新型咪唑啉化合物在 $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ 共存条件下对 Q235 钢的缓蚀性能

胡松青 胡建春 范成成 米思奇 张 军* 郭文跃*

(中国石油大学物理科学与技术学院, 山东 东营 257061)

摘要: 合成了一种新型咪唑啉化合物 1-(2-氨基-硫脲乙基)-2-十五烷基-咪唑啉(IM-S), 并通过失重法、电化学方法及扫描电镜等研究了 IM-S 在 $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ 共存条件下对 Q235 钢的缓蚀性能, 探讨了其在 Q235 钢表面的吸附行为. 结果显示, IM-S 具有较好的抗 H_2S 、 CO_2 腐蚀能力, 能同时抑制碳钢腐蚀的阴、阳极反应过程, 最高缓蚀效率可达 92.74%. 缓蚀剂在 Q235 钢表面呈单分子层吸附, 属于以化学吸附为主的混合吸附. 最后采用量子化学方法对 IM-S 的缓蚀机理做了进一步分析.

关键词: 缓蚀剂; 失重法; 电化学方法; 量子化学

中图分类号: O646; TG174

Corrosion Inhibition of Q235 Steel by a Novel Imidazoline Compound under H_2S and CO_2 Coexistence

HU Song-Qing HU Jian-Chun FAN Cheng-Cheng MI Si-Qi ZHANG Jun* GUO Wen-Yue*

(College of Physics Science and Technology, China University of Petroleum, Dongying 257061, Shandong Province, P. R. China)

Abstract: We synthesized a new imidazoline compound, 1-(2-amido-thioureaethyl)-2-pentadecyl-imidazoline (IM-S). The corrosion inhibition performance and adsorption behavior for mild steel corrosion under H_2S and CO_2 coexistence were investigated by weight loss method, polarization curve, electrochemical impedance spectroscopy (EIS), and scanning electron microscopy (SEM). The results indicated that IM-S had excellent corrosion inhibition performance, and both cathodic and anodic processes of mild steel corrosion were suppressed. The highest inhibition efficiency was 92.74%. We found that the adsorption of IM-S on mild steel could be fitted to a Langmuir isotherm equation, and it belonged to a mix-type adsorption, which was mainly dominated by chemisorption. The relationship between the molecular structure of IM-S and the inhibition efficiency was investigated using quantum chemical calculations.

Key Words: Corrosion inhibitor; Weight loss method; Electrochemical method; Quantum chemistry

在油气田开发过程中, 油气中常伴生一定量的酸性气体 H_2S 和 CO_2 . 干燥的 H_2S 和 CO_2 对金属材料无腐蚀破坏作用, 但溶于水后对钢材具有极强的腐蚀作用. 随着油气田的开发进入中后期阶段, 油气田中含水量增加, H_2S 、 CO_2 和水结合构成腐蚀介质, 从而造成油套管钢发生严重的腐蚀. 在高含 H_2S 、 CO_2 油气田的腐蚀防护中, 使用缓蚀剂是国内外腐

蚀防护的一种重要手段^[1]. 通过在腐蚀环境中加入少量缓蚀剂, 使其和金属表面发生物理化学作用, 从而显著改变金属表面的特性以达到减缓腐蚀的目的. 由于缓蚀剂在使用过程中无须专门设备, 无须改变金属构件的性质, 因而具有经济、适应性强等优点, 目前被广泛应用在石油石化领域, 发挥着极其重要的作用^[2-3].

Received: January 6, 2010; Revised: March 29, 2010; Published on Web: June 11, 2010.

*Corresponding authors. Email: wyguo@hpu.edu.cn, hujianchun1217@126.com; Tel: +86-546-8391592, +86-546-8396319.

The project was supported by the CNPC Innovation Foundation(2008D-5006-02), Corrosion Inhibitor Research Program for Puguang Gas Field of Sinopec (309003) and National Innovation Experiment Program for University Students, China (091042546).

中石油中青年创新基金(2008D-5006-02)、中石化普光气田缓蚀剂技术研究项目(309003)及国家大学生创新实验计划项目(091042546)资助

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

在众多的缓蚀剂品种中,咪唑啉及其衍生物以其具有优异的缓蚀性能,无特殊的刺激气味,热稳定性好,毒性低等特点在国内外的油田大量使用^[4-6].咪唑啉类缓蚀剂的咪唑环及其极性基团上的杂原子具有孤对电子,可以与金属的空 *d* 轨道结合,牢固地吸附在机体上,这样一方面改变金属表面的电荷分布和界面性质,使金属表面的能量状态趋于稳定化,从而增加腐蚀反应的活化能,使腐蚀速率减慢;另一方面,被吸附的缓蚀剂上的非极性基团,尚能在金属表面形成一层疏水性保护膜,阻碍着与腐蚀反应有关的电荷或物质转移,因而也使腐蚀速率减小.现有的咪唑啉类缓蚀剂对 H_2S 和 CO_2 单独存在时引起的腐蚀较为有效,然而在 H_2S 和 CO_2 共存条件下防腐蚀效果好的缓蚀剂不多,并且价格较高,针对性很强,新型高效缓蚀剂有待进一步研究开发.

