

缓蚀剂 开发与应用

HUANSHIJI KAIFA YU YINGYONG

陈振宇 编著



化学工业出版社

缓蚀剂开发与应用

陈振宇 编著



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书是腐蚀防护领域介绍缓蚀剂制备方法、具体应用及评价手段的专著。

本书系统地介绍了缓蚀剂的作用原理、分类、合成方法、应用实例及评价手段，并对缓蚀剂的发展进行了展望。着重介绍了近年来新的高效缓蚀剂的合成与应用，以及缓蚀剂新的研究手段，同时在附录中列出了几种缓蚀剂的行业评价标准。

本书内容新颖，技术含量高，适用性强，可供广大从事腐蚀防护的技术人员阅读，也可作为高等院校相关专业师生的参考书。

图书在版编目 (CIP) 数据

缓蚀剂开发与应用/陈振宇编著. —北京: 化学工业出版社, 2012. 9
ISBN 978-7-122-14994-7

I. ①缓… II. ①陈… III. ①缓蚀剂-技术开发-研究 IV. ①TQ047.6

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2012) 第 172969 号

责任编辑: 何 丽

文字编辑: 汲永臻

责任校对: 吴 静

装帧设计: 关 飞

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装: 大厂聚鑫印刷有限责任公司

710mm×1000mm 1/16 印张 8½ 字数 143 千字 2012 年 11 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888(传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 36.00 元

版权所有 违者必究

前 言

腐蚀不仅造成巨大的经济损失，还会导致安全事故以及环境破坏。利用缓蚀剂抑制金属腐蚀，具有价廉、简便、高效等显著优势，使其在腐蚀防护中占据着重要的地位。缓蚀剂在石化、钢铁、电力等众多行业获得了越来越广泛的应用。

近年来，苛刻环境及特殊环境下的缓蚀剂研发备受关注，并取得了很大的进展。例如，随着油气田开采的深入，井下温度越来越高，研制出了配伍性好的系列高温酸化缓蚀剂；伴随着众多酸性油气井的开发，新的具备抗硫化氢、二氧化碳腐蚀的缓蚀剂陆续被开发出来；由于钢厂酸洗中使用的酸浓度以及温度相比之前有了很大的提高，因此需要抗高温、性能持久的酸洗缓蚀剂；由于汞对环境的破坏，电池系统中需要能满足要求的非汞缓蚀剂……同时缓蚀剂的性能评价也取得了一系列成果，一些评价手段可以在苛刻的环境下快速、准确地实时反馈缓蚀剂的作用效果；还有一些新的评价手段能有效地阐明缓蚀剂的作用机理，并为缓蚀剂的研制提供指导。这些都使得缓蚀剂较之以前有很大的不同。

本书在广泛查阅国内外文献、专利的基础上，通过大量调研国内众多油气田、钢厂等缓蚀剂现场的使用情况，结合作者的研究心得，重点介绍了目前工业系统中备受关注的缓蚀剂的制备方法以及应用实例，同时还介绍了缓蚀剂的新的评价方法，并对缓蚀剂的发展进行了展望。在附录中还列出了几种缓蚀剂的行业评价标准。

本书相关内容是国家自然科学基金项目（51101066）资助的阶段性研究成果，感谢国家自然科学基金委员会的资助。

由于作者水平有限，疏漏与不当之处在所难免，恳请相关行业专家和广大读者予以批评指正。

陈振宇

2012 年于华中科技大学

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 缓蚀剂的定义、特点及原理	1
1.2 缓蚀剂的分类	2
1.3 缓蚀剂的作用机理	4
1.4 缓蚀剂发展的新要求	9
参考文献	10
第 2 章 石化工业中的缓蚀剂	11
2.1 酸化缓蚀剂.....	11
2.2 污水缓蚀剂.....	17
2.3 天然气缓蚀剂.....	21
2.4 炼厂缓蚀剂.....	22
参考文献	25
第 3 章 酸洗工艺中的缓蚀剂	27
3.1 盐酸酸洗缓蚀剂.....	29
3.2 硝酸酸洗缓蚀剂.....	36
3.3 硫酸酸洗缓蚀剂.....	37
3.4 氢氟酸酸洗缓蚀剂.....	41
3.5 有机酸酸洗缓蚀剂.....	43
参考文献	44
第 4 章 自然环境中的缓蚀剂	46
4.1 海水缓蚀剂.....	46
4.2 大气缓蚀剂.....	53
4.3 土壤缓蚀剂.....	57
参考文献	58
第 5 章 其他环境下的缓蚀剂	61
5.1 涂层缓蚀剂.....	61
5.2 冷却系统缓蚀剂.....	65
5.3 混凝土系统缓蚀剂.....	67
5.4 电池系统缓蚀剂.....	68

