

文章编号:1000-4092(2024)02-315-07

1-苯基-3-(1-环己胺)-丙烯 Schiff碱缓蚀剂在盐酸溶液中 对 J55 钢的缓蚀效果*

方晓君, 卜晓阳

(陕西延长石油(集团)有限责任公司研究院, 陕西 西安 710065)

摘要:为改善酸化压裂施工造成的腐蚀问题,以肉桂醛和环己胺为原料合成了 Schiff碱酸化缓蚀剂 1-苯基-3-(1-环己胺)-丙烯(PCP),通过红外光谱和气相色谱-质谱联用对其结构进行表征,并采用失重法、电化学(极化曲线、阻抗谱、噪声)及分子动力学模拟等方法评价了 PCP 的缓蚀效果。结果表明,合成产物即为目标产物 PCP。在 15% HCl、90 °C 的条件下,随着 PCP 浓度增加,J55 钢的失重腐蚀速率及腐蚀电流密度显著减小,缓释率逐渐增大。不同 PCP 加量下的缓释率均可达到 99% 以上,缓蚀效果较好。在 PCP 加量达到 0.15% 时,腐蚀速率及缓释率随着缓蚀剂浓度的增加整体变化不大,即缓蚀剂在 J55 钢表面的吸附浓度已达到临界胶束浓度,吸附量不再发生变化。PCP 同时抑制了阴极析氢和阳极溶解反应,为混合型缓蚀剂。随着 PCP 浓度的增加,容抗弧半径、极化电阻及噪声电阻由小到大的排序均为:空白 < 0.05% < 0.10% < 0.15% < 0.20%;低频的白噪声水平在电流 PSD 图中随着 PCP 浓度的增加而减小,即 J55 钢的腐蚀速率不断减小,与失重法及极化曲线反应的规律一致。当 PCP 分子与金属发生吸附并达到平衡时,整个缓蚀剂分子处于同一平面,平行吸附在 J55 钢表面,达到完全覆盖,从而有效减缓了腐蚀介质的侵入。

关键词: Schiff碱;缓蚀剂;金属腐蚀;失重法;电化学;分子动力学

文献标识码:A DOI:10.19346/j.cnki.1000-4092.2024.02.018

中图分类号:O641;TG174.42

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



0 前言

中国的主力油田产量总体已进入递减阶段,稳产难度不断加大,但其开发仍有潜力可挖。酸化是用酸液处理油气层,以恢复或增加油气层渗透率的增产措施^[1-3]。酸液的选择会直接影响增产效果,常用的酸液有盐酸、氢氟酸等。油气渗透率提高的同时,酸化施工过程中强酸对井筒及相关设备会产生严重的腐蚀,解决这个问题直接有效的办法即添加缓蚀剂^[4]。缓蚀剂分子通过含有的 N、O、S 等原子,能吸附在金属表面,形成保护膜层,以达到防腐效果。

作为一种环境友好的新型酸化缓蚀剂, Schiff碱已成为缓蚀剂研究开发的一个新方向^[5]。 Schiff碱同时具有曼尼希碱和炔醇相似的性质,作为酸化缓蚀剂的研究逐渐被人们认识和了解。 Schiff碱是指含有亚胺或甲亚胺特性基团(—RC=N—)的一类有机化合物,由胺和活性羰基缩合而成^[6]。许多研究者发现多种类别的 Schiff碱酸化缓蚀剂,如杂环类^[7]、食用药品类^[8]、表面活性剂类^[9],在盐酸溶液中对金属均具有良好的缓蚀作用。这主要是由于其含有 C=N 双键,能强烈吸附在金属表面,减缓金属的腐蚀。

魏晓静等^[10]合成了 2 种双缩合 Schiff碱酸化缓

* 收稿日期:2023-06-29;修回日期:2023-10-24;录用日期:2023-11-03。

基金项目:国家重点研发计划“CO₂驱油技术及地质封存安全监测”(项目编号 2018YFB0605500)。

作者简介:方晓君(1987—),女,高级工程师,中国石油大学(北京)材料工程专业硕士(2012),主要从事金属材料的腐蚀与防护,通讯地址:710065 陕西省西安市雁塔区唐延路 61 号延长石油科研中心, E-mail:46087189@qq.com。

