

高效原油管道缓蚀剂—植酸*

鲍群¹, 王强¹, 罗根祥¹, 时维振¹, 潘继萍²

(1. 辽宁石油化工大学石油化工学院, 辽宁 抚顺 113001; 2. 大连理工大学化工学院, 辽宁 大连 116012)

摘 要: 采用失重法研究了植酸(IP₆)对 16 锰钢的缓蚀性能。实验表明, 50 时在原油与 4.5 % NaCl 溶液的混合介质中, 植酸有较强的缓蚀作用, 与十二烷基苯磺酸钠(DBSAS)、聚乙二醇辛基苯基醚(OP)以及十八胺复配后, 缓蚀效果更佳。通过研究表明, 植酸是一种螯合型缓蚀剂, 特别是与表面活性剂复配后, 对 16 锰钢有良好的缓蚀协同效应, 符合无毒植物型缓蚀剂的发展趋势。

关键词: 植酸; 缓蚀剂; 缓蚀协同作用; 输油管道; 表面活性剂

中图分类号: TE 988.2 文献标识码: A 文章编号: 1671-0460(2007)06-0581-04

输油管道的内壁腐蚀主要是由原油的沉积水造成的, 我国原油综合含水率日益升高, 高达 80 % ~ 90 %^[1], 水质特性日趋复杂, 甚至有时伴有高浓度 CO₂、H₂S 的产生, 致使管道的腐蚀问题加剧。因此, 添加高效的缓蚀剂可有效地减轻腐蚀减少损失。目前, 缓蚀剂技术正向着低毒环保的植物型方向发展。笔者研究了把植酸作为缓蚀剂在原油介质中对 16 锰钢的缓蚀性能, 并且把它与一些表面活性剂(如 DBSAS, OP, 十八胺)进行复配, 考察其缓蚀性能。结果表明: 植酸作为输油管线缓蚀剂效果较好, 且复配后效果更加优异, 缓蚀率可达到 96 % 以上。

1 实验部分

1.1 实验原料

原料有植酸(IP₆)、十二烷基苯磺酸钠(DBSAS)、聚乙二醇辛基苯基醚(OP)、十八胺、氯化钠、原油(富含沉积水)、16 锰钢试片等。

试验所用挂片为 16 锰钢试片, 其组成如表 1。

表 1 16 锰钢组成

Table 1 Component of 16 manganese steel %

钢号	碳	硫	磷	硅	铬	锰
16 锰钢	0.12	0.02	0.03	0.43	0.12	1.20 ~ 1.60

16 锰钢材是一种塑性、韧性良好, 不大于 1.1 % 的塑性预加应变量的材料^[2], 其抗冲击、抗疲劳和断裂韧性性能与原材料相比变化不大。因此, 可用于埋藏式输油管线的设计。

试验介质: 4.5 % NaCl 溶液, 用 NaCl 和蒸馏水配制而成, 原油由抚顺石油二厂储油库提供。

1.2 实验方法

实验采用静态挂片失重法对缓蚀剂进行性能评价。实验过程如下: 将 16 锰钢片悬在盛有原油和 4.5 % NaCl 溶液的玻璃烧杯中, 烧杯置于恒温加热套中, 转子匀速搅动, 放置 12 h, 取出后, 去除腐蚀产物后水洗, 丙酮脱脂并干燥后, 电子天平称重。重复多组空白及加缓蚀剂的平行实验, 并按下式计算腐蚀速率和缓蚀率。腐蚀速率由试样失重计, 每次 3 个样, 取其平均值, 平均腐蚀速率

* 收稿日期: 2007-06-25 修订日期: 2007-07-09

作者简介: 鲍群(1981 -), 男, 2004 年毕业于聊城大学化学化工学院化学工程与工艺专业, 辽宁石油化工大学石油化工学院化学工艺专业在读硕士研究生, 现从事于长距离输油管道内壁防腐的研究。Tel: 0413 - 8739934, E-mail: bq811217@yahoo.com.cn。

的计算式为:

$$V = m / A \cdot t$$

式中: V ——腐蚀速率, $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$;

m ——挂片失重, g ;

t ——腐蚀时间, h ;

A ——挂片表面积, m^2 。

缓蚀率计算公式:

$$\text{缓蚀率} = (V_1 - V_2) / V \times 100\%$$

式中: V_1 ——不加缓蚀剂时的腐蚀速率, $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$;

