文章编号:1000-4092(2019)03-465-07

三种双子季铵盐缓蚀剂对钢片在气田采出水中缓蚀行为的影响*

徐子洋[1],山金城[2],高 明[3],陈华兴[2],冯于恬[2],庞 铭[2],刘义刚[2]

(1. 四川石化燃气有限公司,四川 成都 610400;2. 中海石油(中国)有限公司天津分公司,天津 300452;3. 中国石油四川石化有限责任公司南充炼油厂,四川 南充 637000)

摘要:为获得缓蚀性能优良的双子咪唑啉季铵盐缓蚀剂,以3种不同的胺类化合物与环氧氯丙烷和硫脲为原料,合成了3种双子咪唑啉季铵盐缓蚀剂(甲硝唑双子季铵盐G1、不对称咪唑啉季铵盐G2和双咪唑啉季铵盐G3),采用化学浸泡失重法、电化学极化曲线及电化学阻抗谱(EIS)技术研究了3种缓蚀剂对X52钢在某气井采出水(矿化度34330 mg/L)介质中的缓蚀行为,考察了缓蚀剂浓度对缓蚀效率的影响,分析了双子季铵盐缓蚀剂作用机理。结果表明,缓蚀剂G1和G2为非对称结构,缓蚀剂G3为对称结构。3种缓蚀剂均表现出优异的缓蚀性能。在76℃下,随着3种缓蚀剂浓度的增加,X52钢的腐蚀速率显著降低,缓蚀效率增加。3种缓蚀剂缓蚀能力从强到弱的顺序为G3>G2>G1。3种缓蚀剂在X52钢表面的吸附缓蚀作用均满足Langmuir等温吸附曲线,吸附作用为物理吸附和化学吸附协同作用的混合型吸附模式。3种双子季铵盐缓蚀剂均为阳极抑制为主的混合型缓蚀剂,其在X52钢表面的成膜作用对双电层的影响较大。由于3种缓蚀剂分子结构及对称性的差异,影响了吸附过程中X52钢表面的覆盖度,导致了三者成膜行为和缓蚀性能的不同。图12表2参23

关键词:采出水;腐蚀;缓蚀剂;双子季铵盐;缓蚀效率

中图分类号:TG174.42:TE980.1 **文献标识码:**A **DOI:**10.19346/j.cnki.1000-4092.2019.03.016

油气田生产中,各种井下、地面处理及集输设备设施容易受到高矿化度采出水的腐蚀,尤其是采出液中往往含有一定浓度的酸性气体,如CO_2和H_2S,加速了腐蚀破坏的程度[1-3]。加注高效低成本的缓蚀剂是行之有效的防腐蚀措施。咪唑啉类缓蚀剂是目前市场应用最为广泛的类型[4-5]。然而,传统的咪唑啉缓蚀剂存在用量大、成本高、性能不稳定等问题,开发新型缓蚀剂取代传统咪唑啉类缓蚀剂,是目前油气田采出液腐蚀防护的主要研究方向之一[6-7]。

双子(Gemini)季铵盐因其独特的结构优势,较传统的单链单阳离子季铵盐(以下简称单季铵盐)表现出更优异的性能[8-10]。目标双子季铵盐分子含有两个阳离子头基、两个长链疏水基,中间由一个连接基团连接组成。每个阳离子头基可以由含孤对电子的基团、含N、O、S、P等杂原子的基团、杂环类季氮原子、带有长烷基链的季氮原子、羟基等活性基团组成,连接基团可以是短链(2个原子)或长链(20多个原子)、刚性链(如二苯乙烯)或柔性链(如多个酯基)、极性链(如聚醚)或非极性链(如脂肪族和芳香族)等。由于这些特殊的结构,使得双子季铵盐比传统的单季铵盐拥有更高的表面活性,

* **收稿日期:**2018-08-15;**修回日期:**2018-10-22。

基金项目:国家科技重大专项"渤海油田高效采油工程及配套技术示范"(项目编号2016ZX05058-003-020)。

作者简介:徐子洋(1993-),男,2017年毕业于西南石油大学油气储运工程专业,从事燃气管道设计工作,通讯地址:611300 四川省成都市金堂县迎宾路四川石化燃气有限公司,E-mail:2550936145@qq.com。山金城(1974-),男,高级工程师,本文通讯联系人,1998年毕业于大庆石油学院石油与天然气地质勘查专业,从事采油工艺的研究与应用,通讯地址:300459 天津滨海新区海川路2121号渤海石油管理局,电话:022-66501701,E-mail:Shanjch@cnooc.com.cn。

