

二乙基二硫代氨基甲酸钠在原油模拟液中 对 316L 钢的缓蚀作用

任晓光¹, 杨 杰^{1,2*}

(1. 北京石油化工学院, 北京 102617; 2. 北京化工大学化工学院, 北京 100029)

摘要: 配制原油模拟液,研究了二乙基二硫代氨基甲酸钠(SDDTC)于模拟液中单独使用以及分别与硫酸锌,铬酸钠的复配对 316L 钢的缓蚀效果. 实验表明:在高酸高氯环境下,SDDTC 能够很好地抑制 316L 钢的腐蚀;而且 SDDTC 与硫酸锌、铬酸钠之复配缓蚀剂具有很好的协同增效作用. 这一相关研究具有重要的实际应用意义.

关键词: 二乙基二硫代氨基甲酸钠; 硫酸锌; 铬酸钠; 缓蚀; 协同效应

中图分类号: TG174.1

文献标识码: A

随着油田及天然气的不断开采,如何抑制开采物中的腐蚀性离子对设备管道的腐蚀,要求也越来越高^[1]. 在高酸高氯环境下,如何提高金属的抗腐蚀性成为研究的重点. 至今最有效的方法还是添加缓蚀剂. 二乙基二硫代氨基甲酸钠(SDDTC)是一种无毒、稳定、绿色的缓蚀剂,已被大量使用于各种作业. 然而单一的缓蚀剂已经不能满足当今厂矿设备的缓蚀要求,改进的办法是研究更好的复配缓蚀剂^[2-3].

1 实 验

由氯化钠($17.85 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)、碳酸氢钠($4.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)、硫酸钠($3.25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)配制原油模拟水溶液,用稀硫酸调节溶液的 pH 值为 4. 本文采用钢为 316L 不锈钢,抗腐蚀性比较强. 失重法实验不灵敏,因此改用电化学方法评价.

极化曲线:三电极体系,工作电极以 316L 钢制作,参比电极是饱和甘汞电极(SCE),辅助电极为铂电极. 使用 IM6ex 电化学工作站(Zahner, 德国)测试. 动电位扫描,电位区间-500 ~ 500 mV,扫描速率 $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$,用 Origin7.5 软件作数据处理.

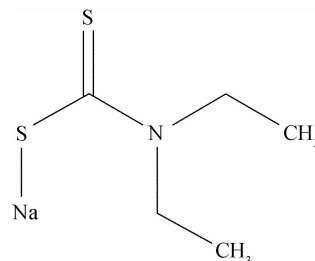
交流阻抗:频率范围 100 mHz ~ 100 kHz,干扰电压 5 mV,使用 Origin7.5 软件绘制阻抗谱图, ZView 软件作数据拟合^[4].

2 结果与讨论

2.1 单一 SDDTC 对 316L 钢的缓蚀性能

1) 极化曲线

图 1 给出常温下 316L 钢片在含不同浓度 SDDTC 溶液(原油模拟液 pH = 4)中浸泡 12 h 后测定的极化曲线. SDDTC^[5]结构式为:



由图 1 可看出,在高酸高氯环境下,SDDTC 对 316L 钢显示出很好的缓蚀性. 该分子含有 N、S 原子,因其孤对电子容易和金属形成牢固的共价键,这就使它具有成为金属缓蚀剂的潜力. 研究表明,分子中同时含有 N、S 原子的化合物比仅含 N 或 S 原子的化合物具有更好的缓蚀效果,也能够更加有效地抑制氯离子对钢铁的侵蚀. 表 1 示明,当 SDDTC 浓度为 $1.14 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,腐蚀电流最小,缓蚀效果最佳. 实验后,钢片表面生成灰褐色物质,这是 SDDTC 在钢表面产生的络合物.

2) 阻抗曲线

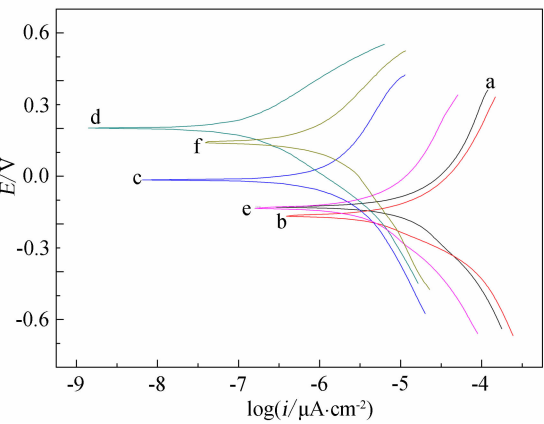


图 1 316L 钢在含有不同浓度 SDDTC 的原油模拟液 (pH=4,12 h) 中的极化曲线

Fig. 1 Polarization curves of the 316L steel in the crude simulation solution containing different concentrations of SDDTC