V_2 ——加缓蚀剂时的腐蚀速率, $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ 。

考虑到实际输油管线的温度, 实验中温度保持在 (50 ± 1) 。

2 实验结果及讨论

2.1 缓蚀剂用量的选定

在实验温度下, 原油和 4.5% NaCl 溶液中添

加不同浓度的植酸, 反应时间均为 12 h, 测得实验结果如表 2。

表 2 不同植酸用量时的缓蚀率

植酸用量 $\times 10^{-6}$	50	60	80	90	100	110	140	180
缓蚀率, %	13.6	21.8	44.3	63.1	85.8	63.2	60.1	43.7

由表 2 可见缓蚀效果随缓蚀剂加入量的增加而逐渐变好, 但当缓蚀剂的加入量超过某一临界值时, 其缓蚀效率变化不大, 甚至有下降趋势。当缓蚀剂用量为 100×10^{-6} 时, 其缓蚀效果最好, 达到 85.8%。

2.2 协同复配效应

将 DBSAS, OP, 十八胺与植酸进行复配, 并与植酸缓蚀效果进行对比, 实验结果列于表 3。

表 3 平均腐蚀速率及缓蚀率

Table 3 The average corrosion rate and inhibition efficiency

缓蚀剂	编号	试样面积/ (10^{-4}m^2)	试片失重/g	平均腐蚀速率/ $(\text{g} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{h}^{-1})$	缓蚀率, %
空白	A	19.66	0.010 26	0.435	
	B	16.94	0.008 84		
	C	19.83	0.010 35		
$\text{IP}_6 (100 \times 10^{-6})$	A	21.45	0.001 49	0.058	85.8
	B	20.87	0.001 45		
	C	21.92	0.001 53		
IP_6 十八胺 (1 1)	A	20.63	0.000 49	0.018 7	91.8
	B	21.57	0.000 52		
	C	20.84	0.000 50		
IP_6 DBSAS OP (4 1 1)	A	22.43	0.000 44	0.016 4	96.2
	B	21.67	0.000 43		
	C	20.58	0.000 42		

由表 3 得: 当植酸用量为 100×10^{-6} 时, 其缓蚀效果最好为 85.8%, 将植酸与十八胺以 1:1 (质量分数) 混合时缓蚀率达到了 91.8%, 而把植酸与 DBSAS 及 OP 进行复配使用, 当三者比例为 4:1:1 (质量分数) 时, 其缓蚀效果最好为 96.2%。但是由于十八胺的价格高, 成本较高, 而将植酸与 DBSAS 及 OP 以比例为 4:1:1 (质量分数) 混合使用时的成本较低, 且缓蚀率高, 所以该方案为最佳。

3 结果与讨论

3.1 植酸单独使用对 16 锰钢的缓蚀作用

植酸 (IP_6), 化学名称为肌醇六磷酸酯, 即环

己六醇六磷酸酯, 是一种淡黄色或淡褐色的浆状液体, 呈强酸性, 易溶于水、乙醇、丙酮, 但几乎不溶于无水乙醚、苯、己烷、氯仿。植酸的缓蚀原理是由于分子中具有能同金属配合的 24 个氧原子、12 个羟基和 6 个磷酸基, 6 个磷酸基对金属具有很好的螯合能力, 所以它是一种少见的金属多齿螯合剂。其结构式如图 1。

当它与金属络合时, 易形成多个螯合环, 所形成的络合物稳定性极强, 即使在强酸性环境中, 也能形成稳定的络合物。植酸在金属表面同金属络合时, 易在金属表面形成一层致密的单分子保护膜, 能有效地阻止 O_2 等进入金属表面, 从而抑制了金属腐蚀。而且在介质中, 通过螯合物离解反