本文在氨乙基咪唑啉合成的基础上,将其与硫代氨基脲缩合,合成了一种新型化合物 1-(2-氨基-硫脲乙基)-2-十五烷基-咪唑啉(IM-S),采用静态挂片失重法、电化学极化曲线、交流阻抗及量子化学计算方法等研究了IM-S在 H_2S ($1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)和 CO_2 ($2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)共存的 3% NaCl 溶液中对 Q235 钢的缓蚀行为,并对其缓蚀机理进行了分析讨论.

1 实验方法

1.1 新型缓蚀剂 IM-S 的合成

第一步:将一定量的十六酸与二乙烯三胺(均为天津市博迪化工有限公司,分析纯)按照 1:1.2 的摩尔比加入到三口烧瓶中,加入携水剂二甲苯(莱阳市康德化工有限公司,分析纯)(约占物料总质量的 30%),通入氮气保护,加热回流并开始搅拌,使十六酸完全熔化,物料呈橙色透明液体.在 135°C 左右开始有水生成,表明酰胺化开始.温度控制在 $140\text{--}160^\circ\text{C}$,反应生成的水与二甲苯以共沸形式蒸出,反应 3 h 后将温度继续升到 $200\text{--}240^\circ\text{C}$.用分水器不断将反应生成的水分出.当无水滴出现下沉时,将反应物冷却到 110°C ,在减压条件下蒸馏出携水剂二甲苯和过量的二乙烯三胺,冷却得到咪唑啉中间体.

第二步:将以上合成的咪唑啉中间体与硫代氨基脲(国药集团化学试剂有限公司,化学纯)按 1:1 的摩尔比投加到三口烧瓶中,以正辛醇(莱阳经济技术开发区精细化工厂,分析纯)作为溶剂,氮气保护下在 $140\text{--}160^\circ\text{C}$ 缩合反应 5 h.真空蒸馏脱除正辛醇,并使用丙酮(天津化学试剂有限公司,分析纯)进行

图 1 化合物 IM-S 的分子结构

Fig.1 Molecular structure of compound IM-S

重结晶提纯,冷却后即可得到棕黄色的 IM-S 化合物(其分子结构如图 1 所示).

利用智能型 Avatar360 傅里叶变换红外光谱仪(美国尼高力公司生产)对合成物的结构进行分析鉴定.

1.2 失重法

失重法实验参照国家标准 GB10124-1988 执行,选取尺寸为 $30 \text{ mm} \times 15 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ 的 Q235 钢试样,将其表面用 180#、380#、800#、1000#、1200#、2000# 水砂纸逐级打磨,然后用清水(蒸馏水)冲洗试样表面,再用丙酮(天津化学试剂有限公司,分析纯)、无水乙醇(天津化学试剂有限公司,分析纯)依次对试样进行脱脂并清洗,用电子天平(南京庚辰科学仪器公司,CP225D 型)称重.在 298 K 时将处理的碳钢试样分别放置于含有不同浓度缓蚀剂(1.0×10^{-4} 、 4.0×10^{-4} 、 1.0×10^{-3} 、 2.0×10^{-3} 、 $4.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)的腐蚀介质中,所选腐蚀介质为 H_2S ($1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)和 CO_2 ($2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)共存的 3% NaCl 溶液,并以未添加任何缓蚀剂的腐蚀介质作为空白对照;然后在最佳缓蚀剂浓度条件下考察温度(其范围为 $298\text{--}358 \text{ K}$)对缓蚀效率的影响,腐蚀实验时间 72 h.实验结束后将其表面腐蚀产物清理,用电子天平称其质量,用下面公式(1)计算缓蚀效率:

$$\eta_{\text{ic}} = (W_0 - W_t) / W_0 \times 100\% \quad (1)$$

其中 W_0 和 W_t 分别为试样在未加和加入缓蚀剂实验后的质量改变量,单位为 mg.为了尽量减小误差,采用做平行实验求平均值的方法.

1.3 电化学测试

电化学测试采用三电极体系,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,铂电极为辅助电极, Q235 钢为工作电极(用聚四氟乙烯封样,工作面积为 1 cm^2).测试前用砂纸将 Q235 钢片打磨,再用蒸馏水冲洗并擦干,然后置于温度恒定的待测溶液中(含或不含缓蚀剂),待开路电位稳定后进行极化曲线和交流阻抗测试.所用的测试溶液仍为 H_2S ($1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)和 CO_2 ($2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)共存的 3% NaCl 溶液,实验温度

为298 K.