更容易吸附于金属表面，提高缓蚀性能，此外还有一些其他的独特性能，如高抗菌性、增溶性、流变性、良好的钙皂分散能力及耐温性、良好的协同增效能力等[11-12]。笔者合成了3种不同特征的双子咪唑啉季铵盐缓蚀剂，并运用失重法、电化学测试技术对其缓蚀性能和作用机理进行了研究。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

甲硝唑、1-胺乙基-2-咪唑啉硫酮及胺乙基盐酸妥拉唑啉，分析纯，美国TCI公司；N_2、CO_2等气体，成都市新都区正蓉气体有限公司；其他药剂均为分析纯，成都市科龙化工试剂厂；X52钢试样，尺寸40×13.1×2（mm），暴露面积约12.6 cm^2，高邮市秦邮仪器化工有限公司；腐蚀介质成分模拟四川某气井采出水，用去离子水配制，矿化度34330 mg/L，pH值7.24，离子组成（单位mg/L）为：Ca^{2+} 456、Mg^{2+} 174、K^+ 291、Na^+ 11600、Cl^- 22000、SO_4^{2-}<100，HCO_3^- 361.2，CO_3^{2-} 31.47。

AutoLab Potentiostat电化学工作站，荷兰Auto-Lab公司；Nicolet 6700红外光谱仪，美国热电公司。

1.2 实验方法

（1）X52钢试样前处理。X52钢试样用砂纸逐级打磨至2000#后，分别用石油醚和无水乙醇除油、除水，冷风干燥，称重（0.1 mg天平）后放入干燥器备用。

（2）双子季铵盐缓蚀剂的制备。以甲硝唑、1-胺乙基-2-咪唑啉硫酮、胺乙基盐酸妥拉唑啉与环氧氯丙烷和硫脲为原料，合成了3种双子季铵盐缓蚀剂G1、G2和G3。其合成路线及最终结构如图1所示。合成过程中选用乙醇作为溶剂，分别在80℃及95℃下冷凝回流12 h，反应结束后得到粗产品，通过重结晶纯化得到缓蚀剂产品G1、G2和G3。

（3）用化学浸泡法评价双子季铵盐缓蚀剂的缓蚀效果。按石油天然气行业标准SY/T 5273—2000《油田采出水用缓蚀剂性能评价方法》，采用化学浸泡法评价双子季铵盐缓蚀剂对金属的缓蚀效果。在广口瓶中注入采出水，挂入X52钢片，将广口瓶放入水浴中，瓶口塞上带管橡皮塞（用生料带及石蜡密封），然后通入N_2 5 h，之后再持续鼓入CO_2 2 h，形成饱和CO_2环境。实验温度76℃（现场温度），浸泡时间72 h。待浸泡实验结束后，取出钢片，用软毛刷及橡皮擦拭表面产物后，再放入化学除膜液（10% HCl+0.8%六次甲基四胺溶液）3 min除膜，取出后清水冲洗，放入10% NaOH溶液中30 s，再次清水冲洗后，将钢片依次放入丙酮及无水乙醇中，取出后冷风吹干，放入干燥器一定时间后取出称重。根据腐蚀前后的质量损失，按式（1）计算腐蚀速率及缓蚀效率η。

$$\eta = \frac{V_0 - V_1}{V_0} \times 100\% \quad (1)$$

其中，V_0—未加入缓蚀剂时金属腐蚀速率，mm/a；V_1—加入缓蚀剂时金属腐蚀速率，mm/a。

（4）用电化学方法评价双子季铵盐缓蚀剂的缓蚀效果。用电化学工作站评价缓蚀剂的缓蚀效果。腐蚀介质仍为采出水，实验在除氧的饱和二氧化碳环境中进行，实验温度为76℃，工作电极为X52钢（暴露面积1 cm^2），参比电极为饱和甘汞电