应缓慢释放有效的缓蚀成分^[3]。

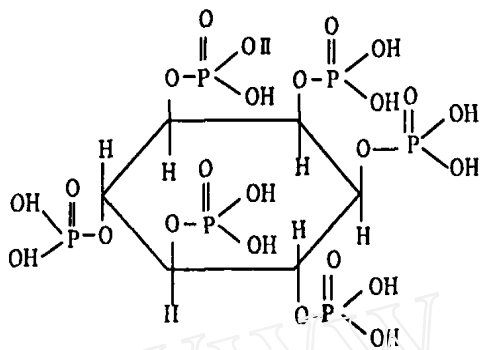


图1 植酸结构式

Fig. 1 The structure of phytic acid

3.2 DBSAS、OP 及十八胺单独使用对 16 锰钢的缓蚀作用

十二烷基苯磺酸钠 (DBSAS), 属阴离子型表面活性剂, 易溶于水, 生物降解性好, 无毒无污染, 具有优良的去污、渗透、起泡、乳化、分散、可溶性。它同时具有润湿、杀菌、匀染等复合作用, 可与多种表面活性剂助剂进行复配, 协同效应均优良。DBSAS 之所以能够起到缓蚀作用, 原因可能是: DBSAS 在介质中电离出带负电荷的烷基酸根离子, 它们易与带正电的钢表面发生静电吸附, 且采取亲水基朝钢面, 疏水基朝介质面的直立吸附方式。但是单独使用时, 其缓蚀效果并不高。这是由于它对钢表面发生的孔蚀和缝隙腐蚀起不到太大的缓解作用。OP 为聚氧乙烯醚类非离子表面活性剂, 极性基为聚氧乙烯键, 故有一定的亲水性, 且亲水极性基团带有部分负电荷。在高含沉积水的原油介质中, 钢铁表面带有正电荷^[5-6], 故 OP 的亲水基一端靠静电引力很容易吸附到钢铁表面, 而疏水基一端则伸向介质溶液中, 有效阻隔了介质和钢表面的直接接触, 从而显著降低其腐蚀速度。OP 在钢铁表面上的吸附基本符合 Frumking 吸附模型^[7]。f > 0 (吸附自由能参数) 则说明吸附在钢铁表面上的 OP 分子之间有相互引力, 这很可能是以 Van der Waals 分子力为主的相互作用力, 同时亦说明钢铁表面的吸附活性点极不均匀, 在这些条件下, OP 在钢表面上的吸附层就不可能十分均匀致密, 因此单独 OP 的最大缓

蚀率也并不高。十八胺为非水溶性两性表面活性剂, 其缓蚀机理大概为: 烷基上数量众多的碳原子使得各烷基之间因范德华力而产生的凝聚力增加, 使缓蚀剂在金属表面的吸附量增多, 从而达到缓蚀效果。但是在缓蚀过程中, 十八胺被介质中的环烷酸溶解一部分, 同时也由于胺本身在高温条件下的不稳定性, 致使一部分挥发或分解, 所以单独使用十八胺的效果也不好。

3.3 植酸与 DBSAS 及 OP 对 16 锰钢的缓蚀协同效应

当三者按比例 4 : 1 : 1 (质) 加入介质中时, 缓蚀率大大提高, 其原因可能是: 带负电的 DBSAS 和 OP 共同吸附在带正电的钢表面, 两者之间又有相互吸引力 (f > 0), 其结果是使钢表面的吸附层更加完整致密, 从而显著加强了缓蚀作用。但当 DBSAS 和 OP 浓度超过一定值时, 它们在溶液中的存在形式可能发生变化, 如生成胶团等, 而吸附在钢表面的活性剂分子可能形成表面胶团 (半胶团), 使部分钢表面裸露出来, 缓蚀率则开始有所降低, 这种现象在类似体系中常见^[8]。

3.4 植酸与十八胺的缓蚀协同效应

十八胺为典型的吸附膜型表面活性剂, 吸附膜型表面活性剂的分子一般是由极性基团和非极性基团组成。极性基团中含有电负性高的氧、氮、磷、硫等元素。非极性基团的主要成分是碳、氢元素。其中极性基团是亲水性的, 可以吸附于金属表面活性点或整个表面, 在金属表面形成吸附层。吸附层和金属之间的结合强度取决于表面活性剂和金属之间吸附的性能及两者之间化学键的强度。而非极性基团是疏水或亲油的, 位于离开金属的方向, 通过憎水基起隔离作用, 把金属表面和腐蚀介质隔开。吸附膜型表面活性剂加入到腐蚀介质中以后, 通过吸附一方面改变了金属表面电荷状态和介面性质, 使金属表面的能量状态趋于稳定, 增加腐蚀反应的活化能, 减缓腐蚀速度; 另一方面被吸附的表面活性剂分子上的非极性基团能在金属表面形成一层疏水性保护膜, 阻碍与腐蚀反应有关的电荷或物质的转移, 也使腐蚀速度减小。所以植酸与十八胺复配后的缓蚀效果也大大加强了。