蚀剂。在 90 °C、15% HCl 环境中, 1% 缓蚀剂的缓释率分别可以达到 82.90% 和 99.46%。李俊莉等^[11]研究了 Schiff 碱基吡啶季铵盐缓蚀剂。在不同温度、20% HCl、缓蚀剂质量分数为 2%~4% 的条件下, 对 N80 钢的缓蚀率均可达到 96% 以上。Hegazy^[9]研究了 3 种阳离子表面活性剂 Schiff 碱缓蚀剂。在 25 °C、1 mol/L HCl 溶液、加量为 5×10^{-3} mol/L 的条件下, 对碳钢的缓蚀率达到 97.75%。Sanjoy 等^[12]合成了 2-甲氧基-4-(吡啶-2-甲基亚胺基)甲基苯酚和 3, 3'-二甲氧基-5, 5'-双((吡啶-2-甲基)亚胺基)-[1, 1'-联苯]-2, 2'-二醇 2 种 Schiff 碱酸化缓蚀剂。在 40 °C、1 mol/L HCl 溶液、缓蚀剂浓度为 1.0 mmol/L 的条件下, 其缓蚀率最高可达 95%。这些研究均表明 Schiff 碱酸化缓蚀剂能有效抑制金属的腐蚀问题。

为开发出加量更少、缓蚀率更高的 Schiff 碱酸化缓蚀剂, 本文以肉桂醛和环己胺为原料, 合成出一种高效的 Schiff 碱酸化缓蚀剂。通过红外光谱和气相色谱-质谱联用对其结构进行表征, 采用失重、电化学(极化、阻抗及噪声)及分子动力学模拟等方法评价缓蚀剂的缓蚀效果, 为 Schiff 碱酸化缓蚀剂的研发提供理论支撑。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

肉桂醛、环己胺、盐酸、苯、乙醇, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司。

MH-1000 调温型加热套、HH-S4 型电热恒温水浴锅, 北京科伟永兴仪器有限公司; XP204 型电子天平、ReactIR Ic10 型在线红外分析系统, 瑞士梅特勒-托利多公司; 精密增力电动搅拌器, 上海海东物理光学仪器厂; DZF-6020 型真空干燥箱, 上海博迅医疗生物仪器股份有限公司; Agilent 6890 型气相色谱仪、Hewlett-Packard 5973 型质谱仪, 美国安捷伦公司; M273A 型恒电位仪、M5210 型锁相放大器, 美国 EG&G 公司; CS 多通道电化学工作站, 华中科技大学。

1.2 实验部分

(1) Schiff 碱酸化缓蚀剂的合成

将肉桂醛、环己胺以 (1.2~2.0): 1 的物质的量比加入三口烧瓶中, 然后加入一定量的苯和乙醇的

共沸物混合均匀, 升温至共沸物的回流温度 65~70 °C, 保持反应 4~6 h, 接着在 58~65 °C 下减压蒸馏除去苯和乙醇的共沸物、反应产生的水, 再用乙醇重结晶两次, 即得到 Schiff 碱酸化缓蚀剂 1-苯基-3-(1-环己胺)-丙烯(PCP), 反应方程式见图 1。

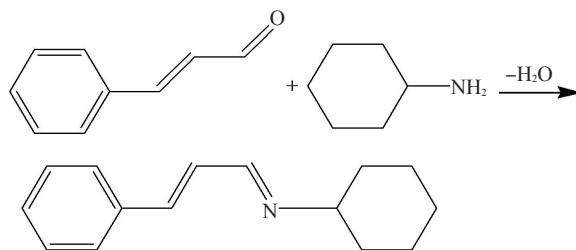


图1 Schiff 碱酸化缓蚀剂的制备反应方程式
Fig.1 Reaction mechanism of Schiff alkali acidizing corrosion inhibitor

(2) 合成产物表征

红外光谱分析: 使用 ReactIR 在线红外系统通过在线原位监测和傅里叶变换红外 (FTIR) 技术来获取物质在红外区域的特征光谱。将空气和溶剂收集作为反应背景, 在 500~4000 cm^{-1} 范围内对 PCP 的合成过程进行监测, 通过主要原料和 PCP 特征官能团的变化来表征目标产物的生成。

气相色谱分析: 色谱柱为 HP-5MS, 载气为高纯氦气, 流速 1.0 mL/min, 进样量 0.5 μL , 初始温度为 30 °C, 逐渐升温至 260 °C, 保持 10 min。

气相质谱分析: 离子源为 EI 源, 离子源温度 250 °C, 电离能 70 eV, 全扫描模式。

(3) 腐蚀失重分析

失重实验采用静态腐蚀挂片法。腐蚀介质选取质量分数为 15% 的盐酸溶液。在 J55 油管挂片 (50 mm × 10 mm × 3 mm) 一端距边线 3 mm 处打小孔, 将挂片用砂纸逐级打磨至 1200#, 分别用乙醇、石油醚、丙酮清洗, 吹干后称重, 放入真空烘箱。将试样 3 个一组浸泡在盛有 15% HCl 溶液的锥形瓶中, 放置于 90 °C 的电热恒温水浴锅中加热 4 h。实验结束后, 从盐酸溶液中取出试样, 用无水乙醇清洗, 去除试样表面的腐蚀产物, 吹干后称重。根据实验前后油管挂片的质量损失计算腐蚀速率及缓蚀率。

