

油田采出水用新型离子液体缓蚀剂的合成及性能评价

蔡明建*, 王秀阁

(唐山师范学院 化学系, 河北 唐山 063000)

摘要:以 *N*-甲基咪唑、溴代正丁烷、苄溴、四氟硼酸钠、六氟磷酸钾为原料合成了 3 种新型离子液体油田采出水用缓蚀剂。根据 SY/T 5273—2000 标准,以油田采出水水质为介质,采用静态失重法、动态失重法、极化曲线法和扫描电镜等方法评价了产品的缓蚀性能,并对缓蚀剂的使用温度和用量进行了考察。结果表明,3 种离子液体对 N80 碳钢材料均具有良好的缓蚀性能,其缓蚀效果大小顺序为 C > A > B,其中 C 的缓蚀效率最好,静态失重法测试缓蚀率为 93.4%。3 种缓蚀剂最合适的质量浓度为 150 mg/L。

关键词:油田采出水;缓蚀剂;腐蚀;性能评价;有机化合物;化学分析

中图分类号: TG174.4; TE3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)05-0070-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.05.018

Synthesis and evaluation on novel ionic liquid corrosion inhibitors for oil-field produced water

CAI Ming-jian*, WANG Xiu-ge

(Department of Chemistry, Tangshan Normal University, Tangshan 063000, China)

Abstract: Three novel ionic liquid corrosion inhibitors for oilfield produced water are synthesized using *N*-methyl imidazole, *n*-butyl bromide, sodium tetrafluoroborate and potassium hexafluorophosphate as raw materials. According to the SY/T 5273—2000, the inhibition performance in simulated oilfield produced water is evaluated by static weight-loss method, dynamic weight-loss method, polarization curves, SEM and EDS. The application conditions such as temperature and concentration of corrosion inhibitor are also investigated. The result shows that three ionic liquid corrosion inhibitors have good performance for N80 carbon-steel material. The inhibition efficiency of the tested compounds is found to decrease as follows: C > A > B. The inhibition performance of C can reach 93.4%. The proper working concentration is 150 mg/L.

Key words: oil-field produced water; corrosion inhibitor; corrosion; performance evaluation; organic compounds; chemical analysis

国内油田污水处理主要是将产生的大量油田污水经处理后回注到地层的方法进行环境保护^[1]。但是,油田采出水水质成分复杂,一般含有重金属、可溶盐、原油中的悬浮及乳化部分等,并不同程度上溶解了硫化氢、二氧化碳等气体,使油田污水矿化度升高,腐蚀性增强,从而对油田污水处理设备、回注水管线等设备造成了严重腐蚀。因此,使用油田缓蚀剂防止油田污水腐蚀管线设备是一种重要的防腐手段。

国内一般采用脂肪酸和多元胺为原料合成含氮缓蚀剂,如油酸、二乙烯三胺、四乙烯五胺、苯甲酸、三乙烯四胺等^[2-4]。含氮缓蚀剂的合成过程中存在较大缺陷,如合成过程中酰化反应虽然容易发生,但是环化反应比较难,因为环化反应温度对反应产物影响较大,温度过高容易生成副产物。为了避开环化过程的缺陷,笔者以 *N*-甲基咪唑为主原料合成了

一类离子液体油田水用缓蚀剂,通过极化曲线法、静态挂片失重法、动态挂片旋转法、SEM 表征等方法^[5],讨论了温度、缓蚀剂用量配比等对缓蚀性能影响,研究其在油田采出水中对 N80 碳钢的缓蚀性能。

1 实验材料及方法

1.1 试剂与仪器

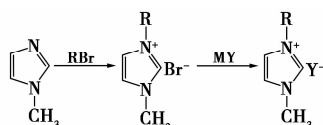
N-甲基咪唑、溴代正丁烷,天津市大茂化学试剂厂生产; NaBF₄, 济宁汇德化工有限公司生产; KPF₆, 湖南丰化材料有限公司生产; 乌洛托品, 济宁佰一化工有限公司生产; OP-10, 广州力国贸易有限公司生产; 碘化钾, 青岛华尔威化工有限公司生产; 硫脲, 常州同享化工有限公司生产。以上试剂均为分析纯。

