

耐高温盐酸酸化缓蚀剂的研制及其缓蚀行为

柳 杰, 高 强, 王紫旋, 艾俊哲

(长江大学化学与环境工程学院, 荆州 434023)

摘 要: 以 3-甲基喹啉、氯化苄为原料合成了一种喹啉季铵盐缓蚀剂, 采用正交试验法优化了合成条件; 并将其作为主剂, 复配增效剂、分散剂等, 研制了耐高温(180 °C)盐酸酸化缓蚀剂 GWS-G, 评价了其缓蚀性能, 并用电化学测试、SEM-EDS、XPS 分析等研究了其缓蚀行为。结果表明: 在添加 5.0%(质量分数)缓蚀剂 GWS-G 的 20%(质量分数)盐酸中, 180 °C 腐蚀 4 h 后 N80 钢的腐蚀速率为 70.25 g/(m²·h), 满足行业标准要求。缓蚀剂 GWS-G 是以抑制阴极为主的混合型缓蚀剂, 通过在 N80 钢表面形成均匀完整的保护膜抑制腐蚀, 且随着缓蚀剂含量的增大保护能力增强; XPS 分析表明保护膜主要以缓蚀剂膜为主, 包含了 FeOOH、Fe₂O₃、FeCl₂ 等腐蚀产物。

关键词: 高温酸化; 缓蚀剂; 喹啉季铵盐; 电化学测试; 缓蚀性能

中图分类号: TG174

文献标志码: A

文章编号: 1005-748X(2024)07-0029-07

伴随着能源消耗的持续上升, 油气田的勘探开发正逐渐向深井、超深井(>7 000 m)和极深井(>15 000 m)发展。酸化技术作为重要的增产增注手段仍将被用于深井的开发。在深井的酸化过程中, 由于酸量多, 且井下高温(通常大于 180 °C)、高压和高酸的恶劣环境, 造成井下金属设施和管道严重腐蚀。在众多防腐蚀手段中, 缓蚀剂因用量少、成本低、防腐蚀效果好, 以及适用范围广等优点而备受青睐^[1-4]。国内外技术人员关于酸化缓蚀剂的研究与开发做了大量的工作, 在中低温酸化缓蚀剂的研究及应用方面取得了较好的成果^[5-7]。LI 等^[8]通过曼尼希碱与锑盐复配的方法, 研制出一种酸化缓蚀剂, 能使 2205 双相不锈钢在 140 °C 混和酸液中的腐蚀速率降为 6.935 0 g/(m²·h); 李俊莉等^[9]以肉桂醛、2-氨基吡啶和 2-溴乙基磺酸钠为原料合成了希夫碱基吡啶季铵盐, 在 160 °C 下, 其缓蚀效率可达 96.41%。然而, 多数缓蚀剂在高温(180 °C 及以上)条件下对碳钢的缓蚀效果并不理想^[10-11]。目前, 关于高温酸化缓蚀剂的报道不多^[12-13], 且适用温度达到 180 °C 以上的更少^[14-17]。因此, 开发耐高温的酸化缓蚀剂具有重要现实意义^[18-19]。

笔者以 3-甲基喹啉、氯化苄为原料合成了一种喹啉季铵盐, 将其作为主剂加入表面活性剂 GTS、

炔醇衍生物 TC 和螯合剂 YHT, 通过高温(180 °C)腐蚀试验优选复配配方, 得到耐高温盐酸酸化缓蚀剂 GWS-G, 并利用电化学测试、SEM-EDS(扫描电镜及能谱)分析和 XPS(X 射线光电子能谱)分析等研究其缓蚀行为。

1 试 验

1.1 试验材料

试验试剂包括 3-甲基喹啉、氯化苄、表面活性剂 GTS、炔醇衍生物 TC、螯合剂 YHT、无水乙醇、37%(质量分数)盐酸。试验材料为 N80 钢(尺寸 50 mm×10 mm×3 mm), 主要化学成分见表 1。

表 1 N80 钢的主要化学成分

Tab. 1 The main chemical composition of N80 steel

质量分数/%							
C	S	Si	Mn	P	O	N	Fe
0.12	0.003	0.19	0.55	0.020	0.02	0.002	余量

1.2 耐高温盐酸酸化缓蚀剂的合成

1.2.1 缓蚀剂主剂的合成

以 3-甲基喹啉和氯化苄为原料, 无水乙醇为溶剂, 制备了耐高温盐酸酸化缓蚀剂主剂(以下简称 GWS), 并采用减压抽滤、旋转蒸发仪、重结晶等工艺进行提纯。GWS 外观为红棕色, 密度为 0.90 g/cm³。采用正交试验法优化了合成条件, 其反应方程式如图 1 所示。