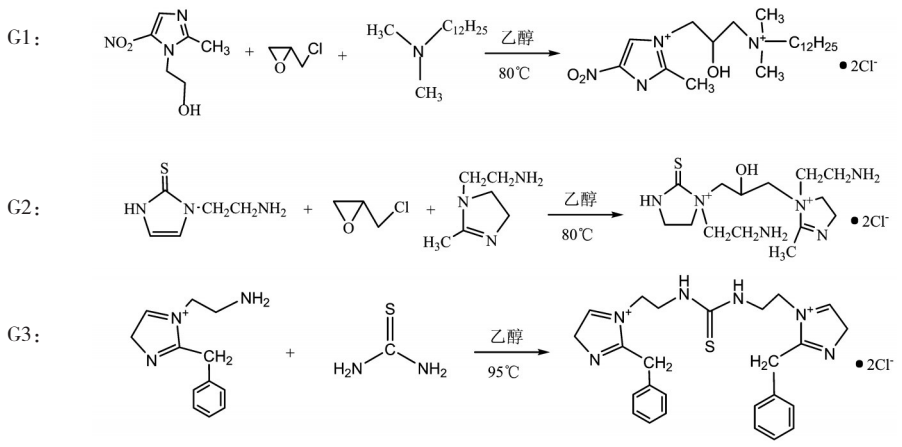


图1 3种双子季铵盐缓蚀剂的合成路线和结构

极,辅助电极为Pt电极。极化曲线测试中扫描范围为自腐蚀电位附近±250 mV,扫描速率0.3 mV/s。实验结束后采用设备软件进行微极化区拟合得到相关电化学参数。电化学阻抗谱测试扰动电位振幅为±10 mV,测试在自腐蚀电位(OCP)下进行,频率范围100 kHz～10 mHz。实验结束后,运用Auto-Lab Potentiostat自带软件进行EIS拟合。极化曲线测试结束后,按式(2)计算缓蚀效率η'。

$$\eta' = \frac{i_0 - i_1}{i_0} \times 100\% \quad (2)$$

其中,i_0—未加入缓蚀剂时由极化曲线测得的金属腐蚀电流密度,A/cm^2;i_1—加入缓蚀剂后由极化曲线测得的金属腐蚀电流密度,A/cm^2。阻抗(EIS)测试结束后,根据极化电阻R_p计算缓蚀效率η'':

$$\eta'' = \frac{R_{p1} - R_{p0}}{R_{p1}} \times 100\% \quad (3)$$

其中,R_{p0}—未加入缓蚀剂时的极化电阻,Ω·cm^2;R_{p1}—加入缓蚀剂后的极化电阻,Ω·cm^2。

2　结果与讨论

2.1　双子季铵盐缓蚀剂的结构

由图1可知,3种季铵盐缓蚀剂结构的差异较大,但均含有咪唑啉结构,并且都是双子表面活性剂。G1和G2为非对称结构,G3为对称结构。3种季铵盐缓蚀剂的红外光谱如图2所示。3种季铵盐缓蚀剂由于结构的不同,红外光谱差异性较大,但均存在氮杂环基团(1510～1646 cm^{-1})和季铵基团(1397～1443 cm^{-1}),表明目标产物与设计相符,均形成了含氮杂环类季铵盐。

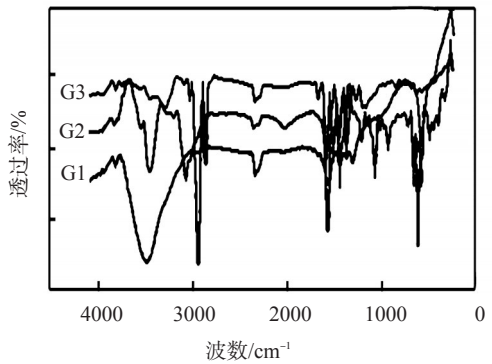


图2　3种目标季铵盐缓蚀剂(G1、G2和G3)的红外光谱图

2.2　双子季铵盐缓蚀剂的静态腐蚀

在76℃下,不同浓度的3种双子季铵盐缓蚀剂对钢片的腐蚀速率和缓蚀效率见图3。随着3种缓蚀剂浓度的增加,X52钢的腐蚀速率显著降低,缓蚀效率增加。3种缓蚀剂的缓蚀性能以G3最优,G2次之,G1最差。其中,加入80 mg/L的G3可使腐蚀速率降至0.0210 mm/a(低于0.076 mm/a),缓蚀效率达到96.43%。

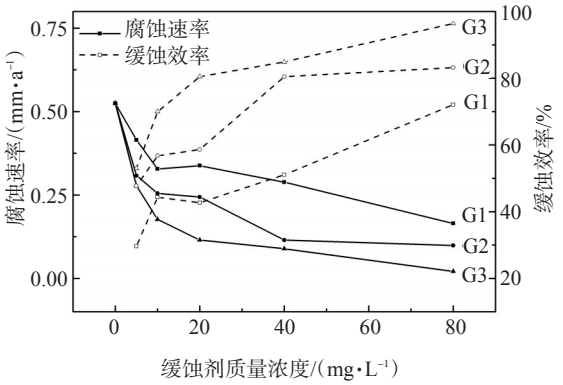


图3　76℃下浓度对3种双子季铵盐缓蚀剂腐蚀速率及缓蚀效率的影响

造成3种缓蚀剂性能差异的原因与缓蚀剂分子在界面的吸附性能有关。通过Langmuir等温吸附曲线可以推断缓蚀剂分子吸附的热力学行为,得到吸附类型。将图3中数据按照Langmuir等温吸附方程式[13]作图,得到3种缓蚀剂的吸附热力学曲线(图4)。3种季铵盐缓蚀剂在X52钢表面的吸附均满足Langmir吸附。同时,计算得到G1、G2、G3缓蚀剂对应的自由能(ΔG^0_{ads})分别为28.476、26.218、22.714kJ/mol,表明3种季铵盐缓蚀剂的作用模式为物理吸附和化学吸附协同作用的混合型吸附[13-14]。