参考文献	71
第 6 章 缓蚀剂的评价及机理	74
6.1 重量法	74
6.2 电化学方法	76
6.3 原子力显微镜	80
6.4 腐蚀产物分析法	81
6.5 光谱分析法	82
6.6 X 射线能谱法	82
6.7 拉曼光谱法	83
6.8 量子化学方法	85
6.9 其他方法	87
参考文献	91
第 7 章 缓蚀剂发展展望	94
7.1 开发绿色天然缓蚀剂	94
7.2 利用废弃物制备缓蚀剂	94
7.3 高效缓蚀剂的开发	95
7.4 多功能缓蚀剂的研发	95
7.5 苛刻环境下的缓蚀剂研发	96
7.6 缓蚀剂效果的快速评价	96
7.7 利用分子设计开发缓蚀剂	97
附录 缓蚀剂评价行业标准	99
附录 I 酸化用缓蚀剂性能试验方法及评价指标	99
附录 II 油田采出水用缓蚀剂性能评价方法	109
附录 III 化学清洗缓蚀剂应用性能评价指标及试验方法	118
附录 IV 油田水处理用缓蚀阻垢剂技术要求	126

1.1 缓蚀剂的定义、特点及原理

缓蚀剂系指在腐蚀介质中,加入少量即可降低金属腐蚀速率的物质^[1]。在酸性溶液、中性溶液、碱性溶液、有机溶剂以及大气、土壤等各种环境中均可利用缓蚀剂来抑制金属的腐蚀^[2]。在工业生产中越来越广泛地应用缓蚀剂来实现腐蚀控制^[3],通过在腐蚀介质中投加少量的缓蚀剂,可以有效地减缓或防止金属结构的腐蚀破坏,减少设备维修等环节,保障设备的正常运行,提高设备作业的安全系数,具有明显的经济价值与社会意义。同时相比其他的防腐方法,如涂层、阴极保护等,使用缓蚀剂更为简单,总体价格更为低廉,效果也非常显著^[4]。

最早利用缓蚀剂进行防腐的应用实例可以追溯到 2000 年前,在英国发掘的历史遗迹中,许多铁制品由于被皮革制品包裹而保存得相当完好,这些皮革都是用单宁鞣制成的,皮革中的单宁对铁有缓蚀作用,从而避免了铁器遭受腐蚀破坏。第一份缓蚀剂专利于 1860 年在英国发表,在这份英国专利中公布了一种用于铁制品在酸液中进行清洗的缓蚀剂,该酸洗缓蚀剂的主要成分为植物油与糖浆^[5]。而 1872 年被认为是有机缓蚀剂研究的起点,在该年度报告了从糖以及动植物胶中提取的有机物可以作为铁在酸性介质中的缓蚀剂^[6]。1900 年出现了以淀粉作为缓蚀剂的专利。而 1930 年,缓蚀剂的研究取得更进一步发展,科研人员通过人工合成手段制备出了性能优越的有机类缓蚀剂。在有机类缓蚀剂得以迅速发展的同时,多种无机物作为中性腐蚀介质中的高效缓蚀剂,也得到了很快的发展。

与其他腐蚀防护手段相比，缓蚀剂主要具备如下独特的优势^[7]。

① 缓蚀剂的投加、使用非常简单，不需要特殊的设施或设备。如外加电源阴极保护或阳极保护都需要提供较大功率、稳定的电源；牺牲阳极保护需要提供阳极材料，并且这种阳极材料需要定期更换，施工强度较大。

② 使用缓蚀剂非常经济。随着缓蚀剂应用的不断深入，目前缓蚀剂的合成、制备技术非常成熟，相比其他的防腐措施，缓蚀剂的成本一般更低。

③ 投加缓蚀剂对设备外观、材质、力学性能等都无任何改变。而喷漆、电镀、涂层、内衬等防腐方法都无法做到。

④ 缓蚀剂添加量一般较少，使用缓蚀剂进行腐蚀控制，一般不会改变介质的原有物理、化学性质。因此缓蚀剂技术也适用于石油天然气输送、储存和炼制，城市供水管道等环境下的防腐。