(下转第 645 页)

The Optimized Energy of 1,2,4 - tritoluene Separate

YAO Xiaodong, ZHANG Liwen

(PetroChina Fushun Petrochemical Company, Liaoning Fushun 113008, China)

Abstract: Several different energy - integrated distillations were discussed. And the direct sequence with backward heat integration and difference pressure (be shorted as DQB) was used to separate the 1,2,4 - tritoluene from heavy aromatic. The scheme encompassed two columns with high efficient packing. The first one was used to separate the light component primary with vacuum, and the second one was used to produce high pure 1,2,4 - tritoluene with higher pressure than atmospheric. Because the heat was integrated between the two columns with different pressure, the energy savings was up to 40%. The non - integrated conventional separation scheme and the energy - integrated distillation scheme were simulated with the PROII5.6. The results showed that the energy savings was about 40%, and the concentration of the 1,2,4 - tritoluene was more than 99.2% and the yield was up to 92% compared to the conventional scheme.

Key words: 1,2,4 - tritoluene; Energy - integrated distillation; Dividing - wall column; Heavy aromatic

(上接第 583 页)

4 结 论

(1) 植酸作为一种缓蚀剂,单独使用效果一般,当与 DBSAS 及 OP 混合使用时,在原油介质中对 16 锰钢的缓蚀效果显著提高。

(2) 植酸属于螯合型缓蚀剂,且能与一些表面活性剂有良好的协同复配效应。

(3) 植酸作为一种混合控制型植物缓蚀剂,符合环保型缓蚀剂的发展趋势,具有良好的发展前景。

参 考 文 献

- [1] 刘小武,彭芳明,刘志刚,等. 输油管线缓蚀剂的研究[J]. 材料保护,2000,33(8):3-5.
- [2] 马善定,张晋秋. 16 锰钢在弹塑性状态下的特性研究和在埋

藏式钢管中的应用[J]. 水利学报,1993,(8):29-37.

- [3] 任呈强,周计明,刘道新. 油田缓蚀剂研究现状与发展趋势[J]. 精细石油化工进展,2002,3(10):33-37.
- [4] 大山. 植酸的生产和应用[J]. 精细化工原料及中间体,2003,(8):28-30.
- [5] MU Guan-nan,ZHAO Tian-pei. Effect of metallications on corrosion inhibition of an anionic surfactant for mild steel[J]. Corrosion,1996,52:853-856.
- [6] I. Singh,M. Singh. Effect of Metallications on the corrosion and the Hydrogen Adsorption by Cold -Rolled Mild steel in inhibited sulfuric Acid [J]. Corrosion,1987,43:425-42.
- [7] 袁朗白,刘晓轩,赵黔榕,等. 不同表面活性剂在盐酸介质中对钢的缓蚀协同效应[J]. 云南师范大学学报,2003,23(6):58-60.
- [8] Sekine I,Hirakawa Y. Effect of 1-Hydroxyethylidene,1-Diphosphonic Acid on the Corrosion of ss41 steel in 3% sodium chloride solution[J]. corrosion. 1986,42(5):272-276.

The High Active Crude Oil - Pipeline Corrosion Inhibitor- Phytic Acid

BAO Qun¹, WANG Qiang¹, LUO Ger-xiang¹, SHI Wei-zhen¹, PAN Ji-ping²

(1. School of Petrochemical Engineering, Liaoning University of Petroleum & Chemical Technology, Liaoning Fushun 113001, China;
2. School of chemical engineering of DUT, Liaoning Dalian 116012, China)

Abstract: The corrosion inhibiting performance of phytic acid (PA) on 16Mn steel is investigated by the way of weight loss method. The experimental result shows that PA has a better corrosion inhibiting performance for 16Mn steel in crude oil and 4.5% sodium chloride solution medium at temperature 50. When it is mixed with DBSAS, OP and OCTADECYLAMINE, the corrosion inhibition for 16Mn steel increases greatly, and a strong corrosion inhibition synergism is shown. This result has an important theoretical meaning for the study of the mixed inhibitor of 16Mn steel, and PA is a green innocuous vegetal corrosion inhibitor.

Key words: Phytic acid; Corrosion inhibitor; Corrosion inhibition synergism; Pipeline; Surfactant