1.2.2 缓蚀剂的复配

缓蚀剂主剂与助剂的复配过程如下: 按配方(采

收稿日期: 2023-11-12

通信作者: 艾俊哲(1975—), 博士, 教授, 主要研究方向为应用电化学, 18986689132, aajzz@163.com

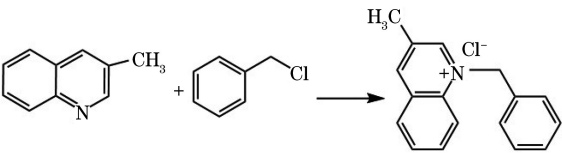


图 1 GWS 反应方程式
Fig. 1 Reaction equation of GWS

用单因素法进行确定)将一定比例的缓蚀剂主剂与助剂在 60 ℃水浴锅中加热,充分搅拌,使助剂与主剂充分溶解混合,得到耐高温盐酸酸化缓蚀剂(简称 GWS-G)。

1.3 缓蚀剂性能评价

1.3.1 失重法

采用金相砂纸逐级打磨 N80 钢表面后,依次使用丙酮与无水乙醇除去 N80 钢表面油污和水渍并用冷风风干,将风干后的 N80 钢放入真空干燥箱内,30 min 后用分析天平称量(精确至 0.000 1 g)。

依据 SY/T5405—2019《酸化用缓蚀剂性能试验方法及评价指标》,在指定条件下对缓蚀剂的缓蚀性能进行评价。腐蚀介质为 20%(质量分数,下同) HCl 溶液、腐蚀时间为 4 h;高温腐蚀试验温度为 180 ℃、缓蚀剂质量分数为 5.0%;低温腐蚀试验温度为 90 ℃、缓蚀剂质量分数为 1.0%。

1.3.2 电化学方法

电化学试验采用 CHI660C 电化学工作站,试验介质为含不同量复配缓蚀剂的 20%盐酸溶液,测试温度为 30 ℃。电化学测试使用三电极体系,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),辅助电极为 Pt 电极,工作电极为采用环氧树脂封装,并留出 1 cm² 工作面的 N80 钢电极。极化曲线的扫描电位为-0.2~0.2 V,扫描速率为 5 mV/s。电化学阻抗谱(EIS)试验在开路电位(OCP)下进行,扰动信号为 5 mV 正弦波,频率范围为 10 Hz~100 kHz。阻抗测量后使用 ZSimpWin 软件进行数据拟合,得到 EIS 参数。

1.3.3 扫描电镜及能谱分析

将 N80 钢试样分别置于添加与未添加 5.0% 复配缓蚀剂的 20%盐酸中,180 ℃腐蚀 4 h 后,取出清洗,采用 Quanta 200 型扫描式电子显微镜(荷兰 FEI 公司)分析试样腐蚀前后表面状态、形貌以及表面元素组成。

1.3.4 X 射线电子能谱分析

采用德国 Thermo Scientific ESCALAB Xi+ 型 X 射线光电子能谱仪分析腐蚀后试样表面元素及腐蚀产物。

2 结果与讨论

2.1 缓蚀剂主剂的合成优化

采用正交试验法对 GWS 的制备条件进行优化,设置反应物 3-甲基喹啉与氯化苄的物质的量之比(因素 A)、反应温度(因素 B)以及反应时间(因素 C)为正交试验因素,以 N80 钢在 90 ℃、20%盐酸溶液中的腐蚀速率为评价标准,设置 3 因素 3 水平正交试验表,如表 2 所示。

表 2 正交试验设计

Tab. 2 Orthogonal experimental design

水平	因素		
	原料物质的量之比(A)	反应温度(B)/℃	反应时间(C)/h
1	1:1.10	120	8
2	1:1.15	140	10
3	1:1.20	160	12

表 3 正交试验结果

Tab. 3 Orthogonal experimental results

编号	因素			腐蚀速率/(g·m ⁻² ·h ⁻¹)
	A	B	C	
1	1	1	1	5.08
2	1	2	3	2.31
3	1	3	2	1.52
4	2	1	3	4.23
5	2	2	2	2.10
6	2	3	1	2.26
7	3	1	2	3.36
8	3	2	1	2.20
9	3	3	3	1.48
T1	8.91	12.67	9.54	—
T2	8.59	6.61	6.98	—
T3	7.04	5.26	8.02	—
k1	2.97	4.22	3.18	—
k2	2.86	2.20	2.33	—
k3	2.35	1.75	2.67	—
极差(R)	0.62	2.47	0.85	—
最优水平	A3	B3	C2	—
最优组合	A3B3C2			—