极化曲线和交流阻抗(EIS)测试均采用CHI660A 电化学工作站(上海辰华仪器公司生产)进行测试. 极化曲线扫描起止电位为-600 – -200 mV(相对于开路电位), 扫描速率为 0.5 mV·s⁻¹. 交流阻抗测试采用的激励信号为正弦波, 振幅为 5 mV, 频率范围为 95 kHz–0.050 Hz. 缓蚀效率计算公式分别如下:

极化曲线测试: $\eta_{ic}=(I_{corr}^0-I_{corr})/I_{corr}^0\times100\%$ (2)

交流阻抗测试: $\eta_{ic}=(R_{pi}-R_{p0})/R_{pi}\times100\%$ (3)

其中, I_{corr}^0 为未加缓蚀剂时的腐蚀电流密度, I_{corr} 为加有缓蚀剂条件下的腐蚀电流密度, 单位为 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$; R_{pi} 为加有缓蚀剂条件下的电荷转移电阻, R_{p0} 为未加缓蚀剂时的电荷转移电阻, 单位为 $\Omega\cdot\text{cm}^2$.

1.4 SEM 分析

以 KYKY-2800B 扫描电镜(北京中科科仪技术发展有限责任公司生产)观察 Q235 钢试样分别浸入空白和含有 $4.0\times10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 缓蚀剂的上述腐蚀溶液中 24 h 后的表面形貌, 加速电压为 25 kV.

1.5 量子化学计算

使用 Material Studio 4.0 软件包中 Visualizer 模块构建所研究的新型咪唑啉分子 IM-S 的初始构型. 然后采用 DMol³ 模块中的 GGA/BLYP 方法, 在 DND 基组(双 ζ 数值基组, 在非氢原子上加极化 d 函数)水平上对上述化合物实施分子几何全优化计算, 并进行频率分析, 确保所得的结构均为势能面上的极小值点(无虚频)^[7]; 在同一基组水平上得出 IM-S 分子的前线轨道能量、轨道分布及 Fukui 指数等.

2 结果与讨论

2.1 产物结构的鉴定

图 2 为所合成化合物的红外光谱图. 从图中可以看出, 在 1554 和 1648 cm⁻¹ 处酰胺的 C=O 伸缩振动吸收峰很弱, 1600 cm⁻¹ 处出现一个很强的吸收峰, 归属于咪唑啉环的 C=N 键伸缩振动吸收峰, 这与文献[8–9]报道的咪唑啉环的特征吸收峰一致, 表明合成产物为咪唑啉化合物. 在 1035 cm⁻¹ 处出现了 C=S 吸收峰, 说明所合成的产品是目的物 IM-S. 此外, 1276 cm⁻¹ 处为咪唑环结构中的 C–N 伸缩振动. 在 3299 cm⁻¹ 处为 N–H 的变形振动, 说明分子中有一NH₂ 存在; 在 2920 和 2850 cm⁻¹ 处分别为 –CH₂– 的不对称伸缩振动和对称伸缩振动, 同时出现 –CH₃ 的弯曲振动(1467 cm⁻¹) 和面内摇摆振动 (722 cm⁻¹), 可以推测分子中存在 –CH₃ 和

图 2 咪唑啉化合物 IM-S 的红外光谱图
Fig.2 IR spectrum of imidazoline compound IM-S

–CH₂.

2.2 失重法实验结果

在 298 K 温度下将处理好的 Q235 钢片试样浸入到含不同浓度缓蚀剂的 H₂S($1\times10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)和 CO₂($2\times10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)共存的 3% NaCl 溶液中, 腐蚀时间为 72 h, 缓蚀效率结果见表 1 所示. 由表 1 可以看出, IM-S 对 Q235 钢片具有良好的缓蚀效果. 随着缓蚀剂浓度增加, Q235 钢的腐蚀速率逐渐减少, 缓蚀效率逐渐提高. 在浓度为 $4.0\times10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 缓蚀效率最大可达 92.74%.