(4) 极化曲线、电化学阻抗谱及噪声测试

采用恒电位仪及锁相放大器测试极化曲线和

电化学阻抗谱。开路电位测试时间设置为 6 min, 极化曲线的扫描速度为 0.50 mV/s, 交流阻抗测试频率范围为 0.01~10⁵ Hz, 待体系自腐蚀电位稳定后进行扫描。电化学噪声测试由 CS 多通道电化学工作站完成, 频率为 5 Hz、测试时间为 1000 s、采样间隔为 0.2 s, 测试结束后对电化学数据进行拟合及分析。

(5) 分子动力学(MD)模拟

通过 Material Studio 软件中的 NVT 系统开展分子动力学模拟, 设置温度为 363 K (90 °C), 采用 COMPASS 力场模拟 PCP 在 J55 钢金属表面的吸附过程。选取 Fe(001) 晶面, 建立 (11×11) 的超晶胞, 在金属基底表面建立一个中间层, 其中包括 1000 个水分子和 1 个 PCP 缓蚀剂分子。上层为含有 500 个水分子的水层。吸附构型如图 2 所示。

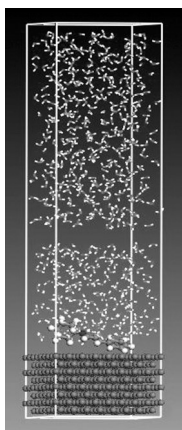


图 2 PCP 在金属表面的分子动力学模拟图
Fig.2 Molecular dynamics simulation of PCP on metal surface

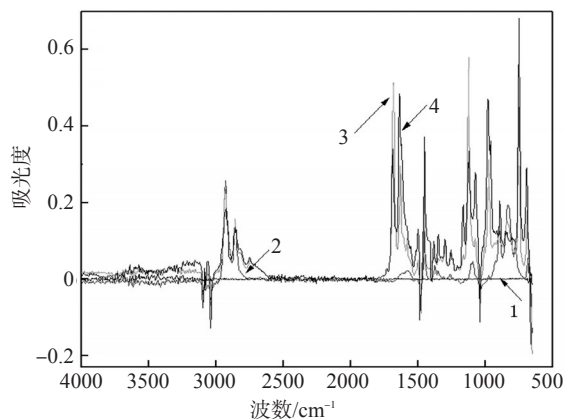
2 结果与讨论

2.1 Schiff 碱酸化缓蚀剂合成产物的结构

2.1.1 红外光谱分析

以肉桂醛和环己胺为原料的 Schiff 碱酸化缓蚀剂合成过程在红外反应分析系统的监测下进行。图 3 为合成 Schiff 碱缓蚀剂的红外光谱图, 空气及溶剂被收集作为反应背景。其中, 2950~2730 cm⁻¹ 为 N—H 的伸缩振动峰。随着反应的进行, 反应物中含有 N—H 官能团的原料环己胺含量明显减少。1650~1600 cm⁻¹ 为 C=N 伸缩振动峰, 1700~1650 cm⁻¹ 为 C=O 的伸缩振动峰^[13]。随着反应的进行, 含

有 C=O 官能团的反应原料肉桂醛的含量明显减少, 而含有 C=N 官能团的反应产物 PCP 的含量明显增加。由此可见, 合成产物即为目标产物 PCP。



1—溶剂背景峰; 2—环己胺特征吸收峰; 3—环己胺和肉桂醛共存的特征吸收峰; 4—PCP 特征吸收峰。

图 3 Schiff 碱酸化缓蚀剂的红外光谱图

Fig.3 Infrared spectrum of Schiff base acidizing corrosion inhibitor

2.1.2 气相色谱-质谱分析

通过分析气相色谱-质谱联用检测结果发现, 最终合成产物的主要成分为 1-苯基-3-(1-环己胺)-丙烯, 还有少量的苯和肉桂醛、及微量的 1-苯基-3-(1-甲胺)-丙烯。其中, 苯为反应溶剂, 肉桂醛为反应剩余的原材料; 1-苯基-3-(1-甲胺)-丙烯为反应副产物, 推测由环己胺分解后的甲胺与肉桂醛反应生成。由此可见, 合成主要产物 1-苯基-3-(1-环己胺)-丙烯即为目标产物 PCP。

2.2 Schiff 碱酸化缓蚀剂的缓蚀性能

2.2.1 失重及极化曲线

在 90 °C、15% HCl 溶液中, 考察了 PCP 加量对 J55 钢缓蚀性能的影响。极化曲线见图 4, 失重腐蚀速率及极化参数见表 1。对比表 1 中的失重腐蚀速率数据, J55 钢的腐蚀速率随着缓蚀剂加量的增加而不断减小。当 PCP 加量达到 0.10% 时, 腐蚀速率降至 2.06 g/(m²·h); 此后随着 PCP 加量的增大, 腐蚀速率没有太大的变化, 最低腐蚀速率为 1.83 g/(m²·h)。不同缓蚀剂加量下, J55 钢的缓蚀率变化不大, 且均可达到 99% 以上, 即 PCP 加量在 0.05% 时即可满足使用要求, 缓蚀效果较好。这是因为 PCP 在碳钢表面主要以单分子形式分布。随着 PCP 浓度的增加, Schiff 碱在金属表面的吸附量不断增大