LK2005A 电化学工作站, 天津市兰力科化学电

子高技术有限公司生产;S-4800 场发射扫描电子显微镜,日立高新技术公司生产;X 射线能谱仪 Noran 7,美国 Thermo Fisher 公司生产;FA2204B 型分析天平,上海精密科学仪器有限公司生产;GSHA-2 型高压釜,威海市裕盛化工机械厂生产;HH-2 型恒温水浴锅,常州中捷实验仪器制造有限公司生产;DF-II 型集热式磁力加热搅拌器,金坛市荣华仪器制造有限公司生产;标准 N80 挂片等。

1.2 缓蚀剂主剂的合成

采用两步合成法合成了 3 种油田采出水咪唑型离子液体缓蚀剂的主剂 a、b、c,其合成路线为:



a: R=-C₄H₉,Y=Br; b: R=-CH₂Ph,Y=BF₄; c: R=-CH₂Ph,Y=PF₆

将一定量的溴代正丁烷或苄溴与 N-甲基咪唑混合后加入到带有回流冷凝管、干燥管的三口烧瓶中,于 70℃ 下加热搅拌反应 24 h,冷却至室温,得到粗产物。用乙酸乙酯洗涤粗产物 2 次,洗涤后的产品用旋蒸除去少量乙酸乙酯,在 60℃ 下真空干燥 24 h,得到淡黄色黏稠状液体主剂 a、b、c 的中间体。

将一定量的 NaBF₄、KPF₆ 加水配成饱和溶液,分别加入到主剂 b、c 的中间体中,在 60℃ 下搅拌 24 h,反应结束后冷却至室温得到粗产物。然后经萃取、过滤、旋蒸除掉溶剂等处理后,在 60℃ 下真空干燥 24 h,分别得到淡黄色液体主剂 b 和淡黄色油状离子液体主剂 c。

1.3 缓蚀剂主剂的复配

通常加入一种或几种化学物质作增效剂(复配剂)于缓蚀剂中,用来增强缓蚀剂的缓蚀性能。为了降低成本和进一步提高缓蚀剂的效果,笔者采用离子液体与含有 N、O、I、S 的表面活性剂进行复配^[6],故选择了乌洛托品、OP-10、碘化钾、硫脲等试剂作为复配剂。将复配剂乌洛托品、OP-10、碘化钾、硫脲均与主剂 a、b、c 按一定的质量比加入到主剂中,混合均匀即可分别得到缓蚀剂 A、B、C。

2 实验结果与讨论

2.1 测试方法及条件

2.1.1 油田采出水成分

采用东海某油田采出水水质(pH=7.32),经分析其矿化度为 19 000 mg/L,具体组成如表 1 所示。试验过程中的缓蚀剂介质为模拟表 1 中成分自配的水溶液。试验介质的使用量为每 1 cm² N80 试片

表面积不少于 20 mL。

表 1 模拟油田地下水的成分 (mg/L)

Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	矿化度
769	314	2.3	11646	636	20152	980	464	34	34997

2.1.2 腐蚀速率及缓蚀率测定方法

参照 SY/T 5273—2000《油田采出水用缓蚀剂性能评价方法》进行静态及动态腐蚀速率评价。挂片材质选用与油田现场使用相一致的 N80 碳钢。

2.1.3 极化曲线法

极化曲线测试由天津兰力科 LK2005A 型电化学工作站完成,N80 钢铁试片为工作电极,饱和甘汞电极(SEC)为参比电极,辅助电极为铂电极,工作电极的表面积为 1 cm²,其余部分用丙烯酸树脂 AB 胶封嵌。测试前工作电极依次用 400、800# 金相砂纸打磨至镜面光亮,用脱脂棉蘸取无水乙醇擦拭并室温晾干,放入电解液(复配缓蚀液),待自然腐蚀电位稳定后进行测试。采用恒电位法测试电极的极化曲线,电位扫描由阴极向阳极进行,扫描速率为 2 mV/S,扫描范围相对开路电位 ± 200 mV,数据记录由计算机自动完成。

