醚 D,因此对结果的影响很小,在下一步的实验调整中可以不予考虑。

从图 4-7 的趋势看,随着芳香胺 B 与脂肪胺 C 的比例 X 的增加,缓蚀率呈下降趋势,因此在第二轮实验中要降低比例 X 的数值。

从图 4-8 的趋势看,随着聚氧乙烯醚 D 的增加,缓蚀率呈增长趋势,因此在第二轮实验中要增加聚氧乙烯醚 D 的数值。

从图 4-9 的趋势看,随着交联剂含量 P 的增加,缓蚀率基本没有变化,因此在第二轮实验中可以固定交联剂含量 P 的数值。从经济成本考虑,取较小的数值 1 比较合适。

根据第一轮正交实验结果的分析结论,确定了第二轮缓蚀剂合成实验的方案(见表 4-8)。

表 4-8 缓蚀剂合成(第二批)物料配比设计表(单位: g)

产品代	杂环胺 A	芳香胺 B	脂肪胺 C	比例 X=B/C	聚氧乙烯醚 D	交联剂
F21	5	7	28	10/40	60	1
F22	5	9.5	25.5	15/40	60	1
F23	5	11.7	23.3	20/40	60	1
F24	5	9	36	10/40	50	1
F25	5	12.2	32.8	15/40	50	1
F26	5	15	30	20/40	50	1
F27	5	11	44	10/40	40	1
F28	5	15	40	15/40	40	1
F29	5	17.3	36.7	20/40	40	1

4.2.2.4 缓蚀剂合成配方的确定

第二批合成的缓蚀剂样品共有 9 个,通过缓蚀率评价,将得到的数据按照正交实验的方法进行处理,得到的数据见表 4-9。

表 4-9 缓蚀剂合成（第二批）实验结果分析表

序号	杂环胺	芳香胺	脂肪胺	芳香胺/脂	聚氧乙烯	交联剂P	缓蚀率%
F21	5	7	28	10/40	60	1	47.3
F22	5	9.5	25.5	15/40	60	1	50.8
F23	5	11.7	23.3	20/40	60	1	53.2
F24	5	9	36	10/40	50	1	49.1
F25	5	12.2	32.8	15/40	50	1	50.5
F26	5	15	30	20/40	50	1	60.2
F27	5	11	44	10/40	40	1	47.6
F28	5	15	40	15/40	40	1	49.9
F29	5	17.3	36.7	20/40	40	1	55.6
1 位级导致结果之和的平均	/	/	/	47.7	50.8	/	平均 51.8
2 位级导致结果之和的平均	/	/	/	50.4	53.3	/	
3 位级导致结果之和的平均	/	/	/	56.3	51.4	/	
极差 R	/	/	/	7.7	2.5	/	

与第一轮正交实验的数据处理方式一样，分别将两个因素比例 X、Y（聚氧乙烯醚 D）的不同位级导致的结果相加并填入表格中相应位置（同样是计算出缓蚀率之和的平均值）。同时算出每个因素导致结果的极差 R。

根据表 4-9 的计算结果绘制出两个因素的位级趋势图（见图 4-10、图 4-11）。

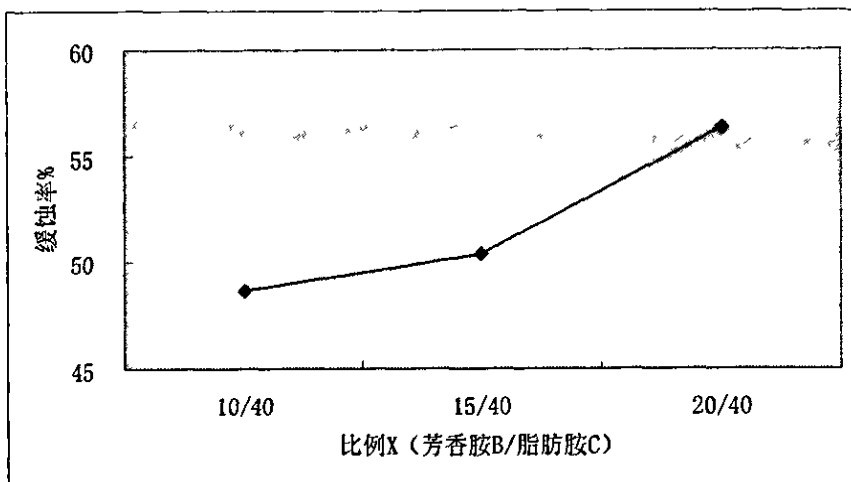


图 4-10 比例 X (肪香胺 B/脂肪胺 C) 位级趋势图 (第二批)

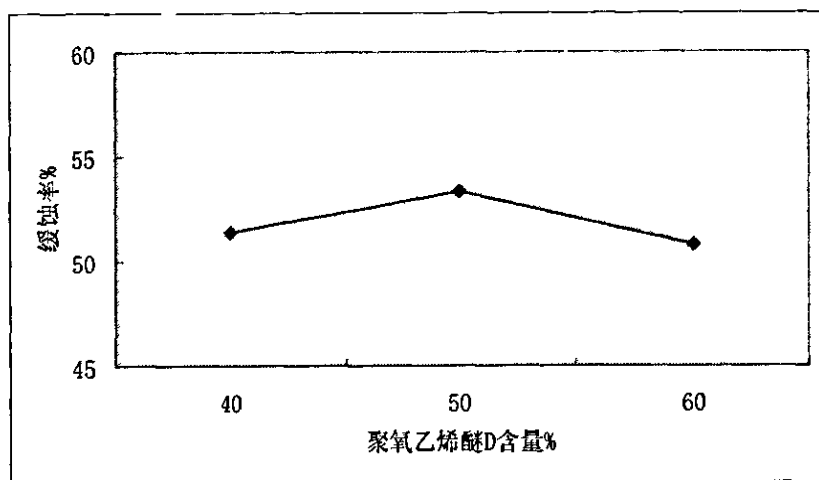


图 4-11 聚氧乙烯醚 D 位级趋势图 (第二批)

从图 4-10 的趋势看, 比例 X (芳香胺 B/脂肪胺 C) 呈现出与图 4-7 正好相反的趋势, 即随着比例 X 的增加, 缓蚀率逐渐增大。因此必须将正交数据表 4-6 和表 4-8 的数据合并后绘制比例 X 的位级趋势图(见图 4-12)。

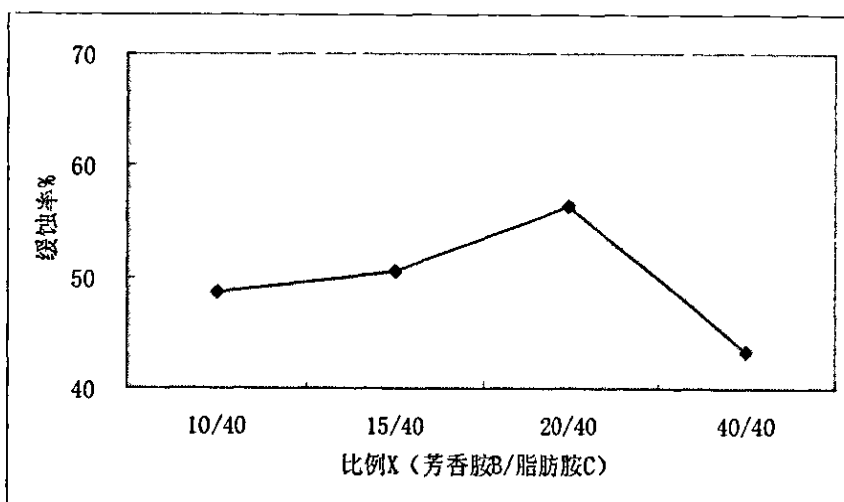


图 4-12 两次正交试验比例 X (芳香胺 B/脂肪胺 C) 位级趋势图

从图 4-11 可以看出，聚氧乙烯醚 D 在 50% 含量处有一个峰值，即当聚氧乙烯醚的含量为 50% 时缓蚀剂的缓蚀效果最好。从图 4-12 可以看出，比例 X (芳香胺 B/脂肪胺 C) 在 20/40 处有一个峰值，即当芳香胺 B/脂肪胺 C 的比例为 20/40，即 1:2 时缓蚀剂的缓蚀效果最好。

经过两轮正交实验设计，确定了所合成的缓蚀剂的基本配方（见表 4-10）。该缓蚀剂的代号为 F26。

表 4-10 缓蚀剂合成品 F26 基本配方表

原料名称	杂环胺 A	芳香胺 B	脂肪胺 C	聚氧乙烯醚 D	交联剂 P
原料配比%	5	15	30	50	1

4.2.3 复合缓蚀剂的复配实验研究

合成出缓蚀剂样品只是本课题的第一步。本课题的最终目的是研究开发一种具有缓蚀、防垢和杀菌综合性能的多功能缓蚀剂。目前所合成的缓蚀剂样品从设计上来说只具有缓蚀功能，而不具备防垢和杀菌功

能。因此，需要通过复配手段增加缓蚀剂的防垢和杀菌效能。同时由于所合成的缓蚀剂单剂缓蚀率只达到 60%左右，不能满足生产的需要，还要通过复配的协同效应提高缓蚀率。这就要求选择的复配原料从分子结构上看应该具有缓蚀功能，这样才能产生协同效应。