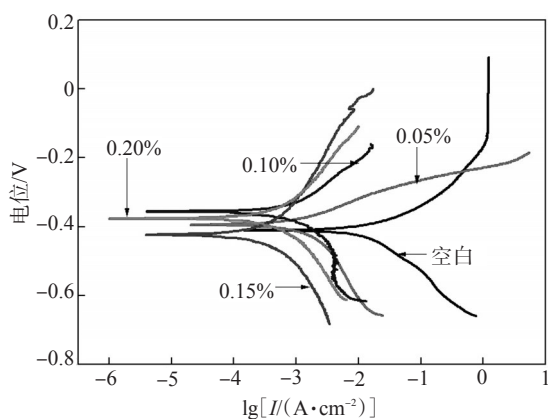


图4 J55钢在不同PCP加量下的极化曲线

Fig.4 Polarization curves of J55 steel at different PCP dosages

表1 J55钢在不同PCP加量下的失重及极化参数

Table 1 Polarization and weight loss parameters of J55 steel at different PCP dosages

缓蚀剂 加量/ %	$E_{corr}/$ mV	$b_a/$ (mV· dec ⁻¹)	$-b_c/$ (mV· dec ⁻¹)	$I/$ (μ A· cm ⁻²)	$\eta_1/$ %	$V/$ [g·(m ² · h) ⁻¹]	$\eta_2/$ %
空白	-415	129	184	24 450		1175.38	
0.05	-396	107	195	2041	91.65	3.57	99.70
0.10	-355	145	161	2421	90.10	2.06	99.82
0.15	-412	290	300	512	97.91	1.85	99.84
0.20	-374	220	219	596	97.56	1.83	99.84

注: E_{corr} —腐蚀电位; b_a —阳极极化曲线塔菲尔斜率; $-b_c$ —阴极极化曲线塔菲尔斜率; I —腐蚀电流密度; η_1 —缓蚀率(通过腐蚀电流密度得出); V —失重腐蚀速率; η_2 —缓蚀率(通过失重腐蚀速率得出)。

而形成单分子层。当PCP分子相互靠拢达到临界胶束浓度时, J55钢的吸附量不再改变, 故缓蚀率不再发生变化^[14]。

从图4和表1的极化参数可以看出, J55钢在添加缓蚀剂溶液中的自腐蚀电流密度较未添加缓蚀剂的有很大程度的减小。随着缓蚀剂浓度的增加, 自腐蚀电流密度向着更负的方向移动, 说明J55钢的腐蚀速率随着缓蚀剂加量的增加而不断减小。当缓蚀剂浓度达到一定值后, 缓蚀剂浓度的变化对缓蚀率的影响不大, 与失重结果一致。缓蚀剂的加入, 使得阴阳极自腐蚀电流密度均减小, 即该缓蚀剂不但抑制了J55钢的阳极溶解, 同时也抑制了阴极的析氢反应, 为混合型缓蚀剂^[15-16]。

2.2.2 电化学阻抗谱

利用交流阻抗法研究了不同加量的PCP在90℃、15% HCl介质中对J55钢的缓蚀行为, 阻抗谱见图5。随着PCP浓度逐渐增加, 容抗弧的半径满足: $D_{空白} < D_{0.05\%} < D_{0.10\%} < D_{0.15\%} < D_{0.20\%}$, 即阻抗越大, 腐蚀速率越小。空白及添加缓蚀剂的阻抗谱呈现了两个时间常数, 即高频区的容抗弧和低频区的感抗弧特征。随着PCP浓度的增加, 吸附在J55金属表面的缓蚀剂膜层逐步增加到一定厚度, 在阻抗谱高频区出现容抗弧。随着腐蚀程度的进一步加剧, PCP在J55金属表面的动态平衡被打破, 缓蚀剂开始脱落, 在J55金属电极表面出现活化区, 体现为阻抗谱低频区的感抗弧^[17-18]。