依据极差 R 值大小,确定 3 种因素对 GWS 缓蚀效率(η)的影响由大到小依次为反应温度、反应时间、原料物质的量之比。依据 k 值的大小,确定缓蚀剂主剂 GWS 合成的最佳工艺条件为 A3B3C2,即 n(3-甲基喹啉):n(氯化苄)=1:1.20、反应温度为 160 ℃、反应时间为 10 h。在此条件下合成的缓蚀剂主剂 GWS 在 90 ℃下的缓蚀效率为 99.80%,N80 钢

的腐蚀速率(v_{corr})为 $1.45 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。

2.2 缓蚀剂主剂的红外光谱分析

采用 Nicolet6700 型傅里叶红外光谱分析仪对合成的缓蚀剂主剂 GWS 进行结构分析。由图 2 可知, $3\,338 \text{ cm}^{-1}$ 位置的峰是 —OH (结晶水)。 $2\,910 \sim 3\,000 \text{ cm}^{-1}$ 位置出现了苯环结构中 =C—H 键的伸缩振动峰。在 $1\,600 \text{ cm}^{-1}$ 位置出现了 C=C 双键的伸缩振动峰,在 750 cm^{-1} 位置出现了苯环上氢的弯曲振动峰。 $1\,049 \text{ cm}^{-1}$ 位置出现了苯—氯键的强特征峰。 C—N^+ 键的特征峰出现在 $1\,380 \text{ cm}^{-1}$ 位置。以上分析表明,合成产物即为目标产物^[20-22]。

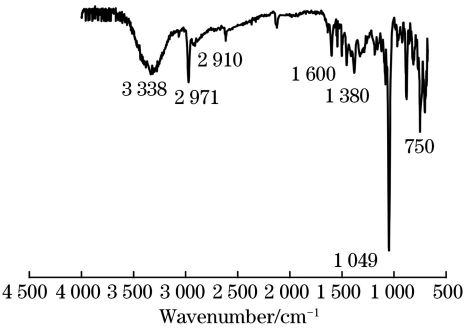


图 2 GWS 的红外谱图
Fig. 2 Infrared spectrum of GWS

2.3 耐高温盐酸酸化缓蚀剂(GWS-G)的研制

以 GWS 为主剂,采用单因素复配法,首先对分散剂浓度进行优选复配,在此基础上依次对增效剂、螯合剂进行浓度优选复配,得到了缓蚀剂 GWS-G 的配方。

2.3.1 分散剂复配比例

选择活性强的表面活性剂作为分散剂,以增加缓蚀剂主剂 GWS 的溶解性。由图 3 可知,随着表面活性剂 GTS(实验室自制)的质量分数(w_{GTS})不断增加,N80 钢的腐蚀速率先减小随后增加。当 GTS 的质量分数为 5.0% 时,N80 钢的腐蚀速率最小,说明在此条件下缓蚀剂主剂 GWS 已均匀分散于盐酸溶液中。因此,确定表面活性剂 GTS 的最佳复配质量分数为 5.0% 。

2.3.2 炔醇衍生物 TC 复配比例

添加炔醇衍生物 TC,可增加缓蚀剂主剂 GWS 的协同吸附力,提高其缓蚀性能。由图 4 可知,随着炔醇衍生物 TC 质量分数(w_{TC})的增加,N80 钢的腐蚀速率不断降低,且降幅非常明显,缓蚀剂主剂 GWS 复配炔醇衍生物 TC 后,缓蚀性能大幅提高,说明炔醇衍生物 TC 的协同作用对于高温条件下的防腐蚀非常有效。但因炔醇衍生物 TC 价格昂贵,

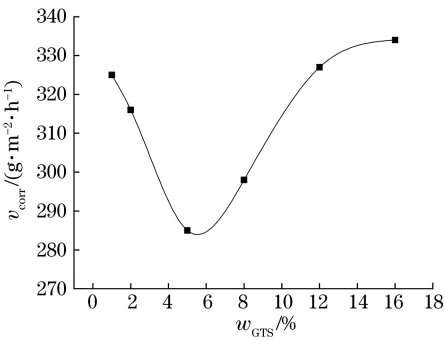


图 3 GTS 的加量对缓蚀性能的影响
Fig. 3 Effect of dosage of GTS on corrosion inhibition

同时 TC 的质量分数大于 3.0% 后,N80 钢腐蚀速率降低趋势逐渐平缓。因此,确定炔醇衍生物 TC 的最佳复配质量分数为 3.0% 。

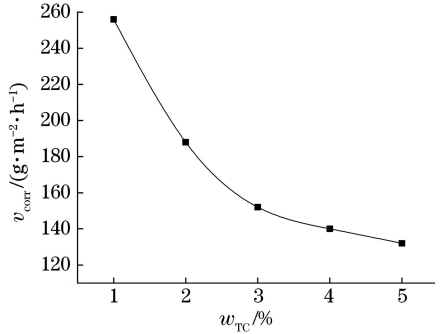


图 4 TC 的加量对缓蚀性能的影响
Fig. 4 Effect of dosage of TC on corrosion inhibition performance