4.2.3.1 不同原料之间的配伍性研究

不同原料之间的配伍性和相互比例也是需要重点研究的内容。其中，配伍性是首先需要考虑的内容。配伍性是要求不同的原料之间互溶（不分层、不产生乳状液）、不发生化学反应产生沉淀。因此首先选择不同类型的防垢剂和杀菌剂和所合成的缓蚀剂进行配伍性实验。所选择的防垢剂、杀菌剂以及配伍性实验结果见表 4-11。

从表 4-11 的配伍性实验数据可以看出，防垢剂“PA 聚合物”与缓蚀剂 F26 配伍性不好，混合后溶液出现分层现象，醛类杀菌剂 Q 与缓蚀剂 F26 发生剧烈化学反应生成白色沉淀。其它几种防垢剂和杀菌剂与缓蚀剂 F26 的配伍性很好。

4.2.3.2 防垢剂的防垢性能评价

防垢剂用量的选择可参考水处理系统的防垢剂评价方法进行。一般情况下防垢剂在一定浓度范围内有一个最佳用量。因此在复配前可通过防垢剂评价实验确定最佳用量。

对符合配伍性要求的三种防垢剂分别进行了防垢性能评价。评价方法采用 SY/T5673-93“油田用防垢剂性能评定方法”进行。表 4-12 是几种防垢剂的防垢性能评价结果。

表 4-11 防垢剂、杀菌剂与缓蚀剂 F26 配伍性实验结果表

序号	缓蚀剂名称	防垢剂名称	杀菌剂名称	配伍性
1	缓蚀剂 F26	PP 缩聚磷酸盐	醛类杀菌剂 Q	白色沉淀
2	缓蚀剂 F26	PP 缩聚磷酸盐	双长链烷基胺 K	好
3	缓蚀剂 F26	PP 缩聚磷酸盐	季铵盐 F	好
4	缓蚀剂 F26	PP 缩聚磷酸盐	氯酚衍生物 G	好
5	缓蚀剂 F26	EA 氨基多羧酸盐	醛类杀菌剂 Q	白色沉淀
6	缓蚀剂 F26	EA 氨基多羧酸盐	双长链烷基胺 K	好
7	缓蚀剂 F26	EA 氨基多羧酸盐	季铵盐 F	好
8	缓蚀剂 F26	EA 氨基多羧酸盐	氯酚衍生物 G	好
9	缓蚀剂 F26	PA 聚合物	醛类杀菌剂 Q	白色沉淀
10	缓蚀剂 F26	PA 聚合物	双长链烷基胺 K	分层
11	缓蚀剂 F26	PA 聚合物	季铵盐 F	分层
12	缓蚀剂 F26	PA 聚合物	氯酚衍生物 G	分层
13	缓蚀剂 F26	PB 磷酸酯	醛类杀菌剂 Q	白色沉淀
14	缓蚀剂 F26	PB 磷酸酯	双长链烷基胺 K	好
15	缓蚀剂 F26	PB 磷酸酯	季铵盐 F	好
16	缓蚀剂 F26	PB 磷酸酯	氯酚衍生物 G	好

表 4-12 防垢剂对 CaSO_4 垢的防垢性能评价结果

PP 缩聚膦酸盐		EA 氨基多羧酸盐		PB 磷酸酯	
使用浓度 ppm	防垢率%	使用浓度 ppm	防垢率%	使用浓度 ppm	防垢率%
5	62.5	2	69.4	5	60.5
10	70.3	5	75.8	10	70.4
20	80.5	8	81.5	20	75.6
30	82.6	12	85.6	30	81.0
40	87.9	15	90.6	40	82.3
50	90.2	20	91.9	50	87.9

从表 4-12 的实验结果看, 防垢剂的防垢效果随着使用浓度的提高而逐渐增强, 但使用浓度提高到一定程度后, 防垢率的增加并不明显。在评价的三种防垢剂中, EA 氨基多羧酸盐的防垢效果最好, 在使用浓度为 8ppm 时防垢率即超过 80%, 而 PP 缩聚膦酸盐的使用浓度达到 20ppm 时防垢率才能超过 80%, PB 磷酸酯的使用浓度达到 30ppm 时防垢率才能超过 80%。这意味着, 如果与缓蚀剂 F26 进行复配, 在缓蚀剂使用浓度为 100ppm 时, EA 氨基多羧酸盐在缓蚀剂中的用量只需要 8% 即可满足 80% 防垢率的要求, 而为了满足 80% 防垢率的要求, PP 缩聚膦酸盐在缓蚀剂中的用量需要达到 20%, PB 磷酸酯在缓蚀剂中的用量需要达到 30%。显然, 后两种防垢剂用于本课题的缓蚀剂复配时, 在经济上是不合算的。因此, 重点选用 EA 氨基多羧酸盐进行缓蚀剂的复配实验。

4.2.3.3 缓蚀剂的复配实验设计

由于复配实验比合成实验相对简单,容易操作,实验条件只要求在常温常压下充分搅拌混合均匀即可,因此在复配设计上相对比较简单。

本课题复配实验选用的原料及配比范围见表 4-13

表 4-13 缓蚀剂复配实验原料配比设计表

原料名称	缓蚀剂 F26	EA 氨基多羧酸盐	双长链烷基胺 K	季铵盐 F	氯酚衍生物 G
原料配比%	10	6~10	5~15	5~15	5~15

考虑到所合成的缓蚀剂 F26 成本相对偏高,其用量不宜太大,因此将其配比固定为 10%。防垢剂 EA 氨基多羧酸盐虽然有一个经济合理的使用比例,但考虑到不同药剂的复配可能存在协同效应,因此也不宜将其用量固定。其它三种杀菌剂的配比均在 5~15%之间。

4.2.3.4 缓蚀剂的复配实验数据分析

按照表 4-13 的设计进行缓蚀剂复配后,将复配产品分别进行缓蚀率、防垢率和杀菌率评价,而且是优先进行缓蚀率评价。如果缓蚀率评价结果低于单一组分缓蚀剂 F26 的数值,则说明不存在协同效应,后面的防垢率和杀菌率评价就可以取消。

表 4-14~表 4-16 是缓蚀剂的复配实验数据。从表 4-14 的数据看,双长链烷基胺 K 与缓蚀剂 F26 和 EA 氨基多羧酸盐具有良好的协同效应。在 EA 氨基多羧酸盐的用量为 6%时,防垢率即可达到 81.5%以上。当双长链烷基胺 K 的用量为 10%时,杀菌率即可达到 90%。不过在 EA 氨基多羧酸盐的用量为 6%、双长链烷基胺 K 的用量为 10%时,该复配配方的缓蚀率只有 66.8%,还不是十分理想。

从表 4-15 的数据看,季铵盐 F 与缓蚀剂 F26 和 EA 氨基多羧酸盐也具有较好的协同效应。在 EA 氨基多羧酸盐的用量为 6%时,防垢率即可达到 81.7%以上。但当季铵盐 F 的用量为 10%时,杀菌率仍不能满足要求。季铵盐 F 的用量为 15%时,杀菌率才能达到 90%。此外在 EA 氨基多羧酸盐的用量为 6%、双长链烷基胺 K 的用量为 15%时,该复配配方的缓蚀率只有 67.2%,也不是十分理想。

从表 4-16 的数据看,氯酚衍生物 G 与缓蚀剂 F26 和 EA 氨基多羧酸盐复配后缓蚀率不仅没有提高,反而出现下降,这说明该组分与另外两种组分之间的复配不存在协同效应。因此,后面的防垢性能和杀菌性能评价工作已经没有实际意义。

表 4-14 缓蚀剂的复配实验数据表(双长链烷基胺 K)

代号	缓蚀剂 F26	EA 氨基多羧	双长链烷基	缓蚀率%	防垢率%	杀菌率%
H01	10	6	5	63.1	81.5	0
H02	10	6	10	66.8	82.3	90
H03	10	6	15	67.2	82.3	100
H04	10	8	5	64.5	83.2	0
H05	10	8	10	67.6	83.5	90
H06	10	8	15	67.9	83.7	100
H07	10	10	5	64.5	84.4	0
H08	10	10	10	67.9	84.2	90
H09	10	10	15	69.6	84.1	100

表 4-15 缓蚀剂的复配实验数据表（季铵盐 F）

代号	缓蚀剂 F26	EA 氨基多	季铵盐 F	缓蚀率%	防垢率%	杀菌率%
H11	10	6	5	61.5	81.8	0
H12	10	6	10	63.8	82.6	0
H13	10	6	15	67.2	81.7	90
H14	10	8	5	62.3	82.9	0
H15	10	8	10	64.5	83.4	0
H16	10	8	15	67.4	83.4	90
H17	10	10	5	63.2	84.6	0
H18	10	10	10	65.6	84.9	0
H19	10	10	15	67.9	85.3	90

表 4-16 缓蚀剂的复配实验数据表（氯酚衍生物 G）

代号	缓蚀剂	EA 氨基多羧	氯酚衍生	缓蚀率%	防垢率%	杀菌率%
H21	10	6	5	55.6		
H22	10	6	10	54.2		
H23	10	6	15	56.8		
H24	10	8	5	55.9		
H25	10	8	10	53.9		
H26	10	8	15	51.1		
H27	10	10	5	60.3		
H28	10	10	10	57.7		
H29	10	10	15	54.5		

综合表 4-14~表 4-16 的数据分析，在室内合成的缓蚀剂 F26 与 EA 氨基多羧酸盐防垢剂和双长链烷基胺 K 杀菌剂具有良好的协同效应，其复配组分的防垢率和杀菌率基本符合合同规定的要求，但缓蚀效果有待提高。