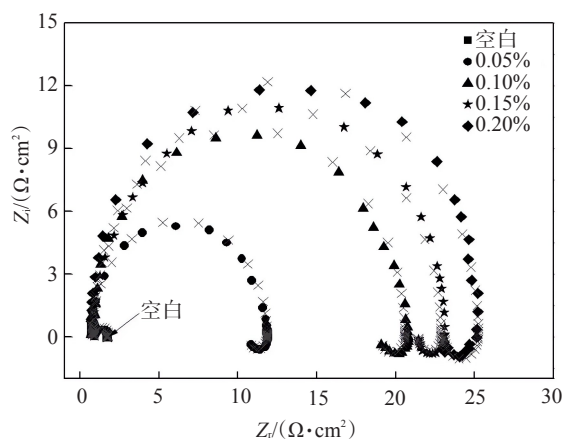
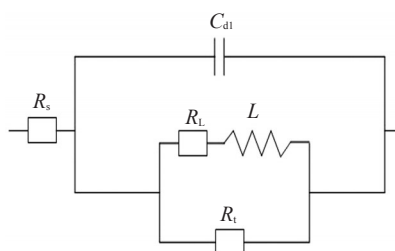


图5 J55钢在不同PCP加量下的交流阻抗谱

Fig.5 EIS spectrum of J55 steel at different PCP dosages

电化学交流阻抗的等效电路拟合模型见图6, 拟合的交流阻抗谱参数见表2。等效电路模型中, C_{dl} 为双电层的常相角元件; R_s 为工作电极与参比电极间的溶液电阻; R_t 为电荷传递电阻; L 为腐蚀产物层的电容; R_l 为腐蚀产物层的电阻^[19]。

图6 J55钢在不同PCP加量下的Nyquist曲线等效电路图
Fig.6 EIS Equivalent circuits of J55 steel at different PCP dosages

由阻抗分析结果可知, 极化电阻按由小到大的

表 2 J55 钢在不同 PCP 加量下的阻抗参数

Table 2 EIS spectrum parameters of J55 steel at different PCP dosages

PCP 加量/%	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$C_{dl}/(\text{F} \cdot \text{cm}^2)$	$R_t/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_{ct}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$L/(\text{H} \cdot \text{cm}^2)$	$R_p/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$\eta_3/\%$
空白	0.897	4.337×10^{-4}	0.87	6.64	8.58	0.77	
0.05	0.728	1.637×10^{-5}	11.12	93.26	448.36	9.94	92.25
0.10	0.818	1.442×10^{-5}	19.77	229.51	803.47	18.20	95.77
0.15	0.846	7.874×10^{-6}	22.04	307.13	358.23	20.56	96.25
0.20	0.785	4.451×10^{-6}	24.45	252.92	93.72	22.30	96.55

注: η_3 —缓蚀率(通过极化电阻得出)。

顺序排列为: $R_{t-空白} < R_{t-0.05\%} < R_{t-0.10\%} < R_{t-0.15\%} < R_{t-0.20\%}$, 这与容抗弧直径关系一致, 也与失重法和极化曲线反映的规律一致。

2.2.3 噪声

图 7 所示分别为 J55 钢在不同缓蚀剂加量 HCl 溶液中的电位(电流)-时间噪声对比, 即时域分析。数据对比见表 3。结合表 3, 噪声电阻从小到大

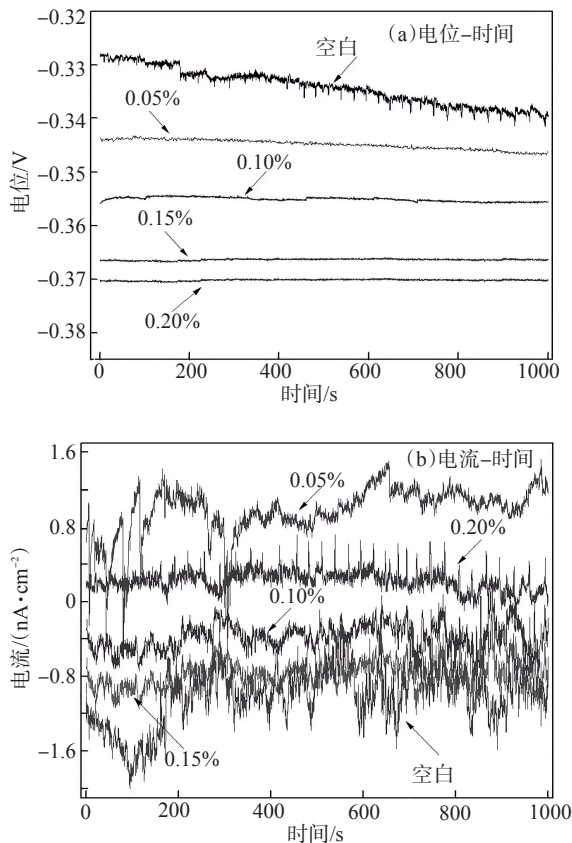


图 7 J55 钢在不同 PCP 加量下的噪声

Fig.7 Electrochemical noise of J55 steel at different PCP dosages

排序为: 空白 < 0.05% < 0.10% < 0.15% < 0.20%, 并且随着缓蚀剂浓度的增大, 噪声电流波动及噪声电位值不断减小。因此, 随着缓蚀剂浓度不断增加, J55 钢腐蚀程度顺序为: 空白 > 0.05% > 0.10% > 0.15% > 0.20%。