在含有 $4.0\times10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 缓蚀剂 IM-S 的 H₂S ($1\times10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)和 CO₂($2\times10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)共存的 3% NaCl 溶液中, 考察了温度对缓蚀效率的影响, 结果见图 3. 不难发现, 随着温度的上升, 缓蚀剂 IM-S 的缓蚀效率缓慢增大, 在温度为 328 K 时达到最大值, 然后随着温度的升高缓蚀效率开始下降. 这说明缓蚀剂 IM-S 是通过吸附在 Q235 钢表面的方式来起到减缓腐蚀的. 当温度升高到一定程度时, IM-S 分子的脱附加剧, 吸附在 Q235 钢表面的缓蚀剂分子减少,

表 1 失重法测得的缓蚀剂 IM-S 在不同浓度下的缓蚀效率

Table 1 Inhibition efficiency with various concentrations of inhibitor IM-S obtained by weight loss method

$10^3c_{\text{inh}}/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$V/(\text{mm}\cdot\text{a}^{-1})$	$\eta_{ic}(\%)$
0.0	1.012	–
0.1	0.424	58.11
0.4	0.310	69.36
1.0	0.255	74.81
2.0	0.145	85.63
4.0	0.073	92.74

c_{inh} : corrosion inhibitor (IM-S) concentration, V : corrosion rate, η_{ic} : inhibition efficiency; a: year

图 3 缓蚀效率与温度之间的关系
Fig.3 Relationship between inhibition efficiency and temperature

缓蚀效率降低.

2.3 极化曲线测试结果

图 4 为 298 K 时 Q235 钢电极在含不同浓度缓蚀剂 IM-S 的 H_2S ($1\times 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)和 CO_2 ($2\times 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)共存 3% NaCl 溶液中的极化曲线,经 Tafel 外推法得到缓蚀剂在不同浓度时的腐蚀动力学参数,结果列于表 2.由图 4 和表 2 可知,缓蚀剂的加入使得阴、阳极极化曲线均向低电流方向移动,腐蚀电流显著降低,这表明所合成的缓蚀剂对金属的阳极溶解和阴极析氢均具有阻碍作用,IM-S 有效地降低了 $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ 腐蚀速度.

缓蚀剂对电化学腐蚀过程的影响可以通过其对腐蚀的阳极和阴极过程的作用系数 $\lg f_a(\theta)$ 和 $\lg f_c(\theta)$ 来表征,当自腐蚀电位变化量 $\Delta E_{\text{corr}}=0$ 时, $f_a(\theta)=f_c(\theta)^{[10]}$,此种情况下缓蚀剂对阴、阳极反应的抑制作用相等,缓蚀剂为混合型缓蚀剂.

由表 2 可以看出,添加缓蚀剂 IM-S 后,体系的自腐蚀电位没有发生太大的变化,即 $\Delta E_{\text{corr}}\approx 0$,此时

图 4 Q235 钢在缓蚀剂 IM-S 溶液中的的极化曲线图
Fig.4 Polarization curves for Q235 steel in solutions of inhibitor IM-S

表 2 Q235 钢在含有不同浓度缓蚀剂 IM-S 的腐蚀溶液中极化曲线拟合参数

Table 2 Polarization parameters for Q235 steel at various concentrations of inhibitor IM-S

$10^3 c_{\text{inh}}/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$E_{\text{corr}}/\text{mV}$	$I_{\text{corr}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	$\eta_{\text{ic}}(\%)$
0.0	-402	216.56	—
0.1	-397	99.29	54.15
0.4	-393	70.57	67.41
1.0	-407	47.62	78.01
2.0	-395	32.11	85.17
4.0	-405	13.21	93.90

E_{corr} : corrosion potential, I_{corr} : corrosion current density

可以将 $f_a(\theta)$ 和 $f_c(\theta)$ 看作相等.所以缓蚀剂 IM-S 对 Q235 钢在 H_2S ($1\times 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)和 CO_2 ($2\times 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)共存的 3% NaCl 溶液中的缓蚀作用是通过同时抑制阳极溶解过程和阴极析氢过程来实现的,这同时也说明了 IM-S 是一种混合型缓蚀剂,主要是通过几何覆盖效应起缓蚀作用^[11].

随着缓蚀剂浓度的增加,体系的腐蚀电流密度逐渐减小,缓蚀效率逐渐提高,在浓度为 $4.0\times 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,缓蚀效率最大可达 93.90%,与失重法得出的结果一致.

2.4 交流阻抗测试结果

图 5 为开路状态下 Q235 钢在 H_2S ($1\times 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)和 CO_2 ($2\times 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)共存的 3% NaCl 溶液中加入不同浓度缓蚀剂 IM-S 时的 Nyquist 图,其等效电路可用图 6 表示,其中 R_s 为腐蚀溶液电阻, R_{ct} 为电荷转移电阻, R_f 为膜电阻, C_{dl} 为双电层电容, C_f 为金属表面的膜电容.由图 5 可以看出,有、无缓蚀剂的阻抗谱图主要表现为一个近似半圆的单一容抗弧,且随着缓蚀剂的加入及缓蚀剂浓度的增加,容抗弧半径逐渐增大.容抗弧的直径对应于电极界面的