为了提高缓蚀剂的缓蚀效果，需要在保证防垢率和杀菌率的基础上在复配配方中加入增效剂，以保证缓蚀率大于 70%。为此，分别选择了

三种增效剂进行复配。结果见表 4-17。

表 4-17 缓蚀剂的复配实验数据表(增效剂)

代号	缓蚀剂 F26 用量 %	EA 氨基多羧酸盐用量 %	双长链烷基胺 K 用量 %	增效剂名称	增效剂用量 %	缓蚀率 %	防垢率 %	杀菌率 %
H31	10	6	10	增效剂 1#	2	85.2	81.8	90
H32	10	6	10	增效剂 1#	4	86.3	81.6	100
H33	10	6	10	增效剂 1#	6	87.6	81.9	90
H34	10	6	10	增效剂 2#	2	77.3	82.9	90
H35	10	6	10	增效剂 2#	4	79.2	81.4	90
H36	10	6	10	增效剂 2#	6	80.6	83.4	90
H37	10	6	10	增效剂 3#	2	70.2	82.6	90
H38	10	6	10	增效剂 3#	4	75.3	81.9	99
H39	10	6	10	增效剂 3#	6	76.8	83.3	100

从表 4-17 可以看出, 增效剂 1#对提高缓蚀效果十分有效, 用量只需要 2%即可将缓蚀率提高到 85.2%。增效剂 2#和增效剂 3#虽然也能显著提高缓蚀效果, 但不如增效剂 1#明显。同时, 增效剂 1#对整个缓蚀剂配方的防垢率和杀菌率几乎没有影响。因此, 最终确定了复合缓蚀剂的配方, 并将其命名为 FH-01。最终确定的复合缓蚀剂配方见表 4-18。

表 4-18 FH-01 复合缓蚀剂组成表

原料名称	缓蚀剂 F26	EA 氨基多羧酸盐	双长链烷基胺 K	增效剂 1#
用量%	10	6	10	2

FH-01 复合缓蚀剂是一种完全水溶性的缓蚀剂。其 pH 值为 9 左右,

常态下呈碱性，因此在运输和使用过程中对设备无损害。

FH-01 复合缓蚀剂的物理化学性质如下：

表 4-19 FH-01 复合缓蚀剂的物理化学性质

外观	密度	pH 值	溶解性
浅黄色液体	1.05g/cm ³	9	水溶

4.3 FH-01 复合缓蚀剂缓蚀作用机理

4.3.1 FH-01 复合型油水缓蚀剂成膜理论

FH-01 复合型油水缓蚀剂是采用多种不同类型的多元胺进行混合交联形成的多支链混合物。其分子结构中不仅具有多个提供配位电子对的氮原子，同时含有能提供配位电子对的磷原子，因此是一种典型的吸附膜型缓蚀剂。

FH-01 的分子结构中具有缓蚀性能的基团主要有芳香胺基团 (Ar-NH₂)、脂肪胺基团 (-CH₂-CH₂-N-)、磷酸酯基团 (-O-P=O)、醚键 (-CH₂-O-CH₂-) 等，因此主要靠化学吸附在金属表面形成吸附膜。由于该缓蚀剂分子是多种分子进行混合交联，其成键基团也呈现出多样性，因此在成膜过程中能适应不同的环境要求。

FH-01 分子不同吸附基团的相对比例见表 4-20。

表 4-20 FH-01 分子比表面分析结果表

基团名称	芳香胺基团	脂肪胺基团	磷酸酯基团	醚键
结构式	Ar-NH ₂	-CH ₂ -CH ₂ -N-	-O-P=O	-CH ₂ -O-CH ₂ -
比例 (%)	18.7	33.3	2.0	7.5

4.3.2 FH-01 复合型油水缓蚀剂的复配机理

4.3.2.1 缓蚀剂的协同作用

缓蚀剂技术的近代发展与缓蚀物质间存在协同作用有密切的关系,许多工业应用的商品缓蚀剂都是利用协同作用研制成的多组分配方。利用协同作用,可以用较少的缓蚀物质获得较好的效果,可以扩大缓蚀剂的寻求范围并解决单组分缓蚀剂难以克服的困难。

(1) 活性阴离子和有机物之间的协同作用

协同作用研究较多的是活性阴离子与有机物。Hackerman发现活性阴离子与化合物合用,特别是同有机胺合用,有较好的缓蚀效果。阴离子的效果为: $I^- > Br^- > Cl^- > SO_4^{2-} > ClO_4^-$, 活性阴离子同许多在酸溶液中形成阳离子的有机物,如铸型有机物、杂环有机物等也能产生明显的协同作用,这时原来低效或无效的缓蚀剂可产生良好的缓蚀效果。一些复杂的有机物,如季铵盐由于可分离成有协同作用的阴、阳离子而具有很高的缓蚀效果。当然,活性更强的阴离子可造成更有利的吸附,而得到更好的缓蚀效果。如在0.5mol/L 硫酸中,当2.5g/L烷基苄基吡啶氯化物和0.0005mol/L Na_2S 合用时,可大大提高缓蚀效率。

(2) 中性溶液中的协同作用

重铬酸盐和聚磷酸盐之间的协同作用是十分典型的,两者所形成的“双阳极”缓蚀剂在工业冷却水中的防腐蚀方面有重要的作用。单用 $Na_2Cr_2O_7$ 防腐,需500mg/L才有效;若铬酸钠与聚磷酸盐合用(2:1混合物),则只需50~75mg/L Na_2CrO_7 就相当有效。等比例的铬酸盐和锌酸盐合用,在5mg/L和10mg/L时即有协同作用。在乙二醇-水溶液中,苯甲酸钠与苯并三氮唑(BTA)会产生协同作用。在50%乙二醇-水溶液中,若加入1%苯甲酸钠+0.2%BTA就可完全控制灰铸铁的腐蚀。此外,50 $\mu g/L$ MoO_4^{2-} +20 $\mu g/L$ BTA也会产生协同作用。在中性介质中,不仅无机化合物

之间可产生协同作用，无机化合物和有机化合物之间也可产生协同作用。亚硝酸盐和特种胺基磷酸酯合用，在中性或微碱性充气水中有协同作用，可防止黑色金属腐蚀。胺基磷酸酯和等摩尔亚硝酸钠合用，在10mmol/L时即可产生良好的缓蚀作用。

（3）缓蚀剂协同作用的解释

① 存在活性阴离子时的协同作用

活性离子—金属偶极的负端朝向溶液起架桥作用，有利于有机阳离子吸附。也可解释为由于偶极负端朝向溶液，造成金属和溶液之间出现附加电位差，使金属零电荷电位正移，而有利于有机阳离子吸附。由于分子中的氮原子有未配对电子，与活性离子之间形成共价键化学吸附，产生协同作用。

② 协同作用与吸附层状态有关

缓蚀物质在金属表面发生化学作用形成高分子化合物；吸附层中不同极性分子之间发生作用，提高表面覆盖度或形成多分子层；吸附物相互作用提高了吸附层的稳定性。

③ 加合效应产生协同作用

两种物质在相同位置以相同的吸附机理通过加合作用产生协同作用，或两种物质在不同的位置吸附起协同作用。

（4）活性阴离子在缓蚀过程中作用

活性吸附阴离子在缓蚀剂的协同作用中起着重要作用。由于它在电极表面吸附，使得有机阳离子易在金属表面吸附产生更好的缓蚀效果。活性阴离子在金属表面吸附时形成配合物，如果配合物是稳定的，就有可能促进或抑制电极过程。阴离子到底起哪种作用应由吸附键的强度来区别。当吸附质点同金属结合牢固和溶液的结合丧失时就能缓蚀；若吸

附质点同金属及溶液的结合强度相当,则会促进腐蚀。这种情况已在 H_2S 、 NaI 、 $NaSCN$ 缓蚀组分时被观察到。

4.3.3 FH-01缓蚀剂的协同作用机理研究

关于缓蚀剂的协同机理是很多腐蚀研究工作者感兴趣的问题,但是因为在该领域中的理论研究,远远落后于实际应用的发展,而且在腐蚀体系中由于几种缓蚀剂存在所带来的金属腐蚀过程的复杂性,所以很难有一个统一的理论能对协同效应机理作出满意的解释。R. L. Tedeschi建议用势差比(PR)来表示混合物中各组分相对总混合物的相对改善程度,并认为只有当混合物中所有组分的势差比都大于1时,才能说组分间存在真正的协同效应。组分的势差比是单个组分与混合物在同等实验条件下的腐蚀速率比值,其中各组分单独使用的浓度与其混合物中的含量相同。缓蚀剂间存在的这种协同效应非常重要,它可以完善各种缓蚀剂的性能,以及适用于更加苛刻的腐蚀环境。目前比较多的人认为,在酸性介质中吸附型缓蚀剂产生协同效应,是由于在金属表面吸附了某种带电荷的离子之后,再吸附另外一种离子,导致覆盖度增大,因而提高了缓蚀效果。目前人们从不同的角度,对协同效应的机理进行了研究。

4.3.3.1 零电荷电位的移动

所谓零电荷电位是指金属表面没有净电荷时的电位(即 $E_{q=0}$),可通过测定毛细管曲线求得。如季铵盐的缓蚀作用,在有卤素离子存在情况下得到了加强,可以通过零电位理论来解释。

4.3.3.2 腐蚀电化学行为发生明显改变

酸性介质中有机胺对铁腐蚀的电化学行为的影响由于 Cl^- 的存在而发生明显改变。在没有 Cl^- 时,有机胺仅仅阻滞铁的阳极过程,添加 Cl^- 以后,则对铁的溶解过程和析氢的阴极过程都发生阻滞,因此 Cl^- 增强了