2.3.3 螯合剂 YHT 复配比例

选择螯合剂 YHT 作为增效剂,以提高缓蚀剂的抗温性和缓蚀性能。由表 4 和图 5 可知,复配螯合剂 YHT,可以有效降低 N80 钢在盐酸溶液中的腐蚀速率。当 YHT 的质量分数(w_{YHT})为 5.0% 时,N80 钢的腐蚀速率为 $70.25 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,低于行业标准。因此,确定螯合剂 YHT 的最佳复配质量分数为 5.0% 。

表 4 螯合剂 YHT 复配比例及缓蚀效果

Tab. 4 Compound ratio and corrosion inhibition effect of YHT			
编号	$w_{\text{GTS}}/\%$	$w_{\text{TC}}/\%$	$v_{\text{corr}}/(\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1})$
0			143.48
1		1.0	135.38
2		2.0	116.95
3	5.0	3.0	95.61
4		4.0	84.35
5		5.0	70.25

通过上述试验结果,最终确定耐高温盐酸酸化缓蚀剂 GWS-G 的配方为: 87% 缓蚀剂主剂 GWS + 5.0% 表面活性剂 GTS + 3.0% 炔醇衍生物 TC +

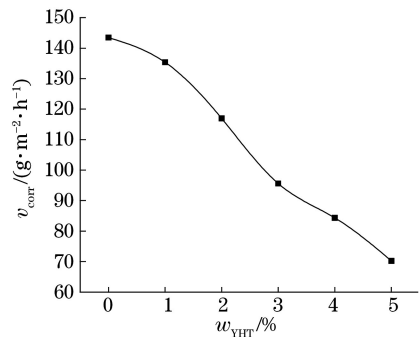


图 5 YHT 的加量对缓蚀性能的影响

Fig. 5 Effect of dosage of YHT on the corrosion inhibition

5.0%螯合剂 YHT。N80 钢在添加 5.0% GWS-G 的 20% 盐酸中,180 ℃ 腐蚀 4 h 后的腐蚀速率为 70.25 g/(m²·h),满足行业标准要求。

2.4 电化学测试

2.4.1 极化曲线

由图 6 和表 5 可知,添加 GWS-G 后,腐蚀电流密度(J_{corr})减小,腐蚀电位(E_{corr})负移,阴、阳极极化曲线的斜率显著变大。这表明 GWS-G 抑制了腐蚀的阴、阳极过程,是以抑制阴极为主的混合型缓蚀剂。随着 GWS-G 质量分数的增加,缓蚀效率 η 增大。

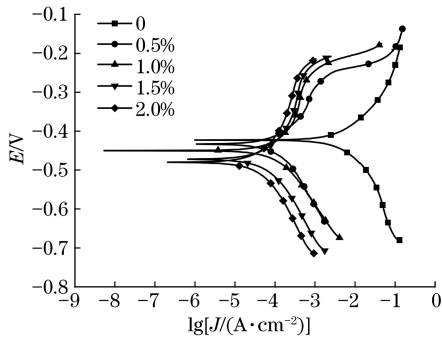


图 6 试样在含不同量 GWS-G 的 20% HCl 溶液中的极化曲线

Fig. 6 Polarization curves of samples in 20% HCl solutions containing different amounts of GWS-G

表 5 极化曲线拟合结果

Tab. 5 Fitting results of polarization curves

$w_{\text{GWS-G}} / \%$	$E_{\text{corr}} / \text{mV}$	$J_{\text{corr}} / (\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	$b_a / (\text{V} \cdot \text{dec}^{-1})$	$-b_c / (\text{V} \cdot \text{dec}^{-1})$	$\eta / \%$
0	-423.6	5.456×10^{-1}	68	76	—
0.5	-432.9	1.764×10^{-2}	86	96	96.77
1.0	-449.6	1.570×10^{-2}	101	126	97.12
1.5	-472.1	7.904×10^{-3}	118	145	98.55
2.0	-479.4	5.398×10^{-3}	138	160	99.01