图 5 Q235 钢在缓蚀剂 IM-S 溶液中的 Nyquist 图
Fig.5 Nyquist diagrams for Q235 steel in solutions of inhibitor IM-S

图 6 Q235 钢在 H₂S (1×10⁻³ mol·L⁻¹)和 CO₂ (2×10⁻³ mol·L⁻¹)共存的 3% NaCl 溶液中腐蚀的等效电路图
Fig.6 Equivalent circuit for Q235 steel in H₂S (1×10⁻³ mol·L⁻¹) and CO₂ (2×10⁻³ mol·L⁻¹) coexistence 3% NaCl solution

R_s : corrosion solution resistance, R_{ct} : charge transfer resistance,
 C_{dl} : double-layer capacitance, R_f : membrane resistance,
 C_f : membrane capacitance of metal surface

电荷转移电阻 R_{ct} , R_{ct} 随着缓蚀剂浓度的增加而增大,说明随着缓蚀剂浓度的升高, Q235 钢在腐蚀溶液中的腐蚀受到了抑制;而双电层电容 C_{dl} 随着缓蚀剂浓度的增加而减小,这说明缓蚀剂分子在金属表面发生了吸附.缓蚀剂粒子吸附在金属表面时,首先必须排挤掉吸附在金属表面的水分子.由于吸附的水分子的介电常数比缓蚀剂的介电常数要大,而且缓蚀剂吸附层的厚度要比水分子吸附层的厚度大^[12],因此缓蚀剂吸附在金属表面组成的界面层的电容值要明显地比由吸附的水分子组成的界面层的电容值小.随着吸附在金属表面缓蚀剂分子的增加,双电层电容 C_{dl} 逐渐减小.

由交流阻抗测试得到的电化学参数及由此计算的缓蚀效率数值列于表 3.对比表 3 与表 1 和表 2 可发现,由交流阻抗测试得出的缓蚀效率数据与极化曲线和失重法测试结果非常吻合.随着缓蚀剂浓度的增加,缓蚀效率逐渐提高,在 H₂S (1×10⁻³ mol·L⁻¹)和 CO₂ (2×10⁻³ mol·L⁻¹)共存的 3% NaCl 溶液中对 Q235 钢具有良好的缓蚀作用,并且在浓度为 4.0×10⁻³ mol·L⁻¹ 时,缓蚀效率最大可达 93.27%.

2.5 IM-S 在 Q235 钢表面的吸附行为

多数有机缓蚀剂在腐蚀介质中对腐蚀的抑制是由于缓蚀剂吸附于金属表面的结果^[13].这类缓蚀剂在金属表面具有良好的吸附性能,其吸附机理分为物理吸附和化学吸附.具体的吸附作用方式将取决于金属表面的电荷性质、缓蚀剂分子的化学结构以及电解液的性质.一般认为覆盖率是研究缓蚀剂吸附行为的最有效的参数^[14].由表 2 可以看出,缓蚀效率随着缓蚀剂浓度的增加而增大,说明缓蚀剂分子在金属电极表面的吸附是覆盖效应.而在缓蚀剂以几何覆盖效应起缓蚀作用时,表面覆盖度等于缓蚀效率.对于缓蚀剂 IM-S 在金属表面的吸附,我们以 $c_{inh} \cdot \theta^{-1}$ 对 c_{inh} 作图(如图 7),拟合所得结果的线性相关系数(R^2)为 0.9971,表明实验条件下 IM-S 的吸附遵守 Langmuir 吸附等温式^[15]

$$\theta/(1-\theta)=K_{ads} \cdot c_{inh}$$
 (4)

式中 K_{ads} 为吸附平衡常数, c_{inh} 为缓蚀剂浓度.从这个结果可以推断, IM-S 分子在 Q235 钢表面主要呈单分子层吸附.但是其斜率为 1.0491,与理论值 1 稍有偏差,这可能是由于吸附于 Q235 钢表面的缓蚀剂分子之间存在相互作用力所致,但是相互作用非常小,基本上可以忽略.吸附平衡常数可由图 7 中截距值的倒数计算得出.

众所周知,吸附平衡常数 K_{ads} 代表缓蚀剂在金属表面的吸附能力,由拟合结果换算可得缓蚀剂 IM-S 在 H₂S/CO₂ 共存条件下吸附的 K_{ads} 数值为 5.7736×10⁴ mol⁻¹,这意味着 298 K 时,缓蚀剂可以牢固地吸附在 Q235 钢表面,表现出较强的吸附能力.