有机胺的缓蚀效果。

除有机胺和季铵盐之外,还有许多有机化合物如 R_2As 、 $R_2S=O$ 、 R_3P 等在酸性介质中都能质子化形成有机阳离子。因此这些化合物,当溶液中有卤素离子存在时,也很容易在金属表面发生吸附,产生协同效应。

以上是从吸附理论来说明缓蚀剂的协同效应。应当指出的是金属表面为吸附物覆盖时,在所吸附的阳离子之间,可能出现库仑排斥力。然而,当同时吸附阳离子和阴离子时,则存在着两种离子之间的静电吸引力,其结果会使形成的吸附膜更加紧密。Antropor认为当阳离子和阴离子被同时吸附时,吸附等温线成S形状,表明范德华力和库仑吸引力远远超过了库仑排斥力。

缓蚀剂的协同作用,也可以通过测定电极的双电层微分电容变化来证实。实验结果表明,在 H_2SO_4 溶液中,添加 $[(C_4H_9)_4N]^+$ 时,铁电极的微分电容基本上无变化。但是,在溶液中加入 I^- ,则电容立刻大幅度降低。这一现象说明单独的四丁基铵对于 H_2SO_4 中的铁,只有很微弱的吸附作用,当加入 I^- 时,就显出吸附大大地加强,因而增加了该缓蚀剂的缓蚀效果。

炔醇类化合物是一种常用的酸性介质缓蚀剂,与含氮有机化合物复合使用,其缓蚀性能特别显著,这也是由于发挥了协同效应的结果。Podebaer等提出吸附-聚合理论来说明炔醇的缓蚀作用极强,认为炔醇在铁表面上的吸附,主要是通过它的三键中的 π 键与金属相互作用,使三键受到破坏,然后发生聚合。Poling用多次红外反射技术证实了炔醇在钢铁表面形成的吸附膜是多层的聚合物膜,有时其膜厚可达几十个纳米。炔醇与含氮有机物产生的协同效应,是由于二者在金属表面发生缩聚反应,生成的聚合物膜,具有更致密的性质,因而起着更好的物理屏蔽作用。

4.3.3.3 不同的吸附模型

村川等研究了胺类化合物在过氧酸溶液中与卤素离子产生的协同效应，提出了三种吸附模型。他认为第一脂肪胺在溶液中形成有机胺阳离子以 $(NRH)^+$ 表示，NR代表胺分子被吸附在为卤素离子 X^- 覆盖的铁表面，发生所谓重叠吸附。而第三脂肪胺则是通过它的中心原子N的独对电子与铁的空电子轨道形成共价键，同时由于卤素离子一起发生所谓共吸附。某些有机酸与胺类化合物在一起所表现的协同效应，则是通过 $RCOO^-$ 与 $(NRH)^+$ 阳离子在金属表面发生所谓静电共吸附。三种吸附模型见图4-13。

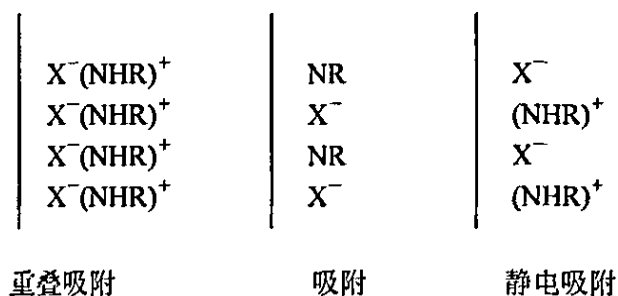


图4-13 金属表面的三种吸附模型

4.3.3.4 FH-01缓蚀剂的协同效应

协同效应是指两种或两种以上的化合物复配时，其整体效果不是简单的 $1+1=2$ ，而是 $1+1>2$ ，即复配以后的功效不是两种化合物的简单叠加，而是在原有基础上有进一步的提高。在工业上，利用协同效应进行复配增效已成为一种有效的手段。

但是不是所有的复配都能获得协同效应，有些物质复配后其功效不仅不能相互促进，而且还可能相互抵消。因此在实践中必须通过严格的试验验证，确认具有协同效应后才能进行应用。同时，许多药剂之间还存在配伍性问题。药剂之间配伍性不好时，一般不具备协同效应。

例如, 阴离子表面活性剂与阳离子表面活性剂在进行混合时会发生化学反应, 因此不能考虑将这两种化合物进行复配。当使用介质中存在沉淀型高价金属离子时, 要十分小心应用阴离子表面活性剂, 因为大分子阴离子表面活性剂很可能与这些高价金属离子发生化学反应生成沉淀。

一般来讲, 非离子表面活性剂进行复配时容易解决配伍性问题, 因为非离子表面活性剂化学性质相对比较稳定, 既不与阴离子表面活性剂发生化学反应, 也不与阳离子表面活性剂发生化学反应, 同时也不容易与高价金属离子发生化学反应生成沉淀。

根据量子化学和结构化学的原理, 不同化合物的空间结构是不一样的。有些化合物的分子式可能完全相同, 但分子结构尤其是空间结构大不相同, 从而导致其化学性质也大不相同。如糖的分子式和纤维的分子式是一样的, 但由于其空间结构存在很大差异, 因此化学性质也相去甚远, 直接表现是人类不能把纤维当作食物来食用。所以, 化合物的空间结构决定其化学性质。

不同化合物进行混合时, 化合物各元素之间的空间位阻决定其混合后的性质。在化学上有一个著名的“相似相溶”法则, 即化学性质相似的化合物可以互相溶解。如水和酒精的化学性质比较接近, 因此水和酒精可以互溶; 而酒精和汽油的化学性质相对也比较接近, 在一定程度上也可以互溶; 但水和油的化学性质相差很大, 因此水和油是不互溶的。化合物之间的协同效应既与其相溶性有关, 同时又与其元素构成和空间结构有关。在缓蚀剂的元素构成中, O、N、P等元素的构成和空间分布至关重要。由于空间位阻的影响, 不同的化合物由于分子间力的存在, 在互相接近时有的互相排斥, 有的互相吸引。当两种或两种以上的缓蚀剂

同时吸附于金属表面形成保护膜时,空间结构存在相互吸引的分子会增加保护膜的强度,从而促进其缓蚀功能。相反,空间结构存在相互排斥的分子会减弱保护膜的强度。换句话说,缓蚀剂的协同效应就是不同的化合物之间互相促进缓蚀成膜过程。

FH-01复合缓蚀剂中除了所合成的缓蚀剂分子外,还与胺基羧酸盐和双长链季胺盐进行了复配。由于羧酸盐具有较好的防垢效果,因此整个缓蚀剂具有防垢功能。同时,胺基羧酸盐的N原子和羧基均具有良好的缓蚀效果,因此该分子在防垢的同时也具有一定的缓蚀作用。双长链季胺盐是良好的杀菌剂,同时季胺盐也是目前公认的具有良好缓蚀效果的有机物,因此双长链季胺盐兼具杀菌和缓蚀双重功效。这两种化合物与缓蚀剂分子复配时具有很好的协同效应,在发挥防垢、杀菌作用的同时能提高缓蚀效果。

4.4 FH-01复合缓蚀剂的电化学评价

4.4.1 极化曲线分析

极化曲线测试在上海辰华仪器公司生产的电化学工作站(型号CHI660B)上完成并采用相应软件进行处理。极化曲线的测试采用三电极体系,甘汞电极为参比电极,大面积铂电极为辅助电极,工作电极为铁电极,铁电极工作表面为 $1 \times 1 \text{cm}^2$ 的正方形。扫描电位为 $-1\text{V} \sim 2\text{V}$,扫描速度为 0.01V/s 。每次实验前,电极表面都要用1200目砂纸打磨光滑并去脂,并放入三电极体系中稳定1h后再测试。

4.4.1.1 水溶液中FH-01缓蚀剂的极化曲线分析

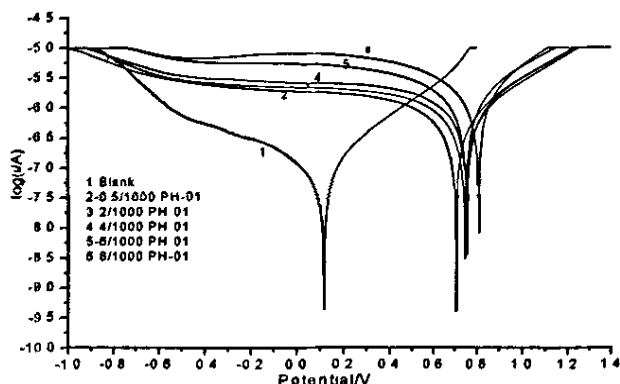


图 4-14 不同浓度 FH-01 水溶液的极化曲线

表 4-21 不同浓度 FH-01 的腐蚀电位

曲线号	1	2	3	4	5	6
浓度 (g/L)	0	0.5	2	4	6	8
腐蚀电位 V (SCE)	0.1167	0.7093	0.7460	0.7560	0.7580	0.8110

曲线2、3、4、5、6分别表示当FH-01浓度为0.5g/L、2 g/L、4 g/L、6 g/L、8 g/L的水溶液的极化曲线，从图可看出，腐蚀电位正向移动，表明缓蚀剂主要是抑制阳极腐蚀过程，而腐蚀电流降低很多，缓蚀效果很好，但曲线2、3、4、5、6很接近，故浓度达到一定浓度后，浓度增加不能明显提高缓蚀效果。