2.4.2 电化学阻抗谱

利用 ZSimpWin 软件对图 7 中 Nyquist 曲线进行拟合,等效电路如图 8 所示^[20]。电化学阻抗谱拟

合后的各项参数见表 6,其中 CPE 代表常相位角元件、 R_s 代表电解质溶液电阻、 R_c 代表电荷转移电阻。由 R_c 可求得缓蚀效率 η_R 。

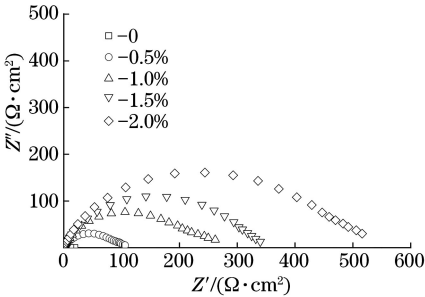


图 7 试样在含不同量 GWS-G 的 20% HCl 溶液中的电化学阻抗谱

Fig. 7 EIS of samples in 20% HCl solution containing different amounts of GWS-G

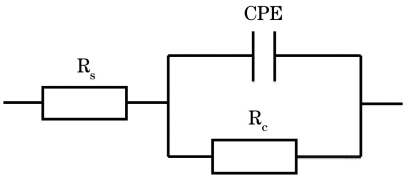


图 8 等效电路图

Fig. 8 The equivalent circuit diagram

表 6 电化学阻抗谱的拟合结果

Tab. 6 Fitting results of EIS

$w_{\text{GWS-G}} / \%$	$R_s / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	CPE		$R_c / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$\eta_R / \%$
		$Y / (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n)$	n		
0	0.53	1.47×10^{-3}	0.72	4.16	—
0.5	0.63	1.41×10^{-4}	0.77	99.51	95.82
1.0	0.74	1.49×10^{-4}	0.80	232.90	98.21
1.5	0.97	9.95×10^{-5}	0.79	347.10	98.80
2.0	0.99	7.12×10^{-5}	0.81	512.90	99.19

由图 7 和表 6 可知:N80 钢在添加 GWS-G 的盐酸溶液中的阻抗谱为单一的容抗弧,说明缓蚀剂不参与电极反应;随着 GWS-G 含量的增加,容抗弧的直径逐渐变大,电荷转移电阻也不断增大,表明缓蚀剂在 N80 钢表面形成的保护膜阻碍了金属与溶液间的电荷传递,且随着缓蚀剂含量的增加,N80 钢表面形成的保护膜也越来越完整,对电化学腐蚀过程的抑制作用越来越强,缓蚀效果也越来越好。

2.5 腐蚀产物及形貌

2.5.1 SEM-EDS 分析

由 SEM(图9)可知:原始试样表面平整光滑,仅有砂纸打磨痕迹;在无缓蚀剂的试验溶液中高温腐蚀后,试样表面可以观察到许多腐蚀坑,腐蚀非常严重;试验溶液中添加 GWS-G 后,试样表面平整且无

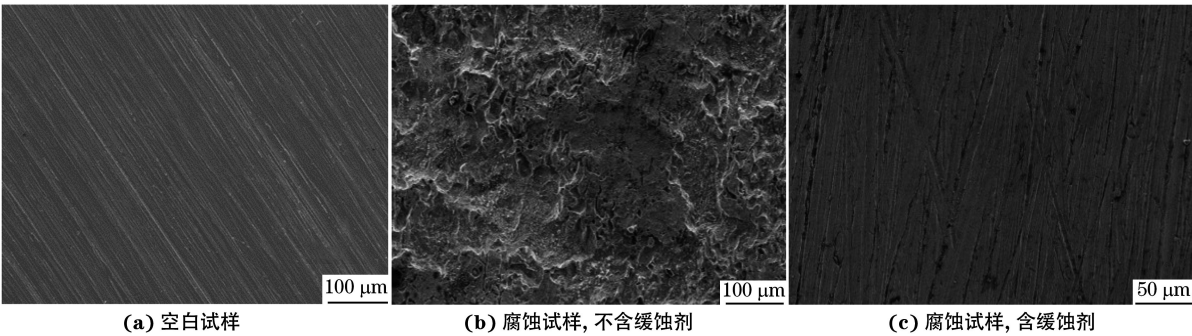


图 9 空白试样及在不含和含 GWS-G 的试验溶液中经 180 °C 高温腐蚀后试样的表面 SEM 形貌

Fig. 9 Surface SEM morphology of blank samples (a) and samples (b,c) after high-temperature corrosion at 180 °C in test solutions without and with GWS-G