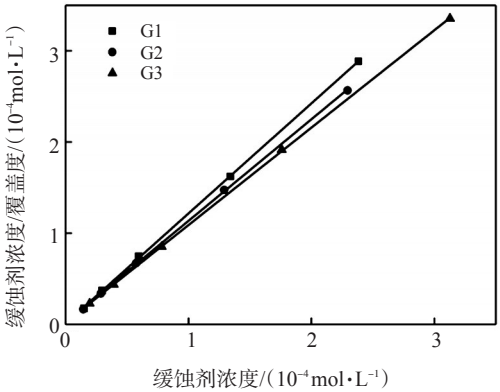


图4　76℃下3种双子季铵盐缓蚀剂的Langmuir等温吸附曲线

季铵盐分子与金属表面之间的物理吸附主要是通过静电吸附作用及范德华力来实现。季铵盐缓蚀剂分子具有较强的给电子能力，容易进入Fe基金属的成键轨道，形成较强的化学键，从而达到化学吸附作用。3种季铵盐缓蚀剂分子在X52钢表面的吸附作用强弱既与分子电荷、分子量有关，又与分子的给电子能力、吸附形态以及空间位阻等因素相关[15-16]。

2.3 双子季铵盐缓蚀剂的电化学腐蚀

在76℃下，不同浓度双子季铵盐缓蚀剂的极化曲线见图5。3种缓蚀剂均表现出了优异的缓蚀性能。随着缓蚀剂加量的增大，缓蚀效率显著提升。当缓蚀剂加量为80 mg/L时，3种缓蚀剂的缓蚀效率均超过85%，如表1所示。3种缓蚀剂缓蚀性能从强到弱的顺序为G3>G1>G2。这与失重法的结果有些差异。这是由于失重法衡量的是72 h内的平均腐蚀速率，而极化曲线则是评价电化学测试30 min以内的短时间行为。从图5中还可以看到，3种季铵盐缓蚀剂的加入，导致极化曲线整体向电位更正的方向移动；同时，3种缓蚀剂的加入均不改变X52钢阳极反应机理，均为活性溶解，无明显的钝化行为。随着3种缓蚀剂的加入，自腐蚀电位均出现正移现象，G1最为显著。而阴阳极塔菲尔斜率b_a和b_c的变化规律（表1）表明，随着缓蚀剂浓度的增加，阴阳极过程受到了不同程度的影响。电化学参数的分析表明，3种双子季铵盐缓蚀剂均为阳极抑制为主的混合型缓蚀剂[17]。