4.4.1.2 盐酸溶液中FH-01缓蚀剂的极化曲线分析

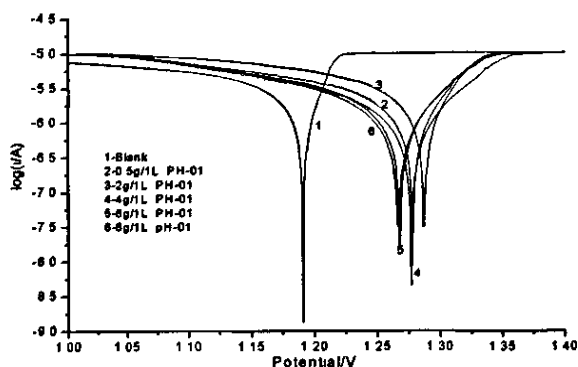


图 4-15 pH=1 不同浓度 FH-01 的极化曲线

表 4-22 盐酸浓度 FH-01 的腐蚀电位

曲线号	1	2	3	4	5	6
浓度 (g/L)	0	0.5	2	4	6	8
腐蚀电位 V(SCE)	1.1910	1.2780	1.2870	1.2680	1.2670	1.2770

与图 4-14 (1 曲线) 相比, pH=1 的 HCl 溶液正移腐蚀电位。把图 4-14 (1 曲线) 和图 4-15 作比较, FH-01 在 pH=1 的 HCl 溶液中也正移了腐蚀电位, 故 HCl 与 FH-01 协同作用明显。且腐蚀电流降低了很多, 缓蚀效果很好。

4.4.1.3 碱溶液中 FH-01 缓蚀剂的极化曲线分析

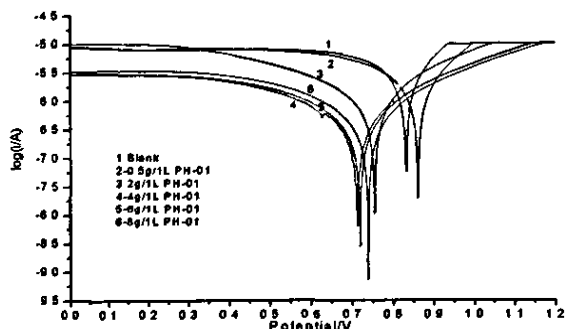


图 4-16 pH=11~12 不同浓度 FH-01 的极化曲线

表 4-23 碱性条件下不同浓度 FH-01 的腐蚀电位

曲线号	1	2	3	4	5	6
浓度 (g/L)	空白	0.5	2	4	6	8
腐蚀电位 V(SCE)	0.8300	0.7530	0.8600	0.7110	0.7180	0.7380

图 4-14（曲线 1）和图 4-15（曲线 1）相比，pH=11~12 的碱溶液正移了铁的腐蚀电位，但加入 FH-01 却负移了铁的腐蚀电位。故在 pH=11~12 时，FH-01 主要是抑制阴极过程的缓蚀剂，与抑制阳极过程的 NaOH 无协同作用。FH-01 降低了腐蚀电流，增加了界面电阻，对碱性溶液有缓蚀作用，而且从图中可看出 FH-01 的浓度为 6g/L 时，缓蚀效果最好。

4.4.1.4 NaCl 盐溶液中 FH-01 缓蚀剂的极化曲线分析

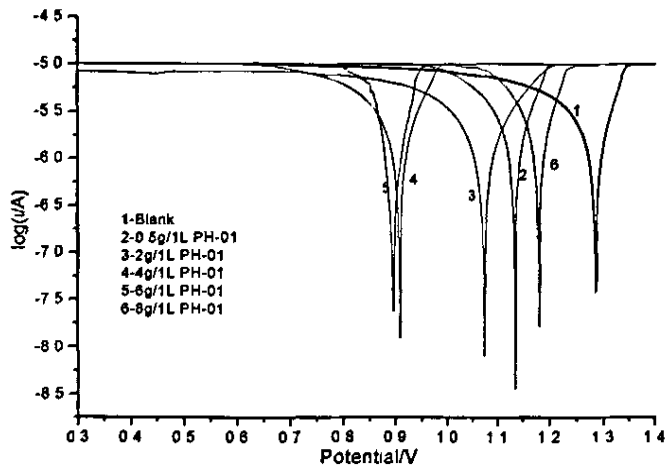


图 4-17 0.5mol/L NaCl 溶液中不同浓度 FH-01 的极化曲线

表 4-24 NaCl 溶液中不同浓度 FH-01 的电化学测试数据

曲线号	1	2	3	4	5	6
浓度 (g/L)	0	0.5	2	4	6	8
平衡电位 V	1.2850	1.1350	1.0740	0.9080	0.8950	1.1810
对应电流 A	1.00E-06	5.62E-07	3.16E-07	2.00E-07	1.58E-07	7.94E-07
对应电阻 Ω	3.343e9	3.169e10	1.324e10	1.170e9	3.786e9	7.123e9

图 4-17（曲线 1）与图 4-14（1 曲线）相比，0.5mol/L 的 NaCl 对在水溶液中的铁有缓蚀作用，主要是正移了腐蚀电位。从图 4-17 看，加入 FH-01 却负移了腐蚀电位，故与 NaCl 无协同作用。在 0.5mol/L 的 NaCl 溶液中，FH-01 抑制了阴极过程。而且 FH-01 浓度为 6g/L 时缓蚀作用最明显。

4.4.2 交流阻抗分析

交流阻抗测试在上海辰华仪器公司生产的 CHI660B 电化学工作站上完成，交流阻抗的测试也采用了三电极体系，甘汞电极为参比电极，大面积铂电极为辅助电极，工作电极为铁电极，铁电极工作表面为 $1 \times 1\text{cm}^2$ 的正方形。激励波幅值为 20mV，频率范围为 10kHz~1kHz，在 0.5v 在进行阻抗测试。每次记录第三次测试所得数据为试验数据。

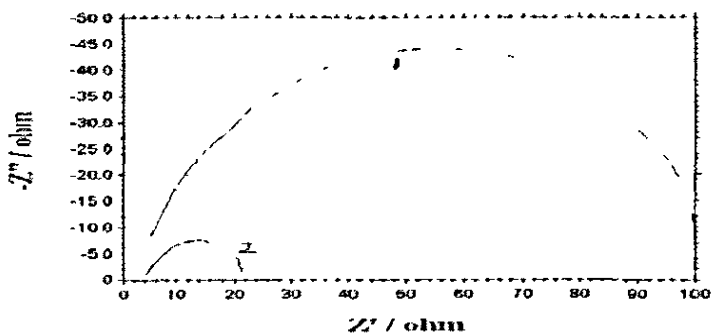


图 4-18 0.5mol/L NaCl 溶液中 FH-01 的阻抗曲线

图 4-18 中, 曲线 2 为 0.5mol/L NaCl 溶液的铁电极阻抗曲线, 而曲线 1 为 0.5mol/L NaCl 溶液中加了 2g/L 的 FH-01 的铁电极阻抗曲线。从图可知, 加入 FH-01 后, 铁电极形成的表面电阻大大提高了, 表明缓蚀剂的加入形成了钝化膜。因此, FH-01 缓蚀剂的成膜性能很好。

4.5 FH-01 复合缓蚀剂对酸溶液的缓蚀效果评价

根据电化学测试结果, FH-01 复合缓蚀剂在酸性介质中具有缓蚀效果。因此, 有针对性地用盐酸介质对 FH-01 进行了室内评价。

用盐酸介质对 FH-01 进行室内评价采用的盐酸浓度为 20%。实验方法采用 Q/ZY0167 “油水井酸化用缓蚀剂” 评价方法, 实验温度分别为 28℃和 50℃, 腐蚀试片采用 A₃ 钢。考虑到空白腐蚀的反应速度很快, 将实验时间调整为 1h。实验数据见表 4-25。

表 4-25 FH-01 复合缓蚀剂在 20%盐酸中的缓蚀效果

FH-01 浓度 (%)	1.0	1.5	2.0	2.5
缓蚀率 (28℃, %)	98.1	98.2	98.2	98.3
缓蚀率 (50℃, %)	98.8	98.9	99.0	99.0

数据表明, 在 20%的盐酸介质中, FH-01 复合缓蚀剂在 50℃实验条件下, 用量为 1.0%时, 其缓蚀率达到 98%以上, 用量为 2.0%时, 其缓蚀率达到 99%以上。

4.6 FH-01 复合缓蚀剂性能的室内评价

FH-01 复合缓蚀剂研制成功后, 对该缓蚀剂进行了室内缓蚀性能评价。

4.6.1 FH-01 复合缓蚀剂的缓蚀性能评价方法

缓蚀剂的评价方法是依据 SY/T5273-2000 “油田产出水用缓蚀剂性能评价方法” 进行的。该标准是用产出水作评价介质，将缓蚀剂按预定浓度加入水介质中（同时需要做一个不加缓蚀剂的空白对比实验），然后在介质中挂入钢片，通过钢片的腐蚀情况来判断缓蚀剂的效果。

4.6.2 FH-01 复合缓蚀剂的缓蚀性能评价

将室内合成的 FH-01 复合缓蚀剂与国内其它油田的 6 种缓蚀剂采用常压失重方法进行了缓蚀效果对比试验，结果见表 4-25。这六种缓蚀剂分别是 CT2-10、M-1、YGH-1、WSJI-02、ZSY92-1、CT2-1，其中前 5 种属于水溶型缓蚀剂，后一种属于油溶型。常压实验结果表明，FH-01 效果最好。