表 3 J55 钢在不同 PCP 加量下的电化学噪声参数

Table 3 Electrochemical noise parameters of J55 steel at different PCP dosages

PCP 加量/%	σ_E/V	σ_I/A	$R_n/(\text{M}\Omega \cdot \text{cm}^2)$
空白	1.49×10^{-4}	4.46×10^{-10}	0.33
0.05	3.79×10^{-4}	2.67×10^{-10}	1.42
0.10	1.58×10^{-3}	2.04×10^{-10}	7.75
0.15	3.36×10^{-3}	1.45×10^{-10}	23.17
0.20	4.01×10^{-3}	1.08×10^{-10}	37.13

注: σ_E —噪声电位标准偏差; σ_I —噪声电流标准偏差; R_n —噪声电阻。

不同缓蚀剂加量噪声转换后的功率谱密度(PSD)参数见表 4。由表 4 可知, 低频的白噪声水平(W_2)在电流 PSD 图中的顺序为: 空白 > 0.05% > 0.10% > 0.15% > 0.20%, W_2 越低, 腐蚀速率越小。电位功率谱曲线的斜率大于 -20 dB/dec, 表明 J55 钢表面的腐蚀类型为点蚀。随着缓蚀剂浓度的增加, 功率谱曲线的斜率均减小, 即电极随着缓蚀剂浓度的增加, 表面逐渐被缓蚀剂分子覆盖, 形成一层致密的保护膜, 处于钝化状态, 从而降低了 J55 钢的腐蚀速率。

表 4 J55 钢在不同 PCP 加量下的功率谱密度参数

Table 4 Power spectral density parameters of J55 steel at different PCP dosages

PCP 加量/%	$W_1/(V^2 \cdot \text{Hz}^{-1})$	$K_1/(\text{dB} \cdot \text{dec}^{-1})$	$W_2/(A^2 \cdot \text{Hz}^{-1})$	$K_2/(\text{dB} \cdot \text{dec}^{-1})$
空白	3.67×10^{-14}	-0.78	1.69×10^{-23}	-1.74
0.05	4.87×10^{-13}	-1.03	3.73×10^{-25}	-1.81
0.10	7.85×10^{-12}	-1.80	2.53×10^{-25}	-1.95
0.15	5.61×10^{-11}	-1.92	6.31×10^{-26}	-2.08
0.20	5.21×10^{-10}	-2.07	2.67×10^{-27}	-2.12

注: W_1 —电位功率谱密度; K_1 —电位功率谱曲线斜率; W_2 —电流功率谱密度; K_2 —电流功率谱曲线斜率。

2.2.4 PCP 在铁表面吸附的分子动力学模拟

分子动力学模拟前后, PCP 分子在金属表面的

构型见图8。与模拟前构型相比,当PCP分子在金属表面的吸附达到动态平衡后,整个PCP分子处于同一个平面,并且与J55表面平行,有效增大了缓蚀剂分子在金属表面的覆盖面积,进一步提高了PCP的缓蚀率^[20-21]。

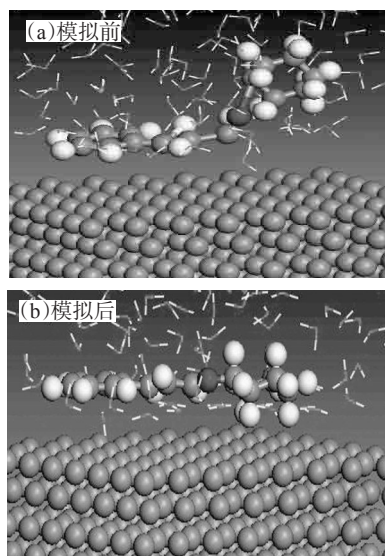


图8 模拟前后PCP在铁表面的分子构型

Fig.8 PCP molecule configuration of J55 steel at different PCP dosages

3 结论

以环己胺和肉桂醛为原料,合成了1-苯基-3-(1-环己胺)-1-丙烯 Schiff碱酸化缓蚀剂。失重实验结果表明,在15% HCl、90 °C的条件下,随着PCP加量增大,对J55钢的缓蚀率逐渐增大,但整体变化不大,均可达到99%以上;在缓蚀剂加量为0.05%时,即可满足使用要求。极化、阻抗及噪声测试结果与失重实验结果的变化趋势一致,且PCP同时抑制了阴极析氢和阳极J55钢的溶解,为混合型缓蚀剂。当PCP分子与金属发生吸附时,整个缓蚀剂分子平行吸附在金属表面,达到完全覆盖,从而有效减缓了腐蚀介质的侵入。

参考文献:

- [1] 蔡承政,李根生,沈忠厚,等.水平井分段酸化压裂技术现状及展望[J].钻采工艺,2013,36(2):48-51.
CAI C Z, LI G S, SHEN Z H, et al. Present situation and prospect of horizontal well multistage acidizing and acid fracturing technique [J]. Drilling & Production Technology, 2013, 36(2): 48-51.
- [2] 张倩,李年银,李长燕,等.中国海相碳酸盐岩储层酸化压裂

改造技术现状及发展趋势[J].特种油气藏,2020,27(2):1-7.