1.2 缓蚀剂的分类

由于缓蚀剂种类繁多，使用条件多样，缓蚀机理也不完全相同，因此对缓蚀剂进行分类常按照缓蚀剂的化学组成、在金属表面成膜情况以及缓蚀机理等不同方法进行分类，每种分类方法都有其自身的优缺点，目前广泛采用的是如下几种分类方法。

1.2.1 按缓蚀剂化学成分分类

按照缓蚀剂的化学组成，可以简单、明了地将缓蚀剂分为无机型与有机型两大类^[8]。对于无机缓蚀剂，有的是通过阴离子起缓蚀作用，而有的是通过阳离子起作用。无机缓蚀剂中起作用的阴离子有 CrO_4^{2-} ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$)、 MoO_4^{2-} 、 NO_3^- (NO_2^-)、 AlO_2^- 、 SCN^- 、 PO_4^{3-} 、 CO_3^{2-} 、 S^{2-} 、 Br^- 、 I^- 等；无机缓蚀剂中起作用的阳离子有 Cu^+ 、 Sb^{3+} 等。有机缓蚀剂种类更多，常见的有胺类（十二胺、苯胺等）或利用胺反应得到的缩合物（酮醛胺缩合物、醛胺缩合物等）、吡啶或喹啉与卤代物反应得到的季铵盐、各种醛（甲醛、肉桂醛等）、咪唑啉或咪唑啉酰胺、炔醇（丙炔醇、己炔醇、戊炔醇等）、有机磷酸或其盐类等。

1.2.2 按缓蚀剂对阴阳极抑制特点分类

在电解质溶液中，金属的腐蚀主要以电化学反应的方式进行。根据腐蚀电化学原理，发生电化学腐蚀的金属表面必然同时存在阴极还原过程与

阳极氧化过程，根据缓蚀剂对电极阴、阳极反应过程的抑制作用情况，可以将缓蚀剂分为以下几种^[9]。

(1) 阳极抑制型缓蚀剂

阳极抑制型缓蚀剂作用原理如图 1.1 (a) 所示，这类缓蚀剂通过使金属表面钝化、在表面成膜，阻碍电极表面的金属阳离子扩散到溶液中；或者在阳极区域发生特征吸附，减少阳极表面积。阳极抑制型缓蚀剂增大了阳极极化，使金属电极的自腐蚀电位向正方向移动，最终导致腐蚀电流密度降低。铬酸盐、钼酸盐、亚硝酸盐等这些具有强氧化性能的缓蚀剂都属于阳极抑制型缓蚀剂，但是阳极抑制型缓蚀剂并不都具有强氧化性，如硅酸盐就是一种阳极型缓蚀剂，它主要通过阳极区域形成沉积膜来抑制阳极过程。对于氧化型的阳极缓蚀剂有时也称之为危险性缓蚀剂，这类缓蚀剂添加量不足时会加速腐蚀。

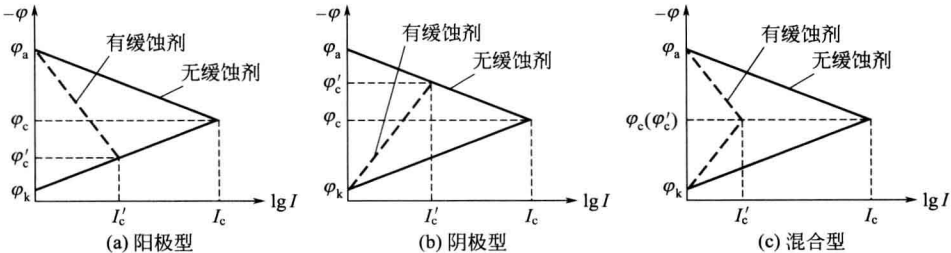


图 1.1 缓蚀剂抑制电极过程的三种不同类型

(2) 阴极抑制型缓蚀剂

阴极抑制型缓蚀剂作用机理如图 1.1 (b) 所示，阴极型缓蚀剂通常在阴极区域吸附或成膜，从而减少阴极表面积或抑制氢质子、氧等氧化性物质进入阴极区发生还原反应，最终增大阴极反应极化，导致金属电极的自腐蚀电位负移。 Zn^{2+} 、 Ca^{2+} 的磷酸盐或碳酸盐就是典型的阴极抑制型缓蚀剂。