表征吸附分子与金属表面相互作用的标准吉布斯自由能^[16]可由下式得到:

$$K_{ads}=(1/55.5)\exp(-\Delta G_{ads}/RT)$$
 (5)

式中 55.5 为水分子的摩尔浓度; R 为普适常数; T 为绝对温度; ΔG_{ads} 是吸附自由能.经计算得到缓蚀剂在 Q235 钢吸附的 ΔG_{ads} 数值为 -37.096 kJ·mol⁻¹.可以看出, ΔG_{ads} 为负值,表明 IM-S 在 Q235 钢表面的

表 3 添加不同浓度缓蚀剂 IM-S 时的电化学阻抗参数及缓蚀效率数值
Table 3 Electrochemical impedance parameters and inhibition efficiency containing various concentrations of inhibitor IM-S

$10^3 c_{inh}/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$R_s/(\Omega \cdot \text{m}^2)$	$R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$C_{dl}/(\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	$R_f/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$C_f/(\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	$\eta_e(\%)$
0.0	1.005	419	218.6	—	—	—
0.1	1.098	982	91.2	125.1	155.3	57.34
0.4	1.426	1352	77.0	179.6	136.7	69.03
1.0	1.109	1858	69.9	233.0	129.9	77.45
2.0	1.222	3148	54.7	218.8	98.7	86.66
4.0	1.650	6240	43.8	190.5	70.9	93.27

图7 IM-S 缓蚀剂分子在 Q235 钢表面的吸附数据对 Langmuir 吸附等温式拟合

Fig.7 Langmuir adsorption isotherm fitting for inhibitor IM-S in Q235 steel surface

吸附过程是自发的. 一般认为^[17], ΔG_{ads} 绝对值小于 $20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 时, 是以金属表面与缓蚀剂分子之间的静电相互作用为主的物理吸附, 而 ΔG_{ads} 的绝对值大于 $40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 时, 则被认为是通过电荷共享或者转移形成共价键为主的化学吸附. 本文研究的缓蚀剂在 Q235 钢表面吸附的 ΔG_{ads} 数值表明, IM-S 分子在金属表面的吸附是物理吸附和化学吸附共存的混合吸附, 且呈现出很强的化学吸附特征.

2.6 腐蚀形貌观察

图 8 给出了在 298 K 时, Q235 钢在 H_2S ($1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 和 CO_2 ($2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 共存的 3% NaCl 溶液中加入缓蚀剂的浓度分别为 0 和 $4.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 浸泡 24 h 时的 SEM 形貌. 从图中可以看出, 不加缓蚀剂的溶液中, 试样发生了严重腐蚀, 表面出现了许多腐蚀缺陷(如图 8(a)所示). 而添加缓蚀剂的试样表面较平整, 腐蚀程度较未加缓蚀剂的情况大为减缓如图 8(b)所示, 说明 IM-S 分子吸附在 Q235 钢表面形成了一层致密的保护膜, 覆盖了反应活性中心, 阻碍了腐蚀性离子与金属表面的进一步接触, 从而很好地抑制了 Q235 钢在 $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ 共存的腐蚀介质中的腐蚀.

2.7 量子化学计算

为了进一步研究两种缓蚀剂的缓蚀作用机理, 进行了量子化学计算. 根据前线分子轨道理论^[18], 电子的跃迁是由反应物分子前线轨道之间的相互作用

图8 Q235 钢在空白和添加缓蚀剂 IM-S 腐蚀溶液中的 SEM 形貌图

Fig.8 SEM micrographs of Q235 steel with and without inhibitor IM-S

(a) without inhibitor; (b) with inhibitor

引起的, 前线轨道(如最高占有轨道 HOMO 和最低空轨道 LUMO)对化学反应起决定性作用. 分子的最高占据轨道能量 E_{HOMO} 是分子给电子能力的量度, E_{HOMO} 越高该轨道中的电子越不稳定, 意味着分子供电子到电子接受体的最低空轨道上的能力越强. 分子的最低空轨道能量 E_{LUMO} 与分子的电子亲核能力有关, 其值越低, 该分子越容易接受外界电子. 表 4 分别给出了 IM-S 和 Fe 的前线轨道能量, 其中缓蚀剂分子 IM-S 的前线轨道能量由量子化学计算得出, Fe 的前线轨道能量取自文献^[19-20]. 表中 $(E_{\text{LUMO(IM-S)}} - E_{\text{HOMO(Fe)}})$ 的值大于 $(E_{\text{LUMO(Fe)}} - E_{\text{HOMO(IM-S)}})$ 的值, 且差值大于 3 eV, 说明缓蚀剂 IM-S 供出电子与 Fe 作用的趋势要大于接受电子与 Fe 作用的趋势.