ZHANG Q, LI N Y, LI C Y, et al. Overview and trend of acid-fracturing technology for marine carbonate reservoirs in china [J]. Special Oil & Gas Reservoirs, 2020, 27(2): 1-7.

- [3] 余意,刁欢,王恒,等.苯基和苯甲酰基硫脲在盐酸中的缓蚀性能和机理分析[J].油田化学,2023,40(1):117-122.

YU Y, DIAO H, WANG H, et al. Corrosion inhibition performance and mechanism analysis of phenyl and benzoyl thiourea in hydrochloric acid [J]. Oilfield Chemistry, 2023, 40 (1): 117-122.

- [4] 李薛,孙振华,周海刚,等.地面管网含硫酸性腐蚀环境用缓蚀剂的性能与作用机制[J].油田化学,2023,40(3):509-515.

LI X, SUN Z H, ZHOU H G, et al. Performance and action mechanism of corrosion inhibitors used in sulfuric acid corrosive [J]. Oilfield Chemistry, 2023, 40(3): 509-515.

- [5] 雷永永,李继勇,张云芝,等.酸化缓蚀剂缓蚀性能的实验和理论评价[J].油田化学,2018,35(1):22-30.

LEI Y Y, LI J Y, ZHANG Y Z, et al. Experimental and theoretical evaluation of corrosion performance for acidizing corrosion inhibitor [J]. Oilfield Chemistry, 2018, 35 (1) : 22-30.

- [6] SOLTANI N, BEHPOUR M, GHOREISHI S M et al. Corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid solution by some double Schiff bases [J]. Corrosion Science, 2010, 52 (4) : 1351-1361.

- [7] SOLMAZ R. Investigation of the inhibition effect of 5-((E)-4-phenylbuta-1,3-dienylideneamino)-1,3,4-thiadiazole-2-thiol Schiff base on mild steel corrosion in hydrochloric acid [J]. Corrosion Science 2010, 52(10): 3321-3330.

- [8] GOVINDARAJU K M, GOPI D, KAVITHA L. Inhibiting effects of 4-amino-antipyrine based Schiff base derivatives on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2010, 39(12): 2345-2352.

- [9] HEGAZY M A. A novel Schiff base-based cationic gemini surfactants: Synthesis and effect on corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid solution [J]. Corrosion Science, 2009, 51(11): 2610-2618.

- [10] 魏晓静,高秋英,石鑫,等.双缩合希夫碱耐温酸化缓蚀剂的合成及性能研究[J].材料保护,2022,55(1):147-157.

WEI X J, GAO Q Y, SHI X, et al. Study on synthesis and properties of double condensed Schiff base corrosion inhibitor for temperature-resistant acidification [J]. Material Protection, 2022, 55(1): 147-157.

- [11] 李俊莉,沈燕宾,李霁阳,等.抗高温高浓盐酸席夫碱基吡啶季铵盐缓蚀剂的研究[J].表面技术,2021,50(9):303-309.

LI J L, SHEN Y B, LI J Y, et al. Study on the inhibitor of Schiff base pyridine quaternary ammonium salt for anti-high temperature and high concentration hydrochloric acid [J]. Surface Technology, 2021, 50(9): 303-309.