$C_{\text{SDDTC}}/\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$: a. 0; b. 0.38; c. 0.76; d. 1.14; e. 1.52; f. 1.9, scan rate: $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, pH=4, 12 h

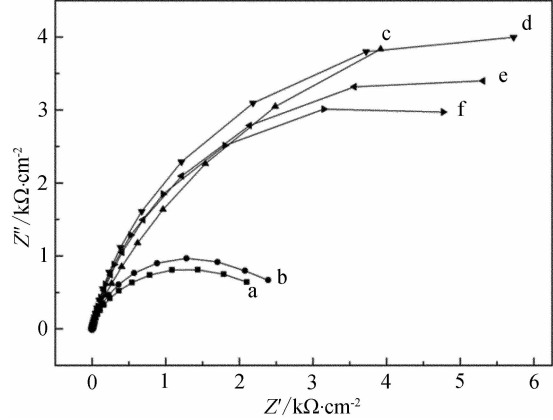


图 2 316L 钢在含有不同浓度 SDDTC 的原油模拟液 (pH=4,12 h) 中的阻抗曲线

Fig. 2 Impedance curves of the 316L steel in the crude simulation solution containing different concentrations of SDDTC

$C_{\text{SDDTC}}/\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$: a. 0; b. 0.38; c. 0.76; d. 1.14; e. 1.52; f. 1.9, scan rate: $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, pH=4, 12 h

表 1 316L 钢在含有不同浓度 SDDTC 的原油模拟液 (pH=4) 中的电化学反应参数

Tab. 1 Electrochemical reaction parameters of the 316L steel in the crude simulation solution containing different concentrations of SDDTC

$C_{\text{SDDTC}}/\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	$i_{\text{corr}}/\text{nA} \cdot \text{cm}^{-2}$	$E_{\text{corr}}/\text{mV}$
0	2730	-123.9
0.38	1250	-163.7
0.76	134	-15.49
1.14	30.8	208.6
1.52	369	-133.6
1.9	128	143.3

图 2 给出 316L 钢在含和不含 SDDTC 的原油模拟腐蚀溶液 (pH=4) 中浸泡 12 h 后的 Nyquist 图. 可以看出, SDDTC 的加入明显提高了 316L 钢电极的阻抗. 根据图 3 设计的等效电路, 使用 ZView 软件拟合实验数据, 得出该电极的极化电阻 R_p . 如表 2 所列, 极化电阻 R_p 随 SDDTC 的浓度增加而变化, 且当 SDDTC 浓度为 $0.76 \sim 1.14 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 阻值最大, 缓蚀效果也最好. 此测试结果与极化曲线测试的相符.

2.2 SDDTC 与硫酸锌复配对 316L 钢的缓蚀作用

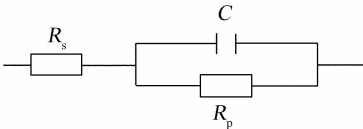


图 3 316L 钢在原油模拟腐蚀溶液中的阻抗等效电路图

Fig. 3 Equivalent circuit of impedance curve for the 316L steel in crude simulation solution

表 2 316L 钢在含有不同浓度 SDDTC 的原油模拟液 (pH=4) 中的极化电阻 R_p 值

Tab. 2 The R_p values of the 316L steel in the crude simulation solution (pH=4) containing different concentrations of SDDTC

$C_{\text{SDDTC}}/\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	$R_p/\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$
0	0.8663
0.38	1.261
0.76	3.926
1.14	3.728
1.52	1.224
1.9	2.017

1) 极化曲线

依照表 3, 于室温下复配硫酸锌-SDDTC. 图 4 为 316L 钢在含有不同硫酸锌-SDDTC 复配比缓蚀剂的原油模拟液中的极化曲线, 其相关电化学

表3 SDDTC-硫酸锌复配的成分组合
Tab.3 Composition combinations of the SDDTC compound with zinc sulfate

$C_{\text{SDDTC}}/\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	$C_{\text{ZnSO}_4}/\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$		
	0.15	0.2	0.25
0.76	①	②	③
1.14	④	⑤	⑥