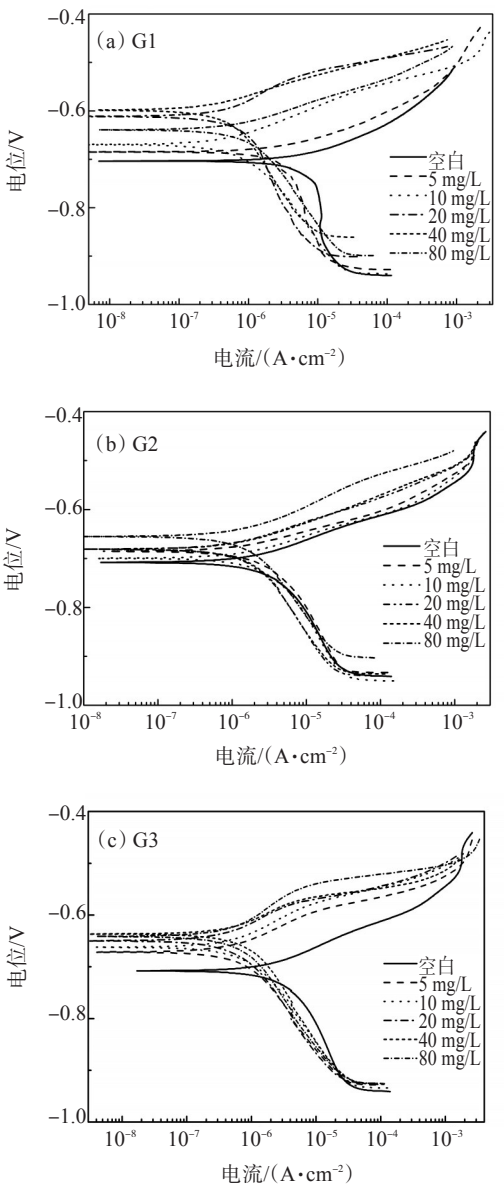


图5 76℃下不同浓度双子季铵盐缓蚀剂的极化曲线

通过电化学阻抗谱测试（EIS），可以更为深入地了解缓蚀剂在X52钢表面作用的机理。3种缓蚀剂在X52钢表面作用的电化学阻抗谱（Nyquist图）见图6，对应的电化学参数如表2所示。对比3种缓蚀剂的Nyquist图可以看到，其缓蚀作用机理差异很大。G1在低浓度下为双容抗弧，而在高浓度下为单容抗弧。在缓蚀剂质量浓度为80 mg/L时，缓蚀效率达到98%。而缓蚀剂G2和G3加入后的Nyquist图的差异较大。G2以单容抗弧为主，腐蚀反应主要受法拉第过程控制；G3出现了第四象限的感抗，表明缓蚀剂膜较为特殊，腐蚀产物膜也可能参与电极过程。通过EIS数据拟合得到电化学参数，进而求得缓蚀效率η"。由表2可见，3种季铵盐缓蚀剂的缓蚀效率均较高，高浓度缓蚀剂的缓蚀效果非常明显。这与前文失重实验及极化曲线结果一致。

2.4 双子季铵盐缓蚀剂作用机理

双子季铵盐（咪唑啉）缓蚀剂分子具有独特的分子结构，其缓蚀性能较普通咪唑啉缓蚀剂有很大的提升。由于Fe元素外围电子排布为$3d^64s^2$，最外层电子为两个4s电子，存在成键不饱和空轨道，易与外来电子形成化学键结合。有机缓蚀剂分子之所以能有效地抑制金属的腐蚀，是由于其分子结构中拥有强的供电子基团，这些供电子基团既能与金属基体形成静电吸附，又能与空轨道成键，从而形成化学吸附。缓蚀剂分子吸附性能的好坏则是由有机缓蚀剂分子的亲水基团吸附能力、疏水基团性能以及分子在金属表面排布方式或支链形式等决

表 1　由电化学极化曲线拟合得到的电化学参数*

缓蚀剂	加量/（mg·L^{-1}）	E_{corr}/V	i_{corr}/（10^{-7} A·cm^{-2}）	b_a/V·dec^{-1}	b_c/V·dec^{-1}	η'/%
无（空白）	0	−0.7042	98.5	0.192	1.201	
G1	5	−0.6863	33.0	0.057	0.517	66.51
	10	−0.6713	9.9	0.135	0.209	89.93
	20	−0.6708	9.6	0.130	0.206	90.26
	40	−0.5968	4.6	0.067	0.222	95.34
	80	−0.6381	8.7	0.062	0.192	91.17
G2	5	−0.6508	18.9	0.078	0.140	80.78
	10	−0.6999	20.5	0.079	0.154	79.15
	20	−0.6813	31.5	0.249	0.209	68.01
	40	−0.6810	29.4	0.222	0.228	70.10
	80	−0.6547	11.6	0.074	0.146	88.22
G3	5	−0.6717	13.6	0.160	0.317	86.22
	10	−0.6622	13.2	0.191	0.258	86.65
	20	−0.6499	10.9	0.171	0.291	88.93
	40	−0.6368	10.1	0.240	0.215	89.78
	80	−0.6411	5.4	0.074	0.117	94.52