- [12] SANJOY S, SOURAV K S, ADITYA S et al. Adsorption and anti-corrosion characteristics of vanillin Schiff bases on mild steel in 1 M HCl: Experimental and theoretical study [J]. RSC Advances, 2020, 10(16): 9258–9273.
- [13] 范昊坤, 毛中源, 郭锦涛. CO₂响应性流体性能研究及其在CO₂驱油过程智能调剖评价[J]. 非常规油气, 2020, 7(6): 65–70. FAN H K, MAO Z Y, GUO J T, Research on the performance of CO₂-responsive fluid and evaluation of intelligent profile control in the process of CO₂ flooding [J]. Unconventional Oil & Gas, 2020, 7(6): 65–70.
- [14] 白云龙, 沈国良, 覃清钰, 等. 硫脲基咪唑啉季铵盐缓蚀剂对X80管线钢腐蚀的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2021, 41(1): 61–69. BAI Y L, SHEN G L, QIN Q Y, et al. Effect of thiourea imidazoline quaternary ammonium salt corrosion inhibitor on corrosion of X80 pipeline steel [J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2021, 41(1): 61–69.
- [15] 曹楚南. 腐蚀电化学原理[M]. 3版. 北京: 化学工业出版社, 2008: 2. CAO C N. Principles of corrosion electrochemistry [M]. 3rd ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2008: 2.
- [16] BEDAIR M A, EL-SABBAH M M B, FOUADA A S, et al. Synthesis, electrochemical and quantum chemical studies of some prepared surfactants based on azo dye and Schiff base as corrosion inhibitors for steel in acid medium [J]. Corrosion Science, 2017, 128: 54.
- [17] ZHANG W, MA R, LIU H, et al. Electrochemical and surface analysis studies of 2-(quinolin-2-yl) quinazolin-4(3H)-one as corrosion inhibitor for Q235 steel in hydrochloric acid [J]. Journal of Molecular Liquids, 2016, 222: 671.
- [18] HONG T, SUN Y H, JEPSON W P. Study on corrosion inhibitor in large pipelines under multiphase flow using EIS [J]. Corrosion Science, 2002, 44: 101.
- [19] 吕祥红, 张晔, 闫亚丽, 等. 两种新型曼尼希碱缓蚀剂的性能及吸附行为研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2020, 40(1): 31–36. LYU X H, ZHANG Y, YAN Y L, et al. Performance evaluation and adsorption behavior of two new Mannich base corrosion inhibitors [J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2020, 40(1): 31–36.
- [20] 张军, 于维钊, 燕友果, 等. 咪唑啉缓蚀剂在Fe(001)表面吸附行为的分子动力学模拟[J]. 物理化学学报, 2010, 26(5): 1385–1390. ZHANG J, YU W Z, YAN Y G, et al. Molecular dynamics simulation of the adsorption behavior of imidazoline corrosion inhibitors on a Fe(001) surface [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2010, 26(5): 1385–1390.
- [21] 刘洁, 刘峥, 刘进, 等. 3,5-二溴水杨醛-2-噁吩甲酰肼席夫碱缓蚀剂在油田水中对碳钢的缓蚀性能及分子动力学模拟[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2014, 34(2): 101–110. LIU J, LIU Z, LIU J, et al. Inhibition performance of a new 3,5-dibromosalicylaldehyde-2-thienoyl hydrazine Schiff base for carbon steel in oilfield water and relevant molecular dynamics simulation [J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2014, 34(2): 101–110.

Inhibition Effect of 1-Phenyl-3-(1-Cyclohexylamine)-Propylene Schiff Base Corrosion Inhibitor on J55 Steel in Hydrochloric Acid Solution

FANG Xiaojun, BU Xiaoyang

(Research Institute of Shaanxi Yanchang Petroleum (Group) Company, Ltd, Xi'an, Shaanxi 710065, P R of China)

Abstract: In order to improve the corrosion problem caused by acidizing fracturing, Schiff base acidizing corrosion inhibitor 1-phenyl-3-(1-cyclohexylamine)-propylene (PCP) was synthesized by cinnamaldehyde and cyclohexylamine. Its structure was characterized by infrared spectroscopy and gas chromatography-mass spectrometry. The corrosion inhibition effect of PCP was evaluated by weight loss method, electrochemistry (polarization curve, impedance spectrum, noise) and molecular dynamics simulation. The results showed that the synthesized product was the target product PCP. Under the condition of 15% HCl and 90 °C, and with the increase of PCP concentration, the weight loss corrosion rate and corrosion current density of J55 steel decreased significantly, while the corrosion inhibition efficiency increased gradually. The corrosion inhibition efficiency could reach more than 99% under different PCP dosage, indicating good corrosion inhibition effect. When the dosage of PCP reached 0.15%, the overall corrosion rate and corrosion inhibition efficiency had little change with increasing concentration of corrosion inhibitor. That is, the adsorption concentration of corrosion inhibitor on the surface of J55 steel had reached the critical micelle concentration, so the adsorption amount did not change. PCP was a mixed corrosion inhibitor, which inhibited both cathode hydrogen evolution and anode dissolution reaction. With the increase of PCP concentration, the arc radius, polarization resistance and noise resistance were all arranged from small to large in following order: blank < 0.05% < 0.10% < 0.15% < 0.20%. The low frequency white noise level decreased with the increase of PCP concentration in the current PSD diagram. That is, the corrosion rate of J55 steel decreased continuously, which was consistent with the rule of weight loss method and polarization curve reaction. When PCP molecule adsorbed and balanced with the metal, the whole corrosion inhibitor molecule was in the same plane, and then adsorbed on the J55 steel surface in parallel to achieve complete coverage, thus effectively slowing down the immersion of corrosive medium.

Keywords: Schiff base; corrosion inhibitor; metal corrosion; weight loss method; electrochemistry; molecular dynamics