(3) 混合型缓蚀剂

混合型缓蚀剂多为有机物，这种有机物具有一定的表面活性，它们既可以吸附在电化学反应的阳极区域，又可以吸附在阴极区域，因而可以同时抑制电极反应的阴极过程与阳极过程。由于混合型缓蚀剂同时增加了阴极和阳极的极化，所以并不会明显改变金属的自腐蚀电位，但是却导致腐蚀电流密度显著减小，如图 1.1 (c) 所示。

1.2.3 按缓蚀剂在金属表面成膜类型分类

缓蚀剂均能在金属表面形成一层保护膜，该保护膜可以有效地将金属

基体与腐蚀介质隔离，从而抑制腐蚀的进行。根据缓蚀剂在金属表面所形成的保护膜的特性，可以将缓蚀剂分为氧化膜类缓蚀剂、沉淀膜类缓蚀剂及吸附类缓蚀剂^[8]。

(1) 氧化膜类缓蚀剂

氧化膜类缓蚀剂一般都是强氧化性的物质，该类缓蚀剂通过其自身的强氧化作用或者在介质中溶解氧的协同作用下，使得金属表面形成钝化膜，这种钝化膜尽管厚度仅数纳米，却非常致密，可以有效地将腐蚀介质与金属表面隔开。由于这种钝化膜在酸液中容易溶解，所以氧化膜类缓蚀剂大多在中性或碱性环境中使用。

(2) 沉淀膜类缓蚀剂

沉淀膜类缓蚀剂加入到腐蚀介质中后，会与腐蚀介质中的一些物质发生反应，形成溶解度较低的化合物。这些形成的化合物容易在金属表面沉积，形成沉积膜，相比钝化膜，沉积膜更厚，但是不如钝化膜致密，附着力也较差，特别是在有些情况下，沉淀膜与金属的接触部位容易发生垢下腐蚀。

(3) 吸附类缓蚀剂

吸附类缓蚀剂大多为含 N、O、S、P 等元素的有机物，这些有机物通过物理作用或化学作用吸附在金属表面，形成完整的吸附膜，减少了腐蚀介质与金属基体的接触，从而降低了腐蚀速率。吸附类缓蚀剂的成膜一般不是太厚，但都较完整，存在化学作用时吸附作用力很强。

1.3 缓蚀剂的作用机理

在电解质溶液中，金属的腐蚀过程服从电化学过程，因此腐蚀的发生存在着阴极反应与阳极反应。阴极反应对应的是去极化剂接受电子的过程，最常见的两种去极化剂为氢质子与氧气，而阳极反应对应的是金属的溶解过程。从腐蚀电化学原理分析，缓蚀剂加入后使得腐蚀反应的阳极过程或者阴极过程受到抑制，有些缓蚀剂可以同时抑制腐蚀反应的阴极与阳极过程^[9]。

大多数无机型缓蚀剂主要在中性或偏碱性的介质环境中使用，它们通常对电极的阳极过程有显著的抑制作用，通过使金属表面钝化或者在金属表面形成沉积膜进而起到缓蚀作用。随着缓蚀剂应用的发展，无机缓蚀剂的使用并未局限在中性或碱性介质中，如在酸性介质中添加碘化物、亚铜、亚锡盐后，能显著增强有机缓蚀剂的作用效果。有机缓蚀剂在酸性介

质中的使用非常广泛，它们通过物理或化学作用力吸附在金属表面，通过改变双电层结构，提高腐蚀反应活化能以及将腐蚀介质与金属基体隔离，进而抑制腐蚀速率，有机缓蚀剂在中性介质中也取得了成功的应用，如有机磷酸盐、苯甲酸盐、咪唑啉在工业水和油田污水处理的应用。

1.3.1 无机缓蚀剂作用机理

根据腐蚀电化学原理，通过考察无机缓蚀剂对电极阴阳极的抑制效果，无机缓蚀剂的作用机理可以归纳为阴极型、阳极型、混合型。

(1) 阳极抑制机理

图 1.2 为阳极抑制型钝化剂作用原理，当介质中存在阳极抑制型缓蚀剂时，极化曲线阳极部分从活化区转为钝化区，使得腐蚀电流密度显著降低，而极化曲线的阴极部分并没有显著的改变。