*E_{corr}—自腐蚀电位，i_{corr}—腐蚀电流密度，b_a、b_c—阴阳极塔菲尔斜率。

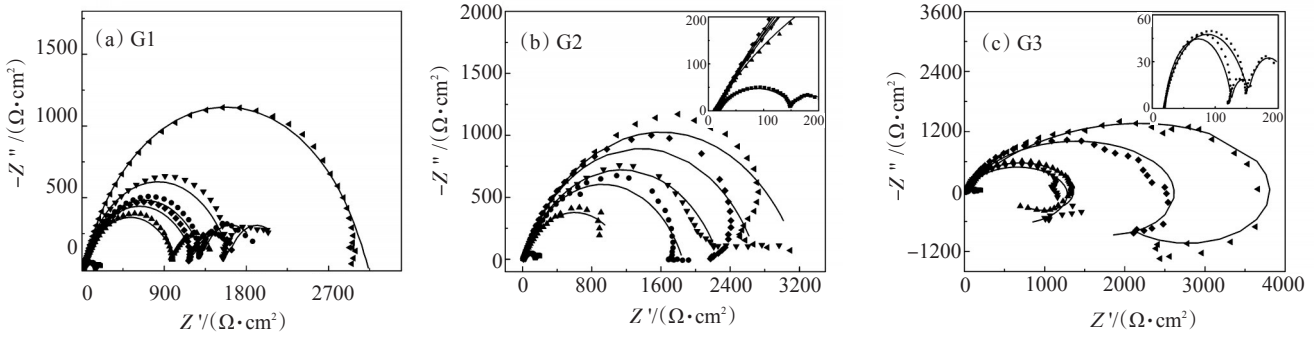
表 2　由 EIS 拟合得到的相关电化学参数*

缓蚀剂	加量/（mg·L^{-1}）	R_t/（Ω·cm^2）	CPE/（μΩ^{-1}·s^n·cm^2）	n	η''/%
无（空白）	0	62	469	0.78	0
G1	5	588	401	0.79	89.5
	10	432	526	0.78	85.6
	20	585	336	0.82	89.4
	40	464	369	0.79	86.6
	80	3087	64	0.82	98.0
G2	5	1839	91	0.74	96.6
	10	1186	165	0.72	94.8
	20	2261	101	0.72	97.3
	40	2701	71	0.74	97.7
	80	3184	88	0.73	98.1
G3	5	36	336	0.89	–
	10	1328	96	0.79	95.3
	20	1044	74	0.89	94.1
	40	2133	109	0.77	97.1
	80	2781	126	0.69	97.8

*CPE—常相位角；n—弥散系数；– —加入缓蚀剂后没有缓蚀效果。

定。稳定而致密的吸附膜能有效地阻止腐蚀性介质通过缓蚀剂膜进入基体表面；相反，性能较差的吸附膜则不能有效地防护金属。普通的咪唑啉衍生物缓蚀剂由极性供电子基团和非极性疏水长链组成。其在金属表面的吸附作用是通过咪唑啉分子定向排布形成吸附型缓蚀剂膜而形成的，如图 7 所示。咪唑啉五元氮环中的π电子云以及季氮原子都是强的供电子体，能与金属表面空轨道形成有效地结合，进而形成高效缓蚀剂吸附膜。而咪唑啉分子中的长链疏水链能形成有效的疏水保护层，阻止水分子进入吸附膜层[18-19]。理论上疏水链越长越有利于疏水作用，但过长的疏水链不利于缓蚀剂分子在水中的溶解和分散。因此目前咪唑啉衍生物缓蚀剂通常采用油酸（C_{17}）作为疏水基团的原料。此外，咪唑啉分子是较为规则的五元环，由于空间位阻关系，其在金属表面的吸附很难达到百分之百的覆盖度。因此，在缓蚀剂的实际应用过程中通常需加入其他增效剂分子，与其协同吸附以增加金属表面缓蚀剂分子的覆盖度[20-22]。

而双子季铵盐缓蚀剂分子结构独特，决定了其更为优良的缓蚀性能。与咪唑啉类缓蚀剂类似，双子季铵盐缓蚀剂分子结构中含有极性基团和非极



双子季铵盐缓蚀剂质量浓度（单位 mg/L）：1，■，空白；2，●，5；3，▲，10；4，▼，20；5，◆，40；6◀，80

图 6　76℃下不同浓度双子季铵盐缓蚀剂在碳钢表面作用的电化学阻抗谱图（EIS）

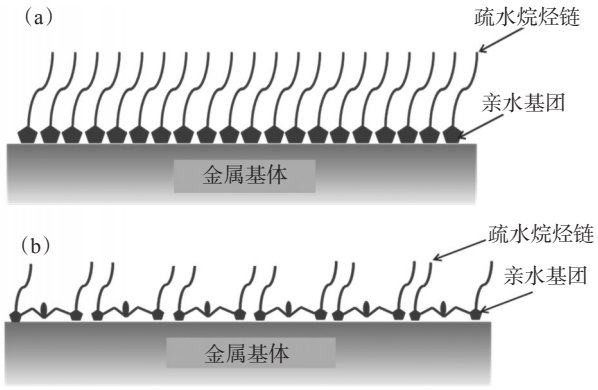


图7 普通咪唑啉季铵盐缓蚀剂(a)与双子咪唑啉季铵盐缓蚀剂(b)作用机理对比

性基团。但双子季铵盐缓蚀剂的极性基团供电子能力更强。以G3缓蚀剂为例,其结构中两个五元杂环能与金属表面形成更为稳定的吸附;分子结构中多个季铵结构也能形成吸附;碳硫双键中的π电子也能与金属表面空轨道形成有效的吸附[23]。此外,双子季铵盐缓蚀剂结构中拥有疏水长链,能起到有效的疏水作用。由于双子季铵盐缓蚀剂在金属表面吸附点较多,势必造成疏水链之间的距离较单纯咪唑啉化合物的疏水链远,其疏水隔离作用相对咪唑啉差。但双子季铵盐分子多活性点吸附能保证更好的表面覆盖度,因此总体缓蚀性能优于单咪唑啉化合物。