表 4-26 不同药剂不同浓度的缓蚀率（常压，50℃）

浓 度 药 剂	50 (mg/l)	100 (mg/l)
CT2-10	59.2	73.1
M-1	48.3	59.4
YGH-1	52.7	70.8
WSJI-02	70.7	80.0
ZSY92-1	68.9	83.2
FH-01	70.2	89.4
CT2-1	62.7	79.8

为了验证 FH-01 复合缓蚀剂的阻垢、杀菌效果，进行了 FH-01 复合缓蚀剂的阻垢、杀菌试验，结构见表 4-27。

表 4-27 FH-01 复合缓蚀剂的室内评价数据

序号	浓度	杀菌率%	防垢率%
1	50mg/L	90	81.8
2	100mg/L	100	

从表 4-27 可以看出, FH-01 复合缓蚀剂的杀菌率均 $\geq 90\%$, 防垢率为 81.8%。

4.7 本章结论

(1) 经室内合成和复配研究, 确定了复合缓蚀剂 FH-01 的基本配方。经室内评价, 针对现场腐蚀介质, 其缓蚀率为 71.3%~85.5%, 杀菌率大于等于 90%, 阻垢率 81.8%。

(2) 经电化学评价, FH-01 复合缓蚀剂对盐水介质、酸性介质和碱性介质均具有良好的缓蚀效果, 电化学评价蚀率为 84.2%, 且具有良好的成膜性能。

(3) 在 20%的盐酸介质中, FH-01 复合缓蚀剂在 50℃实验条件下, 用量为 1.0%时, 其缓蚀率达到 98%以上, 用量为 2.0%时, 其缓蚀率达到 99%以上, 可以作为盐酸酸洗缓蚀剂或油水井酸化缓蚀剂使用。

第 5 章 FH-01 复合缓蚀剂的中试试验

经过室内研究,成功地研制出了复合缓蚀剂的配方,并且经室内实验证明已达到要求。为了验证该复合缓蚀剂的应用效果,需要通过中试试验确定其生产工艺条件。

5.1 中间体的中试试验

中试试验首先进行的是中间体的试生产。中间体生产所用的原料见表 5-1。

表 5-1 中间体合成原料表

杂环多元胺 A	芳香胺 B	脂肪多元胺 C	聚氧乙烯醚 D	交联剂 P
---------	-------	---------	---------	-------

中间体的生产用 1500L 搪瓷反应釜进行。该搪瓷反应釜具有夹套加热和冷却装置,可以利用锅炉蒸汽进行加热,也可以用自来水进行冷却降温,因此可以很方便地控制反应温度。同时,反应釜顶部装有摆线针轮减速机,可以控制搅拌速度在 60r/min 左右。搪瓷反应釜的结构示意图见图 5-1。

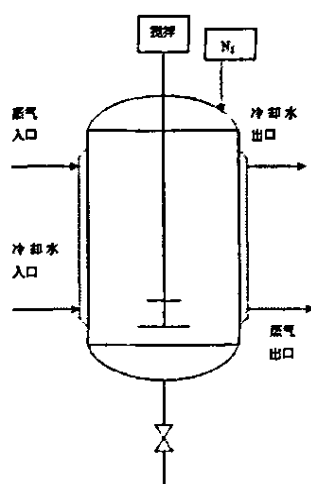


图 5-1 搪瓷反应釜的结构示意图

中间体生产的第一步是用氮气清扫置换反应釜内的空气,排除空气中的氧气对生产的影响。氮气采用的是高压钢瓶氮气,氮气纯度为 99%。经过计算高压钢瓶中氮气的体积、压力、氮气流速以及反应釜的容积,氮气置换的时间至少需要 25min。为了确保置换效果,确定氮气置换时间为 35~40min。

在进行中间体的生产过程中,发现生产过程中的放热远远比实验室的放热要剧烈。在实验室,中间体在生产过程中,温度的上升在 10℃左右,但中试过程中发现,当不进行蒸汽加热,也不进行冷却降温时,反应釜内最大温度上升达到 18℃。从实验过程分析,实验室条件下,玻璃容器较小,与空气的接触面积较大,因此散热较快,温度上升相对较小。但在中试条件下,反应釜是双层保温结构,保温效果好,因此使热量无法及时散发。

为了确定温度对产品性能的影响,先在不加热条件下反应 2h,取出部分样品,在 65℃条件下再反应 2h,再取出部分样品,再升高温度至 95℃,反应 2h。将最终产品和前两个温度点取的样品在室内进行性能评价。

生产出的中间体是深黄色。随着温度的升高,中间体的颜色逐渐加深。由于盛放中间体的容器是塑料桶,因此生产的中间体必须冷却至常温才能放料。在常温下,中间体的粘度较大,因此放料速度十分缓慢。为了节省放料时间,考虑了两个方案提高放料速度:一个方案是在中间体生产完成后向反应釜内加入溶剂稀释,这样既可以迅速降低中间体的温度,又能降低中间体的粘度,从而大大节省放料时间。另一个方案是向反应釜内加压提高放料速度。相对而言第一个方案更简单些。先用水做溶剂,但水和中间体的互溶性不理想,有可能对产品质量造成影响。

经过室内多次溶剂配伍实验,发现最合适的溶剂是乙醇和甲醇。但使用乙醇做溶剂将使每吨产品的成本增加 380 元。使用甲醇做溶剂虽然成本增加要小一些,但甲醇对人体的毒害性较大,尤其对眼睛的刺激性较强,在使用上存在不安全因素,同时甲醇的泄露和挥发有可能对环境造成潜在的污染。因此,决定采用加压方案,即在反应完成并降温后用氮气瓶向反应釜内充入氮气加压,同时打开放料口放料。实践证明,用这种方式放料可将放料时间缩短 80%。

经室内评价比对,65℃条件下的中间体和 95℃条件下的中间体的产品性能均优于自然升温条件下的中间体。65℃条件下和 95℃条件下的产品性能相差不大,因此中试温度确定为 65℃。

在经过实验验证后,在上述条件摸索的基础上又重新进行了中间体的中试。经室内缓蚀实验评价,中间体产品达到了室内合成小样的效果,符合设计要求。中间体的中试获得圆满成功。

5.2 FH-01 复合缓蚀剂的中试试验

FH-01 复合缓蚀剂的中试是通过中间体与其它原料的复配来完成的。复配采用的原料见表 5-2。

表 5-2 FH-01 复合缓蚀剂原料表

中间体	EA 氨基多羧酸盐	双长链烷基胺 K	表面活性剂
-----	-----------	----------	-------

复配原料中,EA 氨基多羧酸盐是固体,其余原料都是液体。复合缓蚀剂的中试工艺相对比较简单。其中最关键的问题是固体原料 EA 氨基多羧酸盐溶解时间的确定。在室内条件下,EA 氨基多羧酸盐的溶解

时间在 30min 左右，但由于工业生产过程与室内反应条件相差很大（如搅拌强度和搅拌速度），因此需要通过中试试验确定反应条件。

复合缓蚀剂中试的第一步是向反应釜内投加中间体，然后在搅拌下依次加入 EA 氨基多羧酸盐、双长链烷基胺 K 和表面活性剂，最后加水。第一次中试过程中发现，当加入水量达到设计加入水量的一半左右时，从反应釜人孔口溢出大量的泡沫。经分析认为，该泡沫是表面活性剂在强力搅拌下形成的。为了避免反应釜的液体原料随泡沫溢出，只好暂停搅拌并暂停加水等待泡沫逐渐消失。在再次启动搅拌前先把水加够设计量，然后将人孔盖好，再启动搅拌。为了充分溶解固体原料，中试搅拌时间暂定为 1h。但在第一釜复合缓蚀剂中试过程完成后，发现放料阀堵塞无法放料。经初步判断是固体原料聚集在放料阀内没有完全溶解。为了确保固体原料能充分溶解，中试人员在开启反应釜搅拌的同时，用高压自来水从放料阀出口进行反冲洗，将放料阀中的固体原料反冲入反应釜内，并延长搅拌时间至 2h。

针对固体原料堵塞放料阀的问题，先后研究了加料顺序、搅拌强度、搅拌时间等因素的影响。最后发现，反应釜的搅拌杆在设计上离釜底有 40cm 左右的距离，其最低搅拌量是 200kg。而中间体的加入量只有 150kg，因此在搅拌条件下按第二顺序加入反应釜的固体原料实际上是在没有任何搅拌的情况下直接沉淀进入了放料阀。在加入的原料达到最低搅拌量以后，反应釜内的固体原料随着搅拌而逐渐溶解，但沉入放料阀中的固体原料实际上处于一个相对静止的状态，其溶解速度十分缓慢，因此造成放料阀堵塞。为此，在后面的中试中改变加料顺序，依次加入中间体、双长链烷基胺 K、水、固体原料、搅拌 1h 后再加入表面活性剂。这样既能充分溶解固体原料，避免固体原料沉入放料阀，同时

又避免了表面活性剂过早加入产生的大量泡沫。但是从最后形成的产品外观看，虽然固体原料溶解充分，但产品产生分层迹象。这是由于表面活性剂加入太晚，没有充分和原料反应。因此在加入顺序上应把表面活性剂按第二顺序加入。虽然这样加料仍然导致泡沫溢出，但只要在泡沫溢出时停止搅拌 1h 左右再加水即可解决这一问题，除了时间上延长 1h 外，不会对产品质量造成影响。