(2) 阴极型缓蚀剂

图 1.1 (a) 所示的极化曲线阐明了阴极型缓蚀剂的作用机理，从图中可以发现，介质中有阴极型缓蚀剂存在时，极化曲线的阴极部分塔菲尔 (Tafel) 斜率明显增加，而阳极部分塔菲尔斜率却没有改变，这说明阴极型缓蚀剂主要增加了电极的阴极极化过程，这使得金属的开路电位以及腐蚀电流密度均下降。阴极型缓蚀剂可以通过在金属表面的阴极区成膜来增加阴极极化过程，也可以通过提高阴极反应的过电位从而抑制阴极反应，而在中性介质中，阴极过程主要为氧去极化过程，因此也可以通过吸收体系中的氧来增加阴极反应的极化，根据阴极型缓蚀剂的不同作用原理，其可以进一步细分为以下几种。

① 成膜类阴极型缓蚀剂。这类阴极缓蚀剂通过与介质中的物质反应或者自身吸附，在金属的阴极区间成膜，形成的膜能有效地抑制阴极去极化剂如 O_2 、 H^+ 等向界面扩散，使得阴极去极化作用受到有效抑制，进而减缓了腐蚀速率。

② 提高阴极反应过电位缓蚀剂。腐蚀反应的阴极过程大多为氢质子或氧的还原反应，这些阴极反应发生的电位均高于其理论的平衡电位，即存在过电位。特别是在酸性介质中，氢质子的还原反应在不同金属上存在显著的差异，而当介质中存在铋、汞、镉等重金属离子时，将会显著提高氢质子的还原过电位，从而使阴极过程受到抑制，降低腐蚀反应速率。

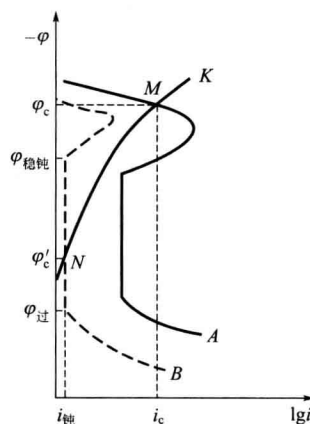


图 1.2 阳极抑制型缓蚀剂作用曲线

③ 耗氧型阴极缓蚀剂。在中性介质中，腐蚀反应的阴极过程多为氧去极化过程，因此在介质中加入可以与氧发生反应的物质，则可降低介质中的氧含量，使阴极反应受到抑制，进而抑制腐蚀速率。

(3) 混合型缓蚀剂

混合型缓蚀剂作用示意图见图 1.1 (c)，该类型缓蚀剂对腐蚀的阴阳极反应均有明显的抑制作用，由于加入混合型缓蚀剂后，电极的阴阳极塔菲尔斜率同时增加，因此自腐蚀电位没有显著改变，但是腐蚀电流密度显著降低，使得金属腐蚀速率受到抑制。

1.3.2 有机缓蚀剂的作用机理

有机缓蚀剂分子中通常同时具有极性基团与非极性基团，极性基团中存在氮、氧、磷、硫等元素，这些元素均含有孤对电子，而且电负性大，有机缓蚀剂通过极性基团牢固地吸附在金属表面上，而非极性基团排列在介质中，这样一方面有效地隔离了金属与腐蚀介质的接触，阻碍了腐蚀反应产物的扩散，同时还改变了双电层结构，提高了腐蚀反应的活化能，最终抑制了腐蚀反应的进行。有机缓蚀剂的缓蚀性能有赖于其极性基团在金属表面的吸附强度，而极性基团的吸附可以是物理吸附也可以是化学吸附，或者两种吸附共同存在。

(1) 有机缓蚀剂极性基团的物理吸附

关于有机缓蚀剂的物理吸附行为，Mann^[10,11]最早做了深入的研究，他指出在酸性溶液中，吡啶 (C_5H_5N)、烷基胺 (RNH_2)、硫醇 (RSH) 及三烷基磷等的中心原子 (N、S、P 等) 含有孤对电子，这些中心原子与酸性溶液中的氢质子结合，最终形成阳离子：



形成的阳离子与金属之间存在的范德华力使缓蚀剂吸附在金属表面，这就是物理吸附。物理吸附速率很快，是可逆过程，容易脱附，吸附过程产生的热小，受温度影响小，而且金属和缓蚀剂间没有特定组合。

物理吸附会受到金属表面过剩电荷的显著影响，如上所述，大多有机缓蚀剂在酸性介质中都以阳离子形式存在，如果金属表面带有过剩负电荷，那么金属表面与缓蚀剂之间就会存在强烈的静电引力作用，使得缓蚀剂更容易吸附在金属表面，而且吸附作用力也更强；相反，金属表面如果存在过剩的正电荷，则会在一定程度上抑制缓蚀剂向金属表面的吸附。金属表面究竟携带何种过剩电荷，可以通过零电荷电位（即金属表面没有电荷存在时的电位）测量进行考察，零电荷电位可以通过微分电容曲线测试进行确定，即为金属电极双电层电容最小时的电位。当金属开路电位大于