本文研究的3种双子季铵盐季铵盐缓蚀剂,由于其分子结构及对称性的差异,不可避免导致缓蚀性能的差异。具体表现在,缓蚀剂吸附后金属表面未覆盖区域大小的差异性。不同双子季铵盐缓蚀剂在金属表面吸附后,分子与分子之间存在一定空位和未覆盖区域。这些未覆盖到的区域存在较大的腐蚀风险。同时由于空间位阻的原因,加大缓蚀剂用量虽然可以压缩这些空间,但很难完全覆盖。因此,在实际应用中也需加入其他增效剂形成协同效应,对双子季铵盐季铵盐缓蚀剂未覆盖到的区域进行弥补。

3 结论

采用化学浸泡失重法和电化学测试方法,研究了3种双子季铵盐缓蚀剂在采出水中对X52钢的缓蚀行为。在目标介质环境中,3种双子季铵盐缓蚀剂对X52钢均表现出优异的缓蚀性能,失重法和电化学方法的研究结果均表明缓蚀能力从强到弱的顺序为G3>G2>G1;3种双子季铵盐缓蚀剂在X52钢表面的吸附缓蚀均满足Langmuir等温吸附曲线,其在X52钢表面的作用模式为物理吸附和化学吸附协同作用的混合型吸附;3种双子季铵盐缓蚀剂均为阳极抑制为主的混合型缓蚀剂,其在X52钢表面的成膜作用对双电层的影响较大;由于3种缓蚀剂分子结构及对称性的差异,影响了吸附过程中X52钢表面的覆盖度,导致了三者成膜行为和缓蚀性能的不同。

参考文献:

[1] 李建忠, 王海成, 李宁. 油气田开发中二氧化碳腐蚀的危害与研究现状[J]. 广州化工, 2011, 39(21): 21-23.

[2] ZHANG Jing, WANG Jie, ZHU Fengmin, et al. Investigation of inhibition properties of sophorolipids for X65 steel corrosion in simulated oilfield produced water saturated with carbon dioxide [J]. Ind Eng Chem Res, 2015, 54(19): 5197-5203.

[3] ADDIS K, SINGER M, NEŠIC S. A corrosion model for oil and gas mild steel production tubing[J]. Corrosion, 2014, 70(12): 1175-1176.

[4] LIU X, OKAFOR P C, ZHENG Y G. The inhibition of CO_2 corrosion of N80 mild steel in single liquid phase and liquid/particle two-phase flow by aminoethyl imidazoline derivatives [J]. Corros Sci, 2009, 51(4): 744-751.

[5] 赵景茂, 赵起锋, 姜瑞景. 咪唑啉缓蚀剂在CO_2/H_2S共存体系中的构效关系研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2017, 37(2): 142-147.

[6] 张朔, 张新忠, 李祥珍, 等. 一种新型咪唑啉缓蚀剂的合成与复配缓蚀效果的评价[J]. 东北石油大学学报, 2017, 41(5): 100-106.

[7] QURAISHI M A, AHAMAD I, SINGH A K, et al. *N*-(Piperidinomethyl)-3-[(pyridylidene)amino]isatin: a new and effective acid corrosion inhibitor for mild steel [J]. Mater Chem Phys, 2008, 112(3): 1035-1039.

[8] ASEFI D, ARAMI M, MAHMOODI N M. Electrochemical effect of cationic gemini surfactant and halide salts on corrosion inhibition of low carbon steel in acid medium [J]. Corros Sci, 2010, 52(3): 794-800.

[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]. Corros Sci, 2009, 51(11): 2610-2618.

[10] QIU Lingguang, XIE Anjian, SHEN Yuhua. The adsorption and corrosion inhibition of some cationic gemini surfactants on carbon steel surface in hydrochloric acid [J]. Corros Sci, 2005, 47(1): 273-278.

[11] HEGAZY M A, ABDALLAH M, AHMED H. Novel cationic gemini surfactants as corrosion inhibitors for carbon steel pipelines [J]. Corros Sci, 2010, 52(9): 2897-2904.

[12] QIU Lingguang, WU Yun, WANG Yimin, et al. Synergistic

effect between cationic gemini surfactant and chloride ion for the corrosion inhibition of steel in sulphuric acid [J]. Corros Sci, 2008, 50(2): 576–582.

[13] WANG Hu, TANG Jun, XIE Juan. Corrosion inhibition of N80 steel with the presence of asymmetric gemini in a CO_2-saturated brine solution [J]. Int J Electrochem Sci, 2017, 12(11): 11017–11029.

[14] TANG Jun, WANG Hu, JIANG Xiaoqin, et al. Electrochemical behavior of jasmine tea extract as corrosion inhibitor for carbon steel in hydrochloric acid solution [J]. Int J Electrochem Sci, 2018, 13(4): 3625–3642.