图 9 给出了 IM-S 分子的前线轨道分布, 从图中可以看出, 其前线轨道主要分布在咪唑环和亲水支链上, 烷基碳链对分子的整体反应活性基本不产

表 4 IM-S 与 Fe 的前线轨道能量数值^[19-20]

Table 4 Frontier orbital energies of IM-S and Fe^[19-20]

Molecule	$E_{\text{HOMO}}/\text{eV}$	$E_{\text{LUMO}}/\text{eV}$	$(E_{\text{LUMO(IM-S)}} - E_{\text{HOMO(Fe)}})/\text{eV}$	$(E_{\text{LUMO(Fe)}} - E_{\text{HOMO(IM-S)}})/\text{eV}$
IM-S	-4.275	-0.694	7.116	4.025
Fe	-7.81	-0.25		

HOMO: the highest occupied molecular orbital; LUMO: the lowest unoccupied molecular orbital

图 9 IM-S 分子前线轨道分布
Fig.9 Population of molecular frontier orbital of IM-S
(a) HOMO; (b) LUMO

生影响,说明咪唑啉缓蚀剂与金属表面发生吸附时主要是咪唑环和极性官能团起作用. Fe 原子的外层电子分布为 4s²3d⁶, 3d 轨道是未充满电子的, 可与咪唑啉化合物的 HOMO 轨道相互作用, 接受缓蚀剂分子提供的电子形成配位键, 被电子占满的 3d 轨道中的已有电子则可与咪唑啉化合物的 LUMO 轨道相互作用形成反馈键. IM-S 分子的最高占有轨道主要分布在咪唑环上, 最低空轨道主要分布在亲水支链的极性官能团上, 这种分布可使得缓蚀剂在金属表面形成多中心吸附, 既有利于金属表面空轨道接受缓蚀剂分子提供的电子形成配位键, 又有利于缓蚀剂分子利用其反键轨道接受来自金属表面的电子形成反馈键, 使缓蚀剂分子在金属表面的吸附更加稳定. 对于咪唑啉缓蚀剂分子 IM-S, 咪唑环和极性官能团的优先吸附使具有疏水特性的烷基支链 R 在金属表面形成保护膜, 能有效阻碍溶液中 H₂O、H⁺、HCO₃⁻、HS⁻等腐蚀介质向金属表面扩散.

上述前线轨道分布表明, IM-S 分子的活性区域主要分布在咪唑环和亲水支链上, 为进一步确定分子的反应活性位点, 表 5 给出了 IM-S 分子中各原子 Fukui 指数值^[21]. 该值数不仅可测定分子的反应活性和强弱, 同时还可以确定活性位点的亲电或亲核特性. $f_i(r)^+$ 和 $f_i(r)^-$ 分别为亲核攻击指数和亲电攻击指数, 表示分子中原子 i 得/给电子能力的强弱, 其数值越大, 得/给电子能力越强.

通过对 Fukui 指数的分析可以发现 IM-S 分子的咪唑环上 N1 和 N3 原子的 $f_i(r)^-$ 最大, 数值分别为 0.130 和 0.085, 表明这两个原子是最可能的亲电反应中心, 可向金属表面提供电子形成配位键; 而亲

表 5 IM-S 分子的 Fukui 指数
Table 5 Fukui index values for IM-S molecule

Atom	$f_i(r)^-$	Atom	$f_i(r)^+$
N1	0.130	N8	0.052
N3	0.085	C9	0.141
S10	0.195	N11	0.043
-	-	S10	0.321

水支链上的 C9、S10 原子的 $f_i(r)^+$ 最大, 数值分别为 0.141 和 0.321, 表明这两种原子是最可能的亲核反应中心, 可接受来自金属表面的电子而形成反馈键. 除此之外, 亲水支链上的 S10 原子的 $f_i(r)^-$ 也较大, 其值达 0.195. 由此可见, IM-S 分子中 S10 是最活跃的原子, 即可得电子, 又可给电子.

3 结 论

(1) 合成了一种新型咪唑啉缓蚀剂 IM-S, 其在 H₂S(1×10⁻³ mol·L⁻¹)和 CO₂(2×10⁻³ mol·L⁻¹)共存的 3% NaCl 溶液中对 Q235 钢具有较好的缓蚀性能, 在浓度为 4.0×10⁻³ mol·L⁻¹ 时, 缓蚀效率最大可达 92.74%.

(2) IM-S 属于混合型缓蚀剂, 在 Q235 钢表面的吸附符合 Langmiur 吸附等温式, 吸附方式为以化学吸附为主的混合吸附.

(3) 根据量子化学分析结果, IM-S 可通过分子中的 N、S 等原子在金属表面形成多中心吸附, 有利于在金属表面形成配位键和反馈键, 使缓蚀剂分子在金属表面的吸附更加稳定; 同时缓蚀剂 IM-S 供出电子的趋势要大于接受电子的趋势.