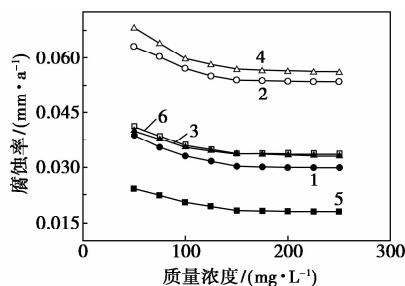
2.1.4 表面分析

采用华北理工大学分析测试中心 S-4800 场发射扫描电子显微镜(SEM)及 Noran7X 射线能谱(EDS)联用仪进行碳钢表面形貌和膜成分分析。

2.2 缓蚀剂性能评价

2.2.1 缓蚀剂质量浓度对缓蚀性能的影响

分别在静态和动态条件下考察缓蚀剂 A、B、C 的质量浓度(50、75、100、125、150、175、200、225、250 mg/L)对缓蚀性能的影响,结果如图 1 所示。



1—缓蚀剂 A 的静态实验结果;2—缓蚀剂 A 的动态试验结果;
3—缓蚀剂 B 的静态实验结果;4—缓蚀剂 B 的动态试验结果;
5—缓蚀剂 C 的静态实验结果;6—缓蚀剂 C 的动态试验结果

图 1 缓蚀剂质量浓度与缓蚀性能的关系

由图 1 可知,在静态或动态实验条件下,随着缓蚀剂质量浓度的增加,腐蚀速率均呈现迅速下降的

趋势,表明在模拟油田采出水中,缓蚀剂 A、B、C 对钢片均具有较好的缓蚀作用。当缓蚀剂的质量浓度超过 150 mg/L 后,腐蚀速率几乎不再变化,这是由于当缓蚀剂质量浓度较小时,缓蚀剂中起缓蚀作用的有效组分浓度较低,尚没有形成完整的吸附膜,难以有效阻止钢铁试片表面发生腐蚀反应,表现为试片腐蚀速度较快;当缓蚀剂质量浓度达到一定程度后,在试片表面的缓蚀剂吸附量已经达到饱和,此时缓蚀剂在铁试片表面形成了较为完整的吸附膜;继续增加缓蚀剂的质量浓度,对缓蚀效率的提高并不大。另外,缓蚀剂分子间存在的位阻效应使得多余的缓蚀剂分子不能有效地吸附于金属表面^[7],故缓蚀效果不再增加。

2.2.2 缓蚀剂种类对缓蚀剂性能的影响评价

按照静态法和动态法实验条件,在质量浓度为 150 mg/L,60℃ 条件下,分别对 3 种缓蚀剂 A、B、C 进行缓蚀效果考察,结果如表 2 所示。

表 2 缓蚀剂类别与缓蚀性能的关系

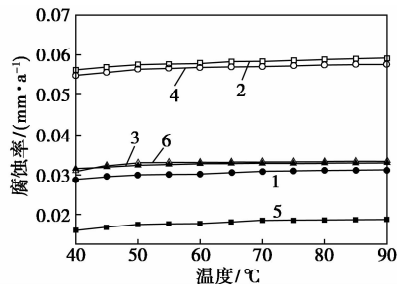
Type	腐蚀率/(mm·a ⁻¹)		缓蚀率(η)/%	
	静态失重法	动态失重法	静态失重法	动态失重法
A	0.0302	0.0568	84.2	84.3
B	0.0328	0.0578	82.8	83.9
C	0.0127	0.0231	93.4	93.6
Blank test	0.1912	0.3595	—	—

由表 2 可知,添加了缓蚀剂 A、B、C 的钢铁试片与空白实验对比,腐蚀速率大幅下降,具有明显的缓蚀效果,说明离子液体对 N80 碳钢具有良好的缓蚀作用。这是因为水溶液中的 H⁺ 与缓蚀剂分子结合生成带正电荷的阳离子,由于静电引力而被吸附在金属表面的阴极区域,金属表面的 H⁺ 浓度减少,从而改变双电层结构或降低电极反应活性,降低腐蚀速率。此外,离子液体中含有 N 杂原子,N 原子依靠其孤对电子与铁表面的 d 轨道形成稳定的配位键,提高了铁在腐蚀介质中的阳极活化能;同时 N 原子与钢铁试片表面形成的 Fe—N 键具有较好的亲和力,能在钢铁表面形成牢固紧密的保护膜,可以减少腐蚀介质与金属接触的机会,从而降低铁的腐蚀速率。除此之外,缓蚀剂中的双键也可以和试片形成 π-d 键,从而增强了分子的吸附能力,这些都有助于提升离子液体的缓蚀性能^[8]。