[15] 黄秋伟，简璐，李国亮，等. 油套管钢在氯化钙溶液中腐蚀及缓蚀性能研究[J]. 西南石油大学学报(自然科学版)，2016，38(6)：158–163.

[16] ZHAO Jingmao, CHEN Guohao. The synergistic inhibition effect of oleic-based imidazoline and sodium benzoate on mild steel corrosion in a CO_2-saturated brine solution [J]. Electrochim Acta, 2012, 69: 247–255.

[17] HEYDARI M, JAVIDI M. Corrosion inhibition and adsorption behaviour of an amido-imidazoline derivative on API 5L X52 steel in CO_2-saturated solution and synergistic effect of iodide ions [J]. Corros Sci, 2012, 61: 148–155.

[18] OKAFOR P C, ZHENG Yugui. Synergistic inhibition behaviour of methylbenzyl quaternary imidazoline derivative and iodide ions on mild steel in H_2SO_4 solutions [J]. Corros Sci, 2009, 51(4): 850–859.

[19] 张浩，陆原，张勇，等. 油溶性非离子咪唑啉的开发与性能评价[J]. 油田化学，2018，35(3)：517–521.

[20] ZHANG Jing, GONG Xuliang, YU Huihua, et al. The inhibition mechanism of imidazoline phosphate inhibitor for Q235 steel in hydrochloric acid medium [J]. Corros Sci, 2011, 53(10): 3324–3330.

[21] 沈哲，黄志宇，李俊，等. 油田水处理药剂配伍性研究[J]. 油田化学，2017，34(4)：688–693.

[22] HU Songqing, GUO Ailing, GENG Yufeng, et al. Synergistic effect of 2-oleyl-1-oleylamidoethyl imidazoline ammonium methylsulfate and halide ions on the inhibition of mild steel in HCl [J]. Mater Chem Phys, 2012, 134(1): 54–60.

[23] OKAFOR P C, LIU C B, LIU X, et al. Corrosion inhibition and adsorption behavior of imidazoline salt on N80 carbon steel in CO_2-saturated solutions and its synergism with thiourea [J]. J Solid State Electrochem, 2010, 14(8): 1367–1376.

Inhibition Behavior of Three Gemini Quaternary Ammonium Salts on Sheet Steel in Produced Water of Gas Exploitation

XU Ziyang[1], SHAN Jincheng[2], GAO Ming[3], CHEN Huaxing[2], FENG Yutian[2], PANG Ming[2], LIU Yigang[2]

(*1. Sichuan Chengdu Petrochemical Gas Co. Ltd, Chengdu, Sichuan 610400, P R of China; 2. Tianjin Branch of CNOOC China Limited, Tianjin 300452, P R of China; 3. Nanchong Refinery, Sichuan Petrochemical Co., Ltd., PetroChina, Nanchong, Sichuan 637000, P R of China*)

Abstract: In order to obtain gemini imidazoline quaternary ammonium salt corrosion inhibitor with good inhibition performance, three gemini imidazoline inhibitors of quaternary ammonium salts, including metronidazole G1, asymmetric imidazoline G2 and bis-imidazoline G3, were synthesized by using epichlorohydrin, thiourea and three different amines. Chemical soaking for weight loss, electrochemical polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) were applied to compare the inhibition behaviors of three inhibitors on X52 steel in produced water of a certain natural gas well with 34330 mg/L salinity. The effect of inhibitor concentration on the inhibition efficiency was studied, and the mechanism of gemini quaternary ammonium salt corrosion inhibitor was analyzed. The results showed that inhibitor G1 and G2 were asymmetrical, while inhibitor G3 were symmetrical. Three inhibitors exhibited excellent inhibition performance. The corrosion rate of X52 steel decreased significantly and the corrosion inhibition efficiency increased with increasing concentration of three inhibitors at 76℃. Three inhibitors were arranged according to the corrosion ability in following order: G3>G2>G1. All the adsorption and inhibition of three inhibitors on the surface of sheet steel accorded the Langmuir adsorption isotherm. The adsorption mode obeyed mixed-type of synergized chemisorption and physisorption. The three gemini quaternary ammonium salt corrosion inhibitors were all mixed corrosion inhibitors with anodic inhibition as the main factor. The film forming effect on the surface of X52 steel had a great influence on the electric double layers. Due to the difference of molecular structure and symmetry of three corrosion inhibitors, the coverage of X52 steel surface during adsorption process was affected, resulting in the difference of film forming behavior and corrosion inhibition performance of three inhibitors.

Keywords: *produced water; corrosion; inhibitor; gemini quaternary ammonium salt; inhibition efficiency*