明显腐蚀痕迹。在 180 °C 高温条件下,GWS-G 能够有效抑制钢的腐蚀,其对 N80 钢具有良好的保护效果。

由表 7 可见:N80 钢的表面物质主要为 Fe 与少量的 O、Si 和 C。与空白试样相比,在不含缓蚀剂的试验溶液中腐蚀后,试样表面 C、O 含量增加,Fe 含量减少,说明试样在不含缓蚀剂的试验溶液中发生了严重腐蚀

试验溶液中加入缓蚀剂后,试样表面的 C 含量增加,Fe 含量降低,这说明 GWS-G 在试样表面形成了缓蚀剂保护膜,起到了保护作用。

表 7 不同试验条件下试样表面的元素含量

Tab. 7 Surface element content of samples under different test conditions			
元素	质量分数%		
	洁净的	未添加缓蚀剂的	添加缓蚀剂的
	N80 钢	N80 钢	N80 钢
C	4.81	6.64	17.58
O	1.05	2.53	1.19
Si	0.75	0.62	0.64
Fe	93.39	90.21	80.59

2.5.2 XPS 分析

由表 8 可见:原始试样表面 Fe 2p 的结合能为 706.49 eV,与单质 Fe 的标准结合能(706.03 eV)相近。说明原始试样表面主要为 Fe。在不含缓蚀剂试验溶液中腐蚀后,试样表面 O 1s 结合能为 530.48 eV 和 535. 53 eV, 分别对应铁氧化物(Fe-O_x)和 H₂O。

在含 5.0% GWS-G 的 20%盐酸中腐蚀 4 h 后,试样表面含有 C、N、O 和 Fe 等元素;C、N 主要来自于 GWS-G;O 主要来自试样表面的氧化物;Fe 主要来自试样表面的腐蚀产物以及金属基体。C 1s 谱图对应 284.78 eV 和 286.34 eV 结合能峰,分别属于

C—C/C—H 和 C—N,这表明 GWS-G 吸附于试样表面,与 EDS 结果分析一致。Fe 2p 谱图中存在 4 个峰;713.71 eV 为 Fe₂O₃ 峰,709.67 eV 为 FeCl₂ 峰,722.89 eV 为 Fe 峰,726.57eV 为 FeOOH 峰,这表明在含缓蚀剂的试验溶液中,试样表面形成的保护膜除了缓蚀剂 GWS-G 外,还包含 Fe₂O₃、FeCl₂ 以及 FeOOH。

表 8 在含 GWS-G 的试验溶液中腐蚀 4 h 后,试样表面 XPS 谱图参数

Tab. 8 After 4 hours of corrosion in a test solution containing GWS-G, the XPS spectrum parameters of the sample surface

元素	结合能/eV		峰值类型
	标准值	试验值	
C 1S	284.60	284.78	C—C/C—H
	286.00	286.34	C—N
Fe 2p	713.69	713.71	Fe ₂ O ₃
	710.73	709.67	FeCl ₂
	723.48	722.89	Fe
	725.27	726.57	FeOOH

3 结 论

(1) 以 3-甲基喹啉和氯化苄为原料,合成了缓蚀剂主剂 GWS,并通过正交试验优化了其制备条件;优化后的主剂性能良好,在 90 °C 的 20%盐酸中加入 1.0%GWS,N80 钢的腐蚀速率为 1.45 g/(m²·h),GWS 的缓蚀效率为 99.80%。

(2) 通过复配试验,确定了耐高温盐酸酸化缓蚀剂 GWS-G 的配方。在 180 °C 的 20%盐酸中,当 GWS-G 质量分数为 5.0%时,N80 钢的腐蚀速率为 70.25 g/(m²·h),满足行业标准。

(3) 缓蚀剂 GWS-G 是以抑制阴极反应为主的混合型缓蚀剂。缓蚀剂在 N80 钢表面形成了良好的保护膜,阻碍了金属与溶液间的电荷传递,对电化

学腐蚀过程的抑制作用增强,缓蚀效果良好。

(4) 缓蚀剂能在 N80 钢表面形成致密的保护膜。膜层以缓蚀剂 GWS-G 为主,包含 Fe_2O_3 、 FeCl_2 以及 FeOOH 。

参考文献:

- [1] ZHANG X Y, SU Y X, ZHANG Y H, et al. A quinoline-based quaternary ammonium salt dimer as corrosion inhibitor for N80 steel in lactic acid solution [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2023, 1290: 135914.
- [2] 艾俊哲,王欢,段立东. 噻唑衍生物的缓蚀润滑性能及其在 N80 钢表面的吸附行为[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2019, 31(5): 501-507.
- AI J Z, WANG H, DUAN L D. Inhibition and lubrication properties of thiazole derivative and its adsorption behaviour on N80 steel [J]. *Corrosion Science and Protection Technology*, 2019, 31(5): 501-507.
- [3] 于立冬,李惠静,吴彦超. 有机杂环缓蚀剂的研究进展[J]. *现代化工*, 2022, 42(7): 56-59.
- YU L D, LI H J, WU Y C. Research progress on organic heterocyclic corrosion inhibitors [J]. *Modern Chemical Industry*, 2022, 42(7): 56-59.
- [4] 王业飞,钱程,杨震,等. 新型噻唑季铵盐酸化缓蚀剂氯化苯甲酰甲基噻啉(PCQ)的合成及缓蚀性能[J]. *材料导报*, 2019, 33(4): 699-704.
- WANG Y F, QIAN C, YANG Z, et al. Synthesis and acidification corrosion inhibition performance of a novel quinoline quaternary ammonium salt-phenacyl quinoline chloride(PCQ) [J]. *Materials Reports*, 2019, 33(4): 699-704.
- [5] 王虎,肖博文,许家科,等. 噻啉季铵盐与金属阳离子作为盐酸酸化缓蚀剂的协同作用[J]. *石油化工腐蚀与防护*, 2020, 37(1): 8-11.
- WANG H, XIAO B W, XU J K, et al. Synergistic effects of quinoline quaternary ammonium salt and metal cations as hydrochloric acid acidizing corrosion inhibitor [J]. *Corrosion & Protection in Petrochemical Industry*, 2020, 37(1): 8-11.
- [6] FARHADIAN A, RAHIMI A, SAFAEI N, et al. A theoretical and experimental study of castor oil-based inhibitor for corrosion inhibition of mild steel in acidic medium at elevated temperatures [J]. *Corrosion Science*, 2020, 175: 108871.
- [7] 王紫旋,池伸,柳杰,等. 曼尼希碱缓蚀剂的合成及其缓蚀效果[J]. *腐蚀与防护*, 2023, 44(6): 75-81.
- WANG Z X, CHI S, LIU J, et al. Synthesis of mannich base corrosion inhibitor and its corrosion inhibition effect [J]. *Corrosion & Protection*, 2023, 44(6): 75-81.
- [8] LI D P, SONG W W, ZHANG J P, et al. Corrosion inhibition mechanism of ultra-high-temperature acidizing corrosion inhibitor for 2205 duplex stainless steel [J]. *Materials*, 2023, 16(6): 2358.
- [9] 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): 303-310.
- 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): 303-310.
- [10] SOLOMON M M, UZOMA I E, OLUGBUYIRO J A O, et al. A censorious appraisal of the oil well acidizing corrosion inhibitors [J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2022, 215: 110711.
- [11] 何世云. 抗 180 ℃ 高温低腐蚀酸液体体系构建及应用 [J]. *钻井液与完井液*, 2020, 37(2): 244-249.
- HE S Y. Optimization of a high temperature low corrosivity acid fluid for application at 180 ℃ high temperature [J]. *Drilling Fluid & Completion Fluid*, 2020, 37(2): 244-249.
- [12] 张丰润泽,张艺夕,郑憬希,等. 油田酸化用高温(90~180 ℃)缓蚀体系的研究现状[J]. *油田化学*, 2023, 40(1): 159-167.
- ZHANG F R Z, ZHANG Y X, ZHENG J X, et al. Progress on high-temperature(90—180 ℃) corrosion systems for oilfield acidizing [J]. *Oilfield Chemistry*, 2023, 40(1): 159-167.
- [13] 蒋建方,冯章语,宋清新,等. 酮醛胺缩合物高温缓蚀剂制备方法的优化[J]. *油田化学*, 2020, 37(2): 330-334, 339.
- JIANG J F, FENG Z Y, SONG Q X, et al. Optimization of preparation method for ketoaldehyde amine condensate high temperature corrosion inhibitor [J]. *Oilfield Chemistry*, 2020, 37(2): 330-334, 339.
- [14] 吴坤坤. 新型高温盐酸酸化缓蚀剂制备及应用性能研究[D]. 西安:西安石油大学, 2017.
- WU K K. Preparation and application of new-type high temperature acidification corrosion inhibitors used in hydrochloric acid [D]. Xi'an: Xi'an Shiyu University, 2017.
- [15] 张朔,李洪俊,徐庆祥,等. 一种新型高温酸化缓蚀剂的制备及性能评价[J]. *表面技术*, 2017, 46(10): 229-233.