2.2.3 温度对缓蚀性能的影响

实验温度从 40℃ 到 90℃ 间隔 5℃,缓蚀剂质量浓度为 150 mg/L 的条件下,将 3 种缓蚀剂分别在静

态和动态法条件下进行温度对缓蚀性能的影响实验,结果如图 2 所示。



1—缓蚀剂 A 的静态实验结果;2—缓蚀剂 A 的动态试验结果;
3—缓蚀剂 B 的静态实验结果;4—缓蚀剂 B 的动态试验结果;
5—缓蚀剂 C 的静态实验结果;6—缓蚀剂 C 的动态试验结果

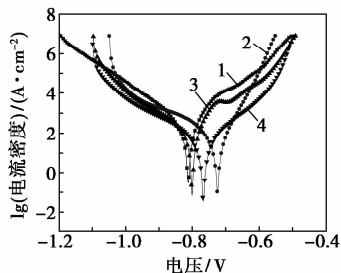
图 2 温度对腐蚀速率的影响

由图 2 可知,随着测试温度的增加,试片的腐蚀速率有所升高。这主要是由于缓蚀剂中的有效成分在试片表面的吸附是吸附-脱附的动态平衡^[9],随着温度的升高,缓蚀剂烃链部分溶解速率增大,导致缓蚀剂形成的吸附膜厚度减小或者孔密度增大,造成了腐蚀速率增大,降低了离子液体的缓蚀效果,故温度升高对吸附不利,腐蚀反应速率加快^[10]。但是,离子液体在金属表面的吸附是物理吸附与化学吸附并存的双重吸附,在一定温度变化范围内,温度的改变对其缓蚀效果影响较小,因此,3 种缓蚀剂在此温度范围内均具有较高的缓蚀率,说明此类离子液体作为缓蚀剂具有较好的耐温性能。

2.2.4 极化曲线法

利用 LK2005 电化学工作站分别测定 N80 试片在模拟油田采出水质下添加了复配剂的 3 种离子液体的极化曲线,结果如图 3 所示。将极化曲线的 Tafel 直线区外推至自腐蚀电位 E_{corr} 处得到自腐蚀电流 I_{corr} ,拟合结果如表 3 所示。

由图 3 和表 3 可知,在模拟油田地下采出水中添加不同种类的离子液体缓蚀剂,N80 钢的自腐蚀电流显著减小,自腐蚀电位向阳极移动,而且阴极极



1—空白;2—缓蚀剂 A;3—缓蚀剂 B;4—缓蚀剂 C

图 3 不同种类缓蚀剂的极化曲线

表3 N80 试片在含缓蚀剂的油田地下采出水中的
电化学参数及缓蚀率

缓蚀剂类型	E_{corr}/V	$I_{\text{corr}}/\mu\text{A}$	$\eta/\%$
空白	-0.8112	77.79	—
A	-0.7243	10.65	86.3
B	-0.8002	11.63	85.0
C	-0.7674	2.988	96.2

化曲线的塔菲尔斜率明显增大,阳极极化曲线的塔菲尔斜率也有所增大,但变化没有阴极极化曲线明显。综上所述,取代咪唑型离子液体缓蚀剂 A、B、C 对阳极过程和阴极过程均有抑制作用,且对阴极的抑制作用强于对阳极的抑制作用,所以离子液体缓蚀剂 A、B、C 是以抑制阴极过程为主的混合型缓蚀剂,且缓释效果为 $C > A > B$ 。

2.2.5 SEM 与 EDS 能谱分析

在 65°C 下,将 N80 试片分别放入未加缓蚀剂和加有缓蚀剂 A 或 C 的模拟油田采出水中浸泡 12 d,取出后用蒸馏水冲净,干燥后进行 SEM 分析。

对比电镜扫描照片可知,N80 试片原样表面状态光滑,有金属加工中产生的纹理;未加缓蚀剂 N80 空白试片表面附着一层疏松状腐蚀膜,试片整体腐蚀较为严重且表面出现明显的点蚀现象,看不到试片加工过程产生的纹理;加有缓蚀剂 A 或 C 的溶液中,N80 钢片基本呈均匀腐蚀,未见明显的点蚀和条纹腐蚀。表明所研制的缓蚀剂可以在 N80 钢表面生成完整的保护膜,能为试片提供有效保护,控制 N80 碳钢在模拟油田采出水中的腐蚀尤其是点蚀。