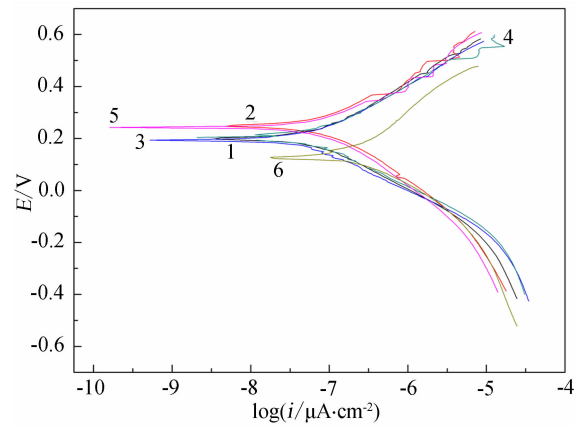


图4 316L 钢在含有不同配比的 SDDTC-硫酸锌复配缓蚀剂的原油模拟液中的极化曲线

Fig. 4 Polarization curves of the 316L steel in the crude simulation solution containing different combinations of the SDDTC compound with zinc sulfate
 $C_{\text{SDDTC}}/\text{g} \cdot \text{L}^{-1} + C_{\text{ZnSO}_4}/\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$: 1. 0.76 + 0.15; 2. 0.76 + 0.2; 3. 0.76 + 0.25; 4. 1.14 + 0.15; 5. 1.14 + 0.2; 6. 1.14 + 0.25

参数如表 4 所列. 可见, 4 号组合(1.14 g · L⁻¹ SD-DTC + 0.15 g · L⁻¹ 硫酸锌)的复配剂腐蚀电流最小, 性能最优. 该缓蚀作用机理是硫酸锌中的锌离子在金属表面形成沉淀膜, 而主缓蚀剂 SDDTC 形成络合物膜, 两者不冲突, 故可复配使用^[6].

2) 阻抗曲线

图 5 为 SDDTC-硫酸锌复配缓蚀剂的 Nyquist 图谱, 表 5 列出拟合的极化电阻 R_p . 对比表 5 与表 2, 可以看出复配的 R_p 比单独使用 SDDTC 的大很多, 表明复配的缓蚀性比单独使用 SDDTC 的缓蚀效果好. 从阻抗的图表可以看出, 复配的最优组合也是 4 号, 这与极化曲线测试得的结论一致. 表 4 示明腐蚀电位变化没有规律, 说明这种复配缓蚀剂为复合型缓蚀类型.

2.3 SDDTC-铬酸钠复配对 316L 钢的缓蚀性能

表 4 不同配比的 SDDTC-硫酸锌复配缓蚀剂在原油模拟液中的电化学反应参数

Tab. 4 Electrochemical reaction parameters of different combinations of SDDTC compound with zinc sulfate in the crude simulation solution

No.	$i_{\text{cor}}/\text{nA} \cdot \text{cm}^{-2}$	E_{cor}/mV
1	18.9	200.8
2	16.7	250.8
3	16.9	206.5
4	15.5	202.5
5	16.6	243.9
6	70.1	138.7

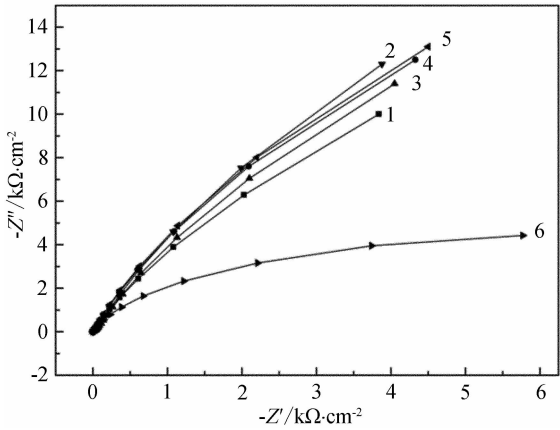


图 5 316L 钢在含有不同配比的 SDDTC-硫酸锌复配缓蚀剂在原油模拟溶液中的阻抗图谱

Fig. 5 Impedance curves of the 316L steel in the crude simulation solution containing different combinations of the SDDTC compound with zinc sulfate
 $C_{\text{SDDTC}}/\text{g} \cdot \text{L}^{-1} + C_{\text{ZnSO}_4}/\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$: 1. 0.76 + 0.15; 2. 0.76 + 0.2; 3. 0.76 + 0.25; 4. 1.14 + 0.15; 5. 1.14 + 0.2; 6. 1.14 + 0.25