零电荷电位时，金属表面带有过剩的正电荷，相反，金属表面则带有过剩的负电荷。在缓蚀剂的的实际应用中可以通过改变金属表面携带的过剩电荷量来促进缓蚀剂的物理吸附。如在酸性介质中，添加少量碘化物后，有机胺的缓蚀性能将显著提高，这主要是碘化物吸附在金属表面后，使得金属表面带有更多的过剩负电荷，促进了有机胺类缓蚀剂在金属表面的吸附；同样有机胺类缓蚀剂之所以在盐酸介质中有着卓越的缓蚀性能，也部分归因于氯离子使得金属表面带有更多的过剩电荷。

(2) 有机缓蚀剂极性基团的化学吸附——供电子型缓蚀剂

相比物理吸附来说，化学吸附作用力更强，吸附更稳定，因此大多数有机缓蚀剂与金属表面的作用力主要是通过化学吸附实现的，而化学吸附实质就是缓蚀剂分子或离子与金属表面原子之间形成了配位键。与物理吸附不同，化学吸附与金属原子类别、缓蚀剂中心原子附近基团的推电子能力等均有密切关系。以铁原子为例，铁原子的核外电子排布为： $\{\text{Ar}\} 3d^6 4s^2$ ，可以发现铁原子中有空的 d 轨道存在，而缓蚀剂的中心原子如氮、氧、硫、磷等存在孤对电子，缓蚀剂中心原子的孤对电子会与铁原子的 d 轨道形成配位键，通过配位键这种化学键的强作用力，使得缓蚀剂分子或离子牢固地吸附在金属表面。通过配位键使得缓蚀剂在金属表面发生的吸附，我们称之为化学吸附。其作用过程如图 1.3 所示。

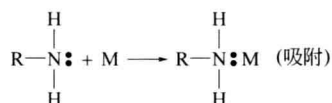


图 1.3 化学吸附过程

20 世纪 50 年代 Hackerman^[12] 首次提出了缓蚀剂的化学吸附，他指出由于 N 原子的孤对电子在金属表面供电子能力存在差异，使得缓蚀剂在金属表面可能存在不同的吸附，即物理吸附和化学吸附，相比物理吸附，化学吸附作用力更强、吸附更缓慢、受温度影响显著。经过后来的深入研究发现，在很多情况下缓蚀剂的吸附是物理吸附与化学吸附共同起作用的结果。如在酸液中，碳钢表面带有过剩负电荷，而有机胺类缓蚀剂在酸液中是以阳离子形态存在的，首先通过物理吸附使得有机胺阳离子靠近金属表面发生吸附，然后氮原子上的孤对电子与金属的 d 轨道形成配位键，通过配位键使得缓蚀剂分子牢固地吸附在金属表面。

供电子型有机缓蚀剂的化学吸附作用力的大小取决于缓蚀剂分子中含孤对电子的原子上的电子密度，电子密度越高则越容易发生吸附，吸附更为牢固。因此当有机氮类化合物的氨基附近有推电子基团（如甲基），则

会使得氮原子上的电子密度增加，更有利于氮原子与金属形成配位键；相反，当氨基附近有吸电子基团（如硝基），则会使得成键能力下降。

(3) 极性基团的化学吸附——供质子型缓蚀剂

藤井晴—^[13]通过实验发现了缓蚀剂化学吸附的另外一种方式，即供质子型或质子给予型。这种缓蚀剂通过向金属表面给予质子，从而使得缓蚀剂分子吸附在金属表面上。例如在酸性介质中，十六硫醇的缓蚀性能要显著优于十六硫醚，如图 1.4 所示。