经过三次中试试验，复合缓蚀剂中试产品终于试制成功。产品的外观为浅黄色，理化指标和使用性能指标均达到了设计要求。图 5-2 是 FH-01 复合缓蚀剂产品照片。表 5-3 为 FH-01 复合缓蚀剂产品的主要性能指标



图 5-2 FH-01 复合缓蚀剂产品照片

表 5-3 FH-01 复合缓蚀剂的主要性能指标

序号	项 目	指 标
1	外 观	浅黄色液体
2	密 度	1.05g/cm ³
3	PH 值	9
4	水溶性	水溶
5	缓蚀率	71.3~85.5%
6	防垢率	≥81.8%
7	杀菌率	≥90%

第6章 缓蚀剂的现场试验

经过室内研究、评价及产品中试放大, FH-01 复合缓蚀剂已具备工业性现场试验的各项条件。

6.1 加药方法

采用端点加药技术, 端点加药站建在 61#与 60#计量站, 加药工艺采用连续投加法, 未投加缓蚀剂前, 进行空白挂片试验, 周期为 30d, 测定介质的腐蚀速率。为了在管道表面形成一层完整有保护性的缓蚀剂膜, 在第一次加药或长时间不加药后, 一次需要加入足够量的缓蚀剂, 预膜时按 100mg/L 连续投加 3d, 预膜后按照 25mg/m³ 连续投加缓蚀剂, 以对形成的保护膜进行修补。

6.2 现场试验效果的评价方法

FH-01 复合型缓蚀剂的技术指标主要有三项, 即缓蚀率、防垢率和杀菌率, 其效果评价采取室内评价和现场综合评价相结合的方法。室内评价缓蚀率采用 SY/T5273-2000 “油田产出水用缓蚀剂性能评价方法” 进行评价。室内评价防垢率采用 SY/T5673-93 “油田用防垢剂性能评定方法” 进行评价。室内评价杀菌率采用 SY/T5890-93 “杀菌剂性能评价方法” 进行评价。

现场效果评价根据具体情况进行, 主要采用实验前后介质监测的方法进行评价, 即试验开始前连续监测油井和干线的总铁、钙离子含量和细菌含量(连续监测时间为 10 天左右), 实验开始后再连续监测同一取样点的总铁、钙离子含量和细菌含量, 通过总铁、钙离子含量和细菌含量的变化分别确定其缓蚀率、防垢率和杀菌率。现场取样监测分析在投加 FH-01 复合缓蚀剂之前一周开始。投加 FH-01 复合缓蚀剂之前先进

行空白介质分析, 取样周期为 1 天, 即每天在取样点取样进行介质分析; 投加 FH-01 复合缓蚀剂之后, 每天进行取样分析。

6.3 FH-01 复合缓蚀剂的现场试验

FH-01 复合缓蚀剂现场试验介质取样分析从 2004 年 4 月 6 日开始, 5 月 11 日结束。4 月 10 日开始投加 FH-01 复合缓蚀剂。经过一个多月紧张的现场实验, 于 5 月 11 日结束了现场试验工作。

6.3.1 油井总铁含量监测数据分析

表 6-1 是 FH-01 复合缓蚀剂现场试验总铁监测数据

表 6-1 总铁含量监测数据表

日期	总铁含量 (mg/L)
4 月 7 日	105.46
4 月 8 日	131.66
4 月 9 日	110.80
4 月 11 日	110.80
4 月 12 日	139.80
4 月 14 日	138.68
4 月 15 日	132.06
4 月 17 日	132.06
4 月 18 日	80.87
4 月 20 日	80.87
4 月 21 日	74.74
4 月 24 日	74.74
4 月 25 日	77.26
4 月 27 日	58.94
4 月 29 日	59.94
5 月 2 日	62.58
5 月 4 日	71.02
5 月 7 日	67.92
5 月 9 日	67.92
5 月 11 日	65.92

根据表 6-1 的数据, 作出总铁含量趋势图如下(见图 6-1)

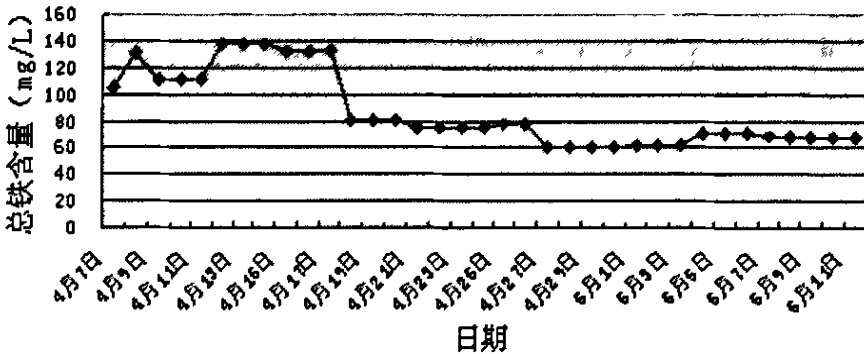


图 6-1 总铁含量趋势图(加 FH-01 复合缓蚀剂后总铁下降 52.4%)

总的来讲, 通过投加 FH-01 复合缓蚀剂并监测总铁含量变化, 可以发现总铁含量下降趋势十分明显, 证明了 FH-01 复合缓蚀剂的缓蚀效果十分明显。

6.3.2 钙离子含量监测数据分析

通过监测产出液中钙离子的变化来判断 FH-01 复合缓蚀剂的防垢效果是现场实验方案中的一种设想, 根据产出液钙离子含量监测数据绘制出的钙离子的变化趋势图见图 6-2。

从图 6-2 可以看出, 钙离子的变化不十分明显, 近似于一条水平直线。换句话说, 加入 FH-01 复合缓蚀剂后, 产出液中钙离子无明显变化。后来经研究分析, 如果钙离子的变化在有限的 1 个月实验期内出现明显变化趋势的话, 系统的结垢将是十分惊人的。因此, 用监测钙离子变化的方法不能有效地判断药剂的防垢效果。目前还没有见到有关现场监测防垢效果的定量分析方法的报道。

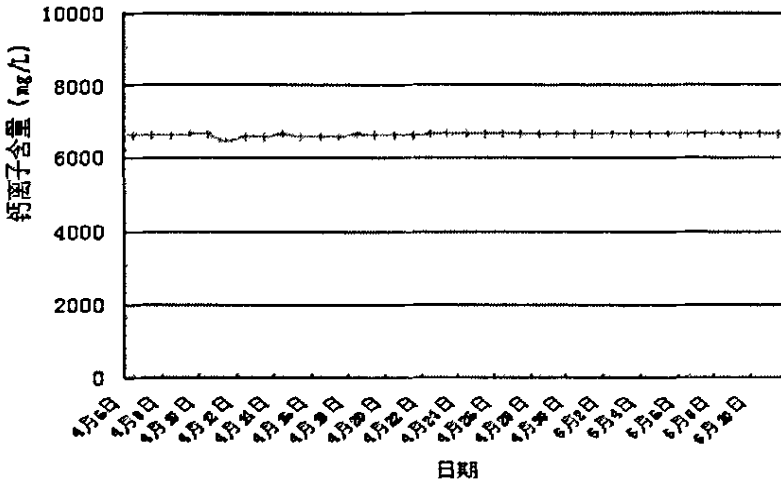


图 6-2 加入 FH-01 复合缓蚀剂后产出液中钙离子变化

6.3.3 油井细菌含量监测数据分析

根据 SY/T5329-94 碎屑岩油藏注水水质推荐指标及分析方法,SRB 的检测周期为 2 周, TGB 的检测周期为 1 周。由于细菌含量检测的周期比较长, 没有对油井产出液的细菌含量进行连续监测, 而是每间隔 3-4 天进行一次监测。监测数据见表 6-2。

表 6-2 产出液细菌含量监测结果

细菌类别	日期	4.7	4.9	4.15	4.18	4.21	4.25	4.29	5.2	5.11
SRB	细菌	0	0	0	0	0	0	0	0	0
TGB	含量	10 ²	10	0	10	0	0	0	0	0

从表中数据看, 投加 FH-01 复合缓蚀剂后, 产出液的细菌含量普遍较低, 基本不含 SRB 和 TGB, 偶尔检测到细菌的存在, 其含量也比较

低。由此看来, FH-01 复合缓蚀剂对 SRB 和 TGB 细菌有较好的杀灭作用。

6.4 经济效益分析

文 95 块集输管线加药前的平均每月腐蚀穿孔 3~4 次, 全年腐蚀穿孔达 45 次以上, 每年直接经济损失达 70~85.6 万元, 加药后管线穿孔率下降了 73%, 全年可减少直接经济损失 51~60.6 万元, 如果考虑由于管线穿孔造成的油井停产损失其经济效益更加可观。

6.5 结论

(1) 现场试验表明, FH-01 复合缓蚀剂具有优良的缓蚀效果。投加 FH-01 复合缓蚀剂后, 产出液中的总铁含量下降达 52.4%。

(2) 加入 FH-01 复合缓蚀剂后, 产出液中钙离子无明显变化, 用监测钙离子变化的方法不能有效地判断药剂的防垢效果。目前还只能通过室内试验的方法来定量评价药剂的防垢效果。

(3) 投加 FH-01 复合缓蚀剂后, 油井产出液的细菌含量普遍较低, 大多数时候不含 SRB 和 TGB, 偶尔检测到细菌的存在, 其含量也比较低, 表明 FH-01 复合缓蚀剂具有较好的杀菌效果。