表 5 不同配比的 SDDTC-硫酸锌复配缓蚀剂的 R_p 值
Tab.5 The R_p values for different combinations of SDDTC compound with zinc sulfate

No.	$R_p/\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$
1	7.384
2	9.478
3	7.974
4	13.693
5	13.010
6	4.935

1) 极化曲线

按照表 6 的成分组合,以 SDDTC 与铬酸钠于室温下复配. 图 6 给出 316L 钢电极在含有 SDDTC-铬酸钠复配缓蚀剂的原油模拟腐蚀液中浸泡 12 h 测定的极化曲线. 表 7 列出相关的电化学参数. 以上结果表明,SDDTC与铬酸钠的复配能够很好地抑制高酸高氯的腐蚀,最优浓度配比为 4 号组合. 铬酸钠^[7]是阳极抑制型缓蚀剂,能在钢表面形成 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 氧化膜,具有钝化作用,故又称为钝化剂,但使用过程如用量不足反而会加速腐蚀. 又因此种缓蚀剂污染环境,用量亦不宜过高,研究它与其它缓蚀剂之复配具有重要意义.

表 6 SDDTC-铬酸钠复配的浓度组合

Tab. 6 Composition combinations of the SDDTC compound with sodium chromate

$C_{\text{SDDTC}}/\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	$C_{\text{Na}_2\text{CrO}_4}/\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$		
	0.05	0.1	0.15
0.76	①	②	③
1.14	④	⑤	⑥

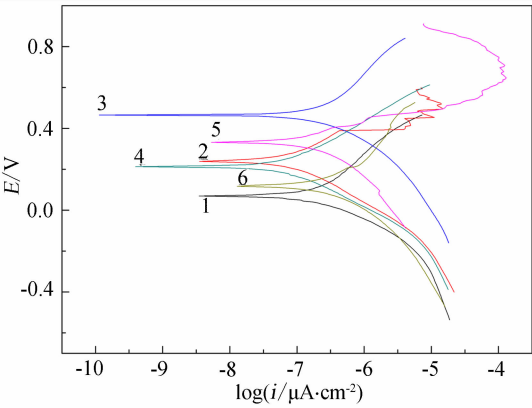


图 6 316L 钢在含有不同配比的 SDDTC-铬酸钠复配缓蚀剂原油模拟液中的极化曲线

Fig. 6 Polarization curves of the 316L steel in the crude simulation solution containing different combinations of SDDTC compound with sodium chromate $C_{\text{SDDTC}}/\text{g} \cdot \text{L}^{-1} + C_{\text{Na}_2\text{CrO}_4}/\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$: 1. 0.76 + 0.05; 2. 0.76 + 0.1; 3. 0.76 + 0.15; 4. 1.14 + 0.05; 5. 1.14 + 0.1; 6. 1.14 + 0.15

2) 阻抗曲线

图7给出按照表6浓度配比测定的SDDTC-铬酸钠复配缓蚀剂的Nyquist曲线,表8是根据图3电路拟合图7数据得到的极化电阻 R_p . 可见,复配

表 7 不同配比的 SDDTC-铬酸钠复配缓蚀剂在原油模拟液中的电化学反应参数

Tab. 7 Electrochemical reaction parameters of the diffeent combinations of SDDTC compound with sodium chromate in the crude simulation solution

No.	$i_{\text{corr}}/\text{nA} \cdot \text{cm}^{-2}$	$E_{\text{corr}}/\text{mV}$
1	25.9	75.0
2	17.6	242.4
3	18.0	464.9
4	15.8	217.3
5	18.5	334.6
6	36.5	118.4

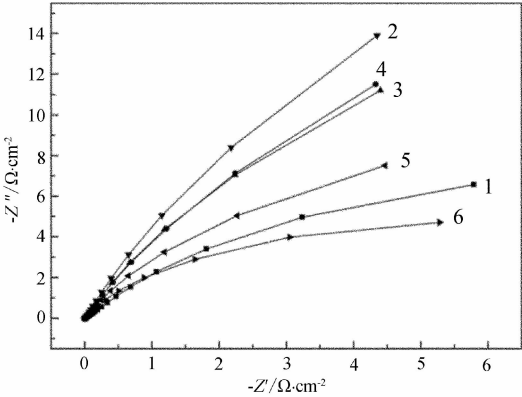


图 7 316L 钢在含有不同配比的 SDDTC-铬酸钠复配缓蚀剂的原油模拟液中的阻抗曲线

Fig. 7 Impedance curves of the 316L steel in the crude simulation solution containing different combinations of SDDTC compound with sodium chromate $C_{\text{SDDTC}}/\text{g} \cdot \text{L}^{-1} + C_{\text{Na}_2\text{CrO}_4}/\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$: 1. 0.76 + 0.05; 2. 0.76 + 0.1; 3. 0.76 + 0.15; 4. 1.14 + 0.05; 5. 1.14 + 0.1; 6. 1.14 + 0.15