添加 A 或 C 缓蚀剂的 N80 钢铁表面 EDS 元素分析结果如表 4 所示。由表 4 可知,无论加入缓蚀剂 A 或 C,在钢铁表面成膜的主要成分都是铁,且碳和氧的质量分数较高,说明钢铁表面主要是以碳和

表4 添加缓蚀剂 A、C 的油田采出水中的
N80 钢铁表面 EDS 分析结果

	C	N	O	S	Fe	Br	I	F	P
缓蚀剂 A									
质量分数/%	7.10	0.33	3.26	0.19	88.75	0.02	0.34	0	0
原子质量 分数/%	24.46	0.98	8.44	0.25	65.76	0.01	0.11	0	0
缓蚀剂 C									
质量分数/%	7.26	0	5.51	0.18	82.43	0	0.11	4.48	0.04
原子质量 分数/%	22.67	0	12.90	0.21	55.32	0	0.03	8.84	0.04

氧的化合物形式沉积于表面膜中。加入缓蚀剂 C 比加入缓蚀剂 A 后的碳的质量分数增高,氧的质量分数降低,铁的质量分数减少,说明缓蚀剂 C 形成的膜的厚度大于缓蚀剂 A 形成的膜的厚度,故缓蚀剂 C 的缓释效果优于缓蚀剂 A。硫、溴、碘、氟、磷等元素的存在,证明加入的复配剂和离子液体的阴离子也参与了表面膜的形成,从而有效地抑制了钢铁的腐蚀。

3 结论

(1) 3 种离子液体化合物对 N80 钢铁在油田采出水中均有较好的缓蚀作用,其中缓蚀剂 C 的缓蚀作用最好,缓蚀剂 B 的缓蚀作用相对较差。3 种离子液体化合物的缓蚀作用相对强弱为 $C > A > B$ 。

(2) 该类型的离子液体适应温度范围宽,缓蚀剂随着缓蚀剂质量浓度的增加,腐蚀速率变小,最合适的缓蚀剂质量浓度为 150 mg/L 。

(3) 电化学分析表明,咪唑型离子液体缓蚀剂 A、B、C 是一类以抑制阴极反应过程为主的混合型缓蚀剂。SEM 测试结果表明,该类缓蚀剂在 N80 钢铁试片表面形成了保护性膜层,有效地抑制了试片在模拟试液中的腐蚀程度。复配剂与缓蚀剂阴离子一同在铁表面参与形成保护膜,从而起到协同缓蚀的作用。

参考文献

- [1] 麻路,陈维,廖军帅,等.一种油田注水缓蚀剂的合成与性能评价[J].四川环境,2012,31(3):37-41.
- [2] 李莉,李学坤,孙平,等.新型咪唑咪类缓蚀剂的合成和缓蚀性能研究[J].化学工程师,2014,231(12):14-17.
- [3] 张广东,戴倩倩,刘建仪,等.咪唑咪缓蚀剂合成及缓蚀性能评价[J].应用化工,2013,42(2):200-204.
- [4] 王盼盼,张会成,何冰,等.咪唑咪季铵盐缓蚀剂的合成及性能研究[J].当代化工,2012,41(12):1320-1322.
- [5] 国家石油和化学工业局.SY/T 5273—2000 油田采出水用缓蚀剂性能评价办法[S].北京:石油工业出版社,2000:3.
- [6] 白义珍,马文杰,马启睿.一种油田注水缓蚀剂的合成及性能评价[J].应用化工,2012,41(8):1484-1488.
- [7] 吴刚,郝宁眉,陈银娟,等.新型油酸咪唑咪缓蚀剂的合成及性能评价[J].化工学报,2013,64(4):1485-1492.
- [8] 任晓光,谢云峰,宣征南.复合型缓蚀剂的缓蚀性能[J].化工进展,2007,26(4):577-579.
- [9] 张口丹,王以元,施云海,等.N-苯基甲亚胺希夫碱合成与缓蚀性能评价[J].精细与专用化学品,2015,23(2):5-8.
- [10] 邱海燕.三苯环咪唑咪季铵盐的合成及在 HCl 中的缓蚀性能评价[J].化工进展,2010,29(8):1429-1432. ■