(4) 端点加药是一项十分有效的集输管道防腐技术, 它不仅能够有效抑制集输管道的腐蚀, 而且可有效保证油田生产的正常安全运行。据粗略估算, 实施加药后每年至少可减少腐蚀经济损失 51 万元。

第7章 结论

- 1 通过对文95块集输管线产出水的水质化验、管道腐蚀形态及特征的分析判断、腐蚀产物的分析以及管道材质、金相和非金属夹杂分析,认定文95块集输管线的腐蚀主要以垢下腐蚀为主, CO_2 、 Cl^- 、TGB和SRB是引起集输管道腐蚀的介质因素。
- 2 集输管线中介质的流速、结垢及细菌变化是造成管线局部腐蚀的主要原因,另外低pH值和高矿化度的环境加速了腐蚀的进程, Cl^- 对垢下腐蚀起着催化和促进作用。
- 3 经室内合成和复配研究,确定了复合缓蚀剂FH-01的基本配方。经室内评价,针对现场腐蚀介质,其缓蚀率为71.3%~85.5%,杀菌率大于等于90%,阻垢率81.8%。
- 4 经电化学评价, FH-01复合缓蚀剂对盐水介质、酸性介质和碱性介质均具有良好的缓蚀效果,电化学评价蚀率为84.2%,且具有良好的成膜性能。
- 5 在20%的盐酸介质中, FH-01复合缓蚀剂在50℃实验条件下,用量为1.0%时,其缓蚀率达到98%以上,用量为2.0%时,其缓蚀率达到99%以上,可以作为盐酸酸洗缓蚀剂或油水井酸化缓蚀剂使用。
- 6 现场试验表明, FH-01复合缓蚀剂具有优良的缓蚀效果。投加FH-01复合缓蚀剂后,产出液中的总铁含量下降达52.4%。
- 7 用监测钙离子变化的方法不能有效地判断药剂的防垢效果。目前还只能通过室内试验的方法来定量评价药剂的防垢效果。
- 8 投加FH-01复合缓蚀剂后,油井产出液的细菌含量普遍较低,大多数时候不含SRB和TGB,偶尔检测到细菌的存在,其含量也比较低,

表明 FH-01 复合缓蚀剂具有较好的杀菌效果。

9 端点加药是一项十分有效的集输管道防腐技术，它不仅能够有效抑制集输管道的腐蚀，而且可有效保证油田生产的正常安全运行。据粗略估算，实施加药后每年至少可减少腐蚀经济损失 51 万元。

参考文献

- [1] 唐和清 郭雅弧 张君华等, 硫酸盐还原菌对钢铁腐蚀的影响, 中国腐蚀与防护学报1991 (11) 1: 46-64。
- [2] 郭雅弧 硫酸盐还原菌导致的钢铁厌氧腐蚀, 油田化学, 1998 15 (4): 30-39。
- [3] C.De Waard, D.E.Milliams, "Carbonic Acid Corrosion of Steel", Corrosion, 1975, 31(5): 177
- [4] R.H.Hausler and D.W.Stegmann, CO₂ corrosion and its prevention by chemical inhibition in oil and gas production ,Corrosion/88, paper No.363, NACE, Houston, TX, 1988
- [5] G.Schmitt, "Fundamental aspects of CO₂ corrosion", Corrosion/83, paper No.43, NACE, Houston, TX, 1983
- [6] Linda G.S.Gray, Bruce G.Anderson, Michael J.Danqsh, and Peter R.Tremaine, Effect of pH and temperature on the mechanism of carbon steel corrosion by aqueous carbon dioxide, Corrosion/90, paper No.40, NACE, Houston, TX, 1990
- [7] S.Nesic, J.Postlethwaite, and S.Olsen, An electrochemical model for prediction of corrosion of mild steel in aqueous carbon dioxide solutions, Corrosion, 1996, 52(4):280
- [8] Srdjan Nesic, Geir Th. Solvi, Comparison of the rotating cylinder and pipe flow sensitive CO₂ corrosion, Corrosion/95, paper No.130, NACE, Houston, TX, 1995

- [9] Z.Xia, K.-C.Chou, and Z.Szklarska-Smialowska, Pitting corrosion of carbon steel in CO₂-containing NaCl brine, *Corrosion*, 1989, 45(8): 636
- [10] C.de Waard, U.Lotz, Prediction of CO₂ corrosion of carbon steel, *Corrosion / 93*, paper No.69, NACE, Houston, TX, 1993
- [11] G.L.Ogundele and W.E.White, "Some observations on corrosion of carbon steel in aqueous environments containing carbon dioxide," *Corrosion*, 1986, 42(2):71
- [12] J.O.M.Bockris, D.Drazic, A.R.Despic, The electrode kinetics of the deposition and dissolution of iron, *Electrochim Acta*, 1961, 4(4):325
- [13] K.Videm, in progress in the understanding and prevention of corrosion, *Proc. 10th Europ.Corros.Cong. vol.1* (London,England: Institute of Metals,1993, p513
- [14] D.H.Davies, G.T.Burstein, The effects of bicarbonate on the corrosion and passivation of iron, *Corrosion*, 1980, 36(8):416
- [15] T.Uchida, T.Umino, K.Arai, *Corrosion /97*, paper No.408, NACE, Houston, TX, 1997
- [16] 杨武. 金属的局部腐蚀. 北京:化学工业出版社,1990
- [17] M.Eashwar, G.Subramanian, *Corrosion*.1992, 48(7):508
- [18] G.Y.Wang, R.Akid. *Corrosion*. 1996,52(2):92
- [19] H. H. 尤里克, R. W. 瑞维亚著, 翁永基译, 腐蚀与腐蚀控制, 北京, 石油工业出版社, 1994年12月, 128-132。
- [20] 陈正钧, 杜玲仪, 耐蚀非金属材料及应用, 北京, 化学工业出版社, 1985年6月, 282。
- [21] D. H. Davies, G. T. Burstein, The effects of Bicarbonate on the

- Corrosion and passivation of Iron, CORROSION, 1980, 36(8):416.
- [22] U. R. Evans 著, 赵克清译, 金属腐蚀基础, 北京, 冶金工业出版社, 1987年11月, 37-68.
- [23] 曹楚南. 腐蚀电化学. 北京:化学工业出版社. 1985, 127
- [24] 吕战鹏, 郑家燊, 彭芳明. 利用缓蚀协同效应降低二氧化碳缓蚀剂使用浓度. 腐蚀与防护. 1999, 20(9): 395-397
- [25] 朱云华, 于萍, 廖冬梅等. 咪唑啉在高温碱性环境中对碳钢的成膜机理研究. 材料保护. 2002, 35(4): 20-22
- [26] 汤海珠, 谢学军, 傅强等. 热力设备停用缓蚀剂的研究. 材料保护. 2002, 35(6): 12-13
- [27] C. D. 古奇, D.J. 帕斯托著. 武汉化工学院译. 有机化学基础. 1982, 北京:人民教育出版社, 318
- [28] 徐寿昌等. 工业冷却水处理技术. 北京:化学工业出版社. 1984, 40-44.
- [29] 刘永辉, 电化学测试技术, 北京:北京航空航天大学出版社, 1982
- [30] 宋诗哲, 腐蚀电化学研究方法, 北京:化工出版社, 1988
- [31] Annual Book of ASTM Standards. Volume 11.01, Water(1), ASTM, 1985
- [32] 郭稚弧, 材料保护, 1989, 22 (2):9
- [33] 安鼎年, 辛志伟, 工业水处理, 1988, 8 (2):11-14
- [34] 郭兴蓬等. 材料保护, 1992, 25 (10):24-27
- [35] 刘烈炜等. 材料保护, 1987, 20 (4):7
- [36] 徐群杰等. 华东理工大学学报, 1998, 24 (3):324
- [37] Zhou GD . Bulletin of Electrochemistry, 1991, 7 (2):60
- [38] 中国石油天然气总公司, SY/T 5273-2000, 油田产出水用缓

蚀剂性能评价方法，北京：石油工业出版社，2001

[39] 中国石油天然气总公司，SY/T 5329-94，碎屑岩油藏注水水质推荐指标及分析方法，北京：石油工业出版社，1995

[40] 中国石油天然气总公司，SY/T5673-93，油田用防垢剂性能评定方法，北京：石油工业出版社，1994

[41] 中国石油天然气总公司，SY/T5890-93，杀菌剂性能评价方法，北京：石油工业出版社，1994

致 谢

本论文是在导师史秀敏教授的悉心指导和帮助下完成的。在课题的研究及论文撰写过程中，她给予了许多深入的指导，导师广博精深的学术水平、严谨求实的治学态度和孜孜不倦的探索精神，将使我终身受益。在此论文答辩之际，谨表示衷心的感谢和崇高的敬意！

作者还要感谢石油大学其他老师、中原油田采油四厂的领导和职工以及中原油田设计院的领导和同事们的大力支持与帮助。

同时我还要感谢我的家人，是她们的理解、支持和默默奉献，使我在业余时间里专心学业，感谢她们在各方面给予我的巨大支持。

还要感谢专家评委，拨冗为论文进行点评。

个人简历、在学期间的研究成果

1 个人简历

李勃，生于1969年11月，1991年7月毕业于西南石油学院采油工程专业，获工学学士学位。1991年7月至今在中原油田设计院从事设计及科研工作。

2 在学期间的研究成果

[1]李勃 中原油田集输管线的内腐蚀及腐蚀防护技术的应用研究，内蒙古石油化工，2005，31(8)：170。

[2]李勃、刘学勤等 中原油田原油罐的内防腐与防护，内蒙古石油化工，2002，28(2)：132-133。