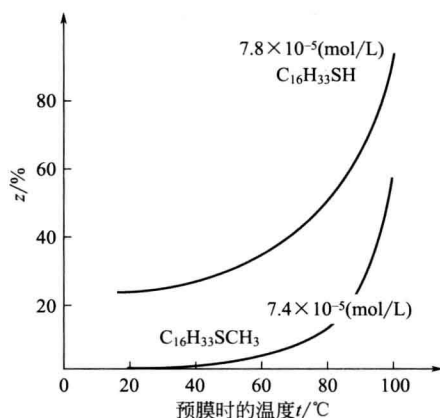


图 1.4 硫醇和硫醚缓蚀性能的比较

硫醚分子中存在推电子基团（甲基），使得硫醚分子中的硫原子电子密度高于硫醇分子中硫原子的密度，根据供电子型吸附机理，硫醚的缓蚀性能应该优于硫醇的缓蚀性能。而硫醇具有更好的缓蚀效果这一实验结果表明硫醇并不是通过供电子效应吸附在金属表面。事实上硫醇是通过向金属表面提供质子而吸附在金属表面，由于硫原子电负性很高，使得与它相连的氢原子如同带正电荷的质子一样，吸附在金属的阴极区。

(4) π 键吸附

π 键中的双键或三键可以与金属原子的 d 空轨道结合，形成配位键，从而使缓蚀剂分子吸附在金属表面。如图 1.5 所示。

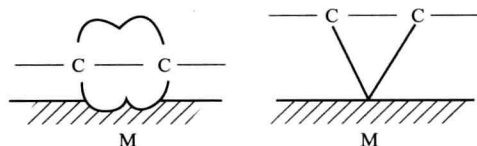


图 1.5 π 键吸附

含有 π 键的化合物一般都具有较好的缓蚀效果，表 1.1 列出了一些含双键化合物的缓蚀情况。

表 1.1 钢在添加双键化合物的 HCl 液中的缓蚀率

缓蚀剂	丙胺	丙烯胺	丙酸	丙烯	乙酰胺	丙烯酸酯
缓蚀率/%	18.9	33.6	23.6	46.9	21.0	72.3

注：1. 试验温度 85℃；2. HCl 液为 3mol/L。

从表 1.1 中可以得知，分子中引入双键后，由于 π 键的吸附作用，使得缓蚀性能显著提高。含有 π 键缓蚀剂的取代基对其缓蚀性能有着显著的影响，特别是当有极性基团靠近 π 键时，由于共轭作用而形成大 π 键，增强了缓蚀剂的吸附作用力，进而提高缓蚀性能。



与双键相似，含有三键的化合物具有很好的缓蚀剂效果，如表 1.2 所示。从表中可以看出，在酸性介质中，炔醇对金属的缓蚀效果特别显著，这是由于炔醇可以发生 π 键吸附，特别是将羟基（—OH）引入到这类化合物中后，缓蚀性能更高。即炔醇类缓蚀剂除了以 π 电子吸附在金属表面外，同时与三键相邻的氢原子非常活泼，可以向金属表面阴极区提供质子，从而产生吸附。

表 1.2 钢在添加三键化合物的 HCl 液中的缓蚀率

缓蚀剂	空白	乙炔	庚炔	辛炔	癸炔	丙炔醇	己炔醇
腐蚀速率/[$\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$]	790.4	56.0	47.2	51.1	96.5	6.09	0.42
缓蚀率/%	—	92.9	94.0	93.5	87.8	99.2	99.9

注：1. 试验温度为 85℃；2. HCl 液为 15%。

1.4 缓蚀剂发展的新要求

随着缓蚀剂应用的不断深入，对缓蚀剂的要求也不断提高，这些新要求主要体现在以下几个方面。

(1) 开发绿色天然缓蚀剂

目前所使用的缓蚀剂以无机缓蚀剂和人工合成的有机缓蚀剂较多，它们中部分存在缓蚀性能差、添加量多、毒性大和成本高等问题。随着环保意识的增强和环境保护法的严格限制，人们希望开发出高效、低毒、剂量小及成本低新型缓蚀剂来取代那些缓蚀剂。而绿色天然缓蚀剂将是一种很好的选择。

(2) 利用废弃物制备缓蚀剂

将废弃物改性为缓蚀剂，不仅可以降低缓蚀剂的成本，同时可以变废

为宝，解决废弃物的处理难题。

(3) 高效缓蚀剂的开发

提高缓蚀剂的缓蚀性能、减少缓蚀剂的添加量，不仅有助于降低缓蚀剂的使用成本，而且可以减少缓蚀剂对系统介质的影响。

(4) 多功能缓蚀剂的研发

在大多腐蚀性介质中，除了需要缓蚀剂抑制介质对金属的腐蚀，有时还需要其具备其他功能，如阻垢、絮凝、杀菌等。开发多功能缓蚀剂，使之具备一剂多效的特点，这将会极大地提高缓蚀剂的适用性。