表 8 不同浓度的 SDDTC-铬酸钠复配缓蚀剂在原油模拟液中的 R_p 值

Tab. 8 The R_p values with different combinations of SDDTC compound with sodium chromate

No.	$R_p/\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$
1	4.536
2	11.808
3	11.129
4	15.168
5	6.422
6	3.751

的阻值较单独使用 SDDTC 的阻值大,说明复配的缓蚀效果好,其中最优组合 4 号. 也就是 $1.14 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 SDDTC 与 $0.05 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的铬酸钠复配是最优的.

3 结 论

1) 以原油模拟腐蚀液作试验,室温下二乙基二硫代氨基甲酸钠能够很好地抑制 316L 钢在高氯和高酸环境中的腐蚀,并在样品表面生成络合物保护膜. 当缓蚀剂浓度为 $1.14 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,缓蚀效果最佳.

2) 以 SDDTC 分别与硫酸锌或铬酸钠组成的复配缓蚀剂效果更好,最优组合为: $1.14 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ SDDTC 加 $0.15 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸锌和 $1.14 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ SDDTC 加 $0.05 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 铬酸钠.

参考文献(References):

- [1] Cui G Z(崔国遵), Zhao S L(赵杉林), Li P(李萍), et al. Corrosion and protection of metal oil tank[J]. Applied Chemical Industry(应用化工), 2011, 40(11): 2005-2007.
- [2] Xu Y C(许奕春), Tang B(汤兵), Fu F L(付丰连), et al. Corrosion inhibition and antifog properties of an environmentally friendly polyaspartate Inhibitor on A3 carbon steel[J]. Acta Physico-Chimica Sinica(物理化

学学报), 2010, 26(5): 1225-1232.

- [3] Zhang J(张建), Li G W(李国威), Zhu Y R(朱彦荣), et al. Corrosion inhibition performance of polyepoxysuccinic acid and its complex[J]. Corrosion Science and Protection Technology(腐蚀科学与防护技术), 2010, 22(2): 128-130.
- [4] Liu S(柳松), Zhong Y(钟燕), Jiang R Y(蒋荣英), et al. Synergistic inhibition of zinc corrosion by benzotriazole in combination with sodium phosphate[J]. Journal of South China University of Technology(Natural Science Edition)(华南理工大学学报(自然科学版)), 2011, 39(1): 36-41.
- [5] Li X J(李晓静). Development in the research on DTC derivatives for oilfield application[J]. Chemical Intermediates(化工中间体), 2011, 4(4): 54-56.
- [6] Mu Z J(穆振军), Du M(杜敏). A study of compound inhibitors composed of ZnSO_4 , CaGI and APG for mild steel in natural seawater[J]. Journal of Ocean University of Qingdao(中国海洋大学学报(自然科学版)), 2004, 34(2): 238-224.
- [7] Zheng Y Y(郑逸云), Zhou B Q(周柏青), Li Q(李芹), Present status and development of corrosion inhibitors for water treatment[J]. Corrosion Science and Protection Technology(腐蚀科学与防护技术), 2004, 16(2): 101-104.

Corrosion Inhibition of 316L Steel Using Sodium Diethyl Dithiocarbamate in Simulated Crude Oil Solution

REN Xiao-guang¹, YANG Jie^{1,2*}

(1. Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China;

2. Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The corrosion inhibition behaviors of 316L steel using the sodium diethyl dithiocarbamate (SDDTC) compound in simulated crude oil solution were studied in the absence and presence of zinc sulfate or sodium chromate with different combinations. Experiment results showed that in the environments of high acidity and high concentrations of chloride ions the SDDTC compound could well inhibit the corrosion of 316L steel. The good synergic effects on the corrosion inhibition of 316L steel by additions of either zinc sulfate or sodium chromate into SDDTC compound were indicated in this study, which is of great significance and importance in practical applications.

Key words: sodium diethyl dithiocarbamate; zinc sulfate; sodium chromate; corrosion; synergy