- ZHANG S, LI H J, XU Q X, et al. Preparation and performance evaluation of a new high temperature acidizing corrosion inhibitor[J]. Surface Technology, 2017, 46(10): 229-233.
- [16] 李晖, 罗斌, 唐祖兵, 等. 新型耐高温酸化缓蚀剂 XAI-180 的研发与性能评价[J]. 天然气工业, 2019, 39(9): 89-95.
- LI H, LUO B, TANG Z B, et al. Research, development and performance evaluation of XAI-180, a new acid corrosion inhibitor with high temperature resistance[J]. Natural Gas Industry, 2019, 39(9): 89-95.
- [17] 薛丹, 张硕硕, 朱明明, 等. 一种新型高温酸化缓蚀剂的制备及性能[J]. 腐蚀与防护, 2022, 43(3): 36-41.
- XUE D, ZHANG S S, ZHU M M, et al. Preparation and properties of a new high-temperature acidified corrosion inhibitor[J]. Corrosion & Protection, 2022, 43(3): 36-41.
- [18] 刘冬梅. 耐高温缓蚀剂的缓蚀性能和机制研究[J]. 西安石油大学学报(自然科学版), 2020, 35(6): 65-72.
- LIU D M. Performance evaluation and mechanism investigation of high temperature resistant corrosion inhibitors[J]. Journal of Xi'an Shiyou University (Natural Science Edition), 2020, 35(6): 65-72.
- [19] 刘博祥, 许可, 方波, 等. 油气藏改造酸化用缓蚀剂研究现状及未来发展方向[J]. 应用化工, 2022, 51(2): 485-490.
- LIU B X, XU K, FANG B, et al. Present situation and future development direction of corrosion inhibitor for acidizing in oil and gas reservoir transformation[J]. Applied Chemical Industry, 2022, 51(2): 485-490.
- [20] 杜森. 杂环类缓蚀剂的合成及其缓蚀性能评价[D]. 西安: 西安石油大学, 2019.
- DU S. Synthesis and corrosion inhibition performance of heterocyclic corrosion inhibitors[D]. Xi'an: Xi'an Shiyou University, 2019.
- [21] 董秋辰, 张光华, 张万斌, 等. 喹啉型双季铵盐缓蚀剂的实验及理论分析[J]. 高等学校化学学报, 2019, 40(10): 2195-2204.
- DONG Q C, ZHANG G H, ZHANG W B, et al. Experimental and theoretical analysis of quinoline diquaternary ammonium salt as corrosion inhibitor† [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2019, 40(10): 2195-2204.
- [22] 王婧, 胡华友, 杨震, 等. 定量核磁共振氢谱法测定苄基喹啉季铵盐产品中二聚体的含量[J]. 石油与天然气化工, 2023, 52(2): 87-92.
- WANG J, HU H Y, YANG Z, et al. Content determination of the dimer derivative in benzyl quinolinium quaternary ammonium salt by quantitative ¹H NMR[J]. Chemical Engineering of Oil & Gas, 2023, 52(2): 87-92.

Development of High-Temperature Hydrochloric Acid Corrosion Inhibitor and Its Inhibition Behavior

LIU Jie, GAO Qiang, WANG Zixuan, AI Junzhe

(School of Chemistry and Environmental Engineering, Yangtze University, Jingzhou 434023, China)

Abstract: A quinoline quaternary ammonium salt corrosion inhibitor was synthesized using 3-methylquinoline and benzyl chloride as raw materials, and the synthesis conditions were optimized using the orthogonal experimental method. And it was used as the main agent; compounded with enhancers, dispersants, etc. A high-temperature (180 °C) hydrochloric acid acidification corrosion inhibitor, GWS-G, was developed. Its corrosion inhibition performance was evaluated, and its corrosion inhibition behavior was studied using electrochemical testing, SEM-EDS, XPS analysis, etc. The results show that the corrosion rate of N80 steel after 4 hours of corrosion at 180 °C in 20% hydrochloric acid with 5.0% corrosion inhibitor GWS-G was 70.25 g/(m²·h), which met the industry standard requirements. The corrosion inhibitor GWS-G was a mixed-type corrosion inhibitor mainly used to suppress cathodes. It formed a uniform and complete protective film on the surface of N80 steel to suppress corrosion, and the protective ability increased with the increase in inhibitor concentration. XPS analysis results show that the protective film was mainly composed of corrosion inhibitor film, which included corrosion products such as FeOOH, Fe₂O₃, FeCl₂, etc.

Key words: high temperature acidification; corrosion inhibitor; quinoline quaternary ammonium salt; electrochemical test; corrosion inhibition performance