(5) 苛刻环境下的缓蚀剂研发

目前在一些极端苛刻环境下，还没有成熟的缓蚀剂能够有效地抑制介质对金属的腐蚀，因而有必要研发出能够在这些苛刻环境下发挥功效的缓蚀剂。

(6) 缓蚀剂效果的快速评价

开发缓蚀剂效果的简便、快速评价方法，将有利于及时了解缓蚀剂对金属腐蚀的抑制情况，便于及时追加缓蚀剂的投加。

(7) 利用分子设计开发缓蚀剂

基于量子化学计算等理论工具，通过分子设计，利用化学合成手段得到高性能的缓蚀剂分子，这不仅可以节省大量的时间与资源，同时对缓蚀剂理论有促进作用。

参 考 文 献

- [1] 杨文治，黄魁元等. 缓蚀剂. 北京：化学工业出版社，1989：166-170.
- [2] 郭稚孤. 缓蚀剂及其应用. 武汉：华中工学院出版社，1987：77-78.
- [3] 郑家荣. 缓蚀剂的研究现状及其应用. 腐蚀与防护，1998，18（5）：36-39.
- [4] 何新快，陈白珍，张钦发. 缓蚀剂的研究现状与展望. 材料保护，2003，36（8）：1-3.
- [5] 白丽莉. 高温酸化缓蚀剂的合成及性能研究. 北京：北京化工大学，2009.
- [6] 黄魁元. 锌在酸性介质中的腐蚀及缓蚀剂. 化工防腐与防护，1996，（3）：24-30.
- [7] 张天胜. 缓蚀剂. 北京：化学工业出版社，2002：147-152.
- [8] 间宫富士雄. 缓蚀剂及其应用技术. 北京：国防工业出版社，1984：3-9.
- [9] 曹楚南. 腐蚀电化学. 北京：化学工业出版社，1994：127-133.
- [10] Mann C A, Lauer B E, Hultion C T. Organic inhibitors of corrosion-aromatic amines. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1936, 28（2）：148-158.
- [11] Mann C A, Lauer B E, Hultion C T. Organic inhibitors of corrosion-aliphatic amines. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1936, 28（2）：159-164.
- [12] Hackerman N, Makiders A C. Action of polar organic inhibitors in acid dissolution of metal. Industrial & Engineering Chemistry, 1954, 93（5）：523-527.
- [13] 藤井晴一. 金属の腐食. 防食技术，1971，20（2）：273-279.

第2章

石化工业中的缓蚀剂

2.1 酸化缓蚀剂

酸化是油气井增产、注水井增注的有效技术措施之一。然而，在生产实践中，由于酸液对金属的严重腐蚀，直至 20 世纪 30 年代酸化缓蚀剂问世之后，酸化增产技术才得以应用和发展^[1]。其原理是通过酸液对岩石胶结物或地层孔隙、裂缝内堵塞物等的溶解和溶蚀作用，恢复和提高地层孔隙和裂缝的渗透率。在酸化施工过程中，通过向酸液中添加缓蚀剂而抑制酸液对井下管柱和设备的腐蚀。

酸化工艺包括酸洗、基质酸化和压裂酸化。酸化缓蚀剂是酸化施工过程中最重要的添加剂之一，油气井增产措施使用的所有工业用酸都需加入缓蚀剂，以降低井筒管柱的酸蚀速率。随着钻井工艺的发展和采油技术的进步，大量深井、超深井和极深井的投入开发，对酸化用缓蚀剂的性能提出了更高的要求。目前酸化缓蚀剂的主流产品是：以酮醛胺缩合物为主剂的复配体系和以吡啶、喹啉复合季铵盐为主剂的复配体系。

20 世纪 60~70 年代，中国油井较浅（一般在 1000~2000m），井下温度不高（油井温度不超过 80℃），酸化用的盐酸质量分数不超过 15%，一般为 10% HCl 溶液。该阶段主要使用甲醛、六亚甲基四胺及亚砷酸（砷霜）等化合物作为酸化缓蚀剂。后来经过实验，证实将两种以上缓蚀剂复配制成复合缓蚀剂往往具有更好的效果，如六亚甲基四胺与碘化钾、六亚甲基四胺与 OP（烷基酚聚氧乙烯醚）、丁炔二醇与碘化钾、丁炔二醇与 OP、丁炔二醇与碘化钾与 OP 等。由于该时期油井温度较低及酸的