References

- Hu, S. Q.; Hu, J. C.; Shi, X.; Zhang, J.; Guo, W. Y. *Acta Phys. - Chim. Sin.*, **2009**, *25*(12): 2524 [胡松青, 胡建春, 石鑫, 张军, 郭文跃. 物理化学学报, **2009**, *25*(12): 2524]
- Wang, Y. F.; You, Q.; Zhao, F. L. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)*, **2006**, *22*(3): 74 [王业飞, 由庆, 赵福麟. 石油学报(石油加工), **2006**, *22*(3): 74]
- Hu, J. C.; Hu, S. Q.; Shi, X.; Zhang, J.; Chi, Y. H. *J. Qingdao Univ.: Engineering and Technology*, **2009**, *24*(2): 90 [胡建春, 胡松青, 石鑫, 张军, 匙玉华. 青岛大学学报: 工程技术版, **2009**, *24*(2): 90]
- Zhang, J.; Du, M.; Yu, H. H.; Wang, N. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2009**, *25*(3): 525 [张静, 杜敏, 于会华, 王宁. 物理化学学报, **2009**, *25*(3): 525]
- Rodríguez, L. M.; Villamizar, W.; Casales, M.; González-Rodríguez, J. G.; Martínez-Villafañe, A.; Martínez, L.; Glossman-Mitnik, D. *Corrosion Sci.*, **2006**, *48*: 4053

- 6 Xia, S. W.; Qiu, M.; Yu, L. M.; Liu, F. G.; Zhao, H. Z. *Corrosion Sci.*, **2008**, **50**: 2021
- 7 Zhang, J.; Hu, S. Q.; Wang, Y.; Guo, W. Y.; Liu, J. X.; You, L. *Acta Chim. Sin.*, **2008**, **66**(22): 2470 [张 军, 胡松青, 王 勇, 郭文跃, 刘金祥, 尤 龙. 化学学报, **2008**, **66**(22): 2470]
- 8 Liu, X.; Zheng, Y. G. *J. Chin. Soc. Corros. Prot.*, **2009**, **29**(5): 333 [刘 瑕, 郑玉贵. 中国腐蚀与防护学报, **2009**, **29**(5): 333]
- 9 Zhao, L.; Teng, H. K.; Yang, Y. S. *Mater. Corros.*, **2004**, **55**(9): 684
- 10 Wang, H. L.; Xin, J.; Fan, H. B.; Zheng, J. Y. *J. Chin. Soc. Corros. Prot.*, **2001**, **21**(6): 321 [王慧龙, 辛 剑, 范洪波, 郑家荣. 中国腐蚀与防护学报, **2001**, **21**(6): 321]
- 11 Cao, C. N. Principle of corrosion electrochemistry. Beijing: Chemical Industry Press, 2004 [曹楚南. 腐蚀电化学原理. 北京: 化学工业出版社, 2004]
- 12 Liu, F. G. The study of corrosion mechanism of drill pipe and pipeline, inhibition and mechanism of the inhibitor for drill pipe and pipeline[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2008 [刘福国. 油田钻具、管道系统腐蚀规律及缓蚀剂缓蚀性能和机制研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2008]
- 13 Zhang, S. G.; Yang, P. J. *J. Chin. Soc. Corros. Prot.*, **2004**, **24**(4): 240 [张士国, 杨 频. 中国腐蚀与防护学报, **2004**, **24**(4): 240]
- 14 Zhang, X. Y.; Ma, L. M.; Du, Y. L.; Cao, D. Z. *Chin. J. Appl. Chem.*, **1998**, **15**(6): 21 [张学元, 马利民, 杜元龙, 曹殿珍. 应用化学, **1998**, **15**(6): 21]
- 15 Li, Y.; Zhao, P.; Liang, Q. *Appl. Surf. Sci.*, **2005**, **252**(5): 1245
- 16 Tao, Z. H.; Li, W. H.; Zhang, S. T.; Hou, B. R. *Corros. Prot.*, **2009**, **30**(6): 364 [陶志华, 李伟华, 张胜涛, 侯保荣. 腐蚀与防护, **2009**, **30**(6): 364]
- 17 Bouklah, M.; Hammouti, B.; Lagrenée, M.; Bentiss, F. *Corrosion Sci.*, **2006**, **48**: 2831
- 18 Bereket, G.; Hur, E. *J. Mol. Struct. -Theochem*, **2002**, **578**: 79
- 19 Zhang, S. G.; Lei, W.; Xia, M. Z.; Wang, F. Y. *J. Mol. Struct. - Theochem*, **2005**, **732**: 173
- 20 Hotop, H.; Lineberger, W. C. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1985**, **14**: 731
- 21 Cruz, J.; Martinez-Aguilera, L. M. R.; Salcedo, R.; Castro, M. *Int. J. Quantum Chem.*, **2001**, **85**: 546