

电 化 学 氢 渗 透 法

—在评价缓蚀剂中的应用—

陈世琛

(四川石油管理局天然气研究所)

前言

应用电化学技术测定氢在金属中渗透速度的方法,主要用于研究金属氢脆机理方面的问题,测定氢在金属中的扩散系数;另一方面,利用该法研究各种不同腐蚀介质对氢渗透速率的影响;或研究不同钢材对氢渗透的影响;也可以考察添加许多不同物质(尤其是有机化合物)对氢渗透速率是起抑制还是促进作用,从而达到评价缓蚀剂性能优劣的目的;不仅如此,还有利用该法原理制作氢探针,用于现场监控等。

本文主要介绍应用电化学测氢渗透的方法在含 H_2S 的5%NaCl的水溶液中评选气井缓蚀剂的情况,试验中探讨了试片电镀与不电镀、温度变化、腐蚀介质改变等对氢渗透的影响。大量试验数据表明:方法的重现性较好,而且用于评价酸化缓蚀剂、酸洗缓蚀剂效果时数据重现性更好。因此是一种既简便又灵敏的评价缓蚀剂的方法,值得推广。

一、试验方法

1. 方法原理

测量氢在金属中渗透的基本线路见图1。

1。

氢渗透测定装置是由两个电解池组成,薄金属试片夹在两个电解池中间作为研究电极。在电解池I一边的试片称为“极化面”(氢进入面),电解池II一边的试片称为“扩散面”(氢氧化面)。在电解池I中装

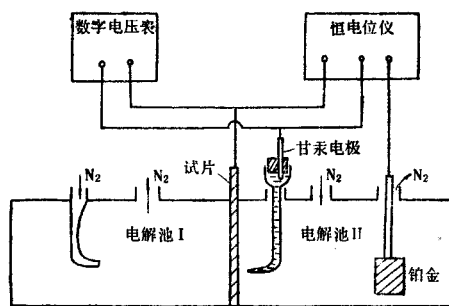


图1 电化学氢渗透电池示意图

入所研究的腐蚀介质,让腐蚀介质与试片发生电化学反应,产生原子氢。腐蚀过程中产生的原子氢,部分或全部被金属吸收,然后通过金属向“扩散面”扩散。并在“扩散面”用恒电位仪保持一定的正电位,在此电位下,仅能使氢原子电离($H \rightarrow H^+ + e$),产生阳极电流 i_A ,而不发生其它的电化学反应(例: $4OH^- \rightarrow O_2 + 2H_2O + 4e$)。由此可见,阳极电流 i_A 与“极化面”产生的氢量相对应,而在相同的腐蚀介质条件下,产生原子氢的多少直接与缓蚀剂的保护效果有关,所以可以用测定 i_A 的大小来判断缓蚀剂的效果。

2. 试验条件的确定

① 试片的制备

因为氢渗透不仅与材料种类有关,而且即使是同一种材料,若结构不同,吸收原子氢在其中的扩散速度也就不同。因此,材料

选择及加工方式必须严格一致才行。

本试验选用10*低碳钢试片(经轧制退火处理而成),厚度为0.1mm,制成约 $\varnothing 40\text{mm}$ 带柄的试片(试验面积为 3.1cm^2),用240*金刚砂纸磨光,再用金相砂纸抛光,用石油醚、无水乙醇分别洗试片以脱脂脱水,热风吹干,立即置于干燥器中存放。

测试前,先在“扩散面”镀上一薄层镍或钯,以免铁试片在碱溶液中自溶解或发生钝化,影响阳极电流 i_A 测量的精确度。同时,镍、钯还可以对原子氢的放电反应起催化作用,以提高测试灵敏度。

据报导,电镀很难得到一层均匀的钯箔,而电镀镍有许多优点,并且它的钝化电流小于 $0.1\mu\text{A}/\text{cm}^2$,镀镍层的适当厚度范围较宽为 $500\text{--}1000\text{\AA}$,容易实现。因此,本试验选用镀镍。

②溶液的配制

因为许多离子如 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 S^{2-} 、 I^- 、 CN^- 等的存在,对同一金属材料的氢扩散速度产生明显的各不相同的影响。尤其是当在 NaOH 溶液中加入少量 CN^- 或 S^{2-} 离子时,与氢扩散速度相应的阳极电流 i_A 迅速上升;因此,要求试验溶液必须保持有足够高的钝度。一般用去离子水和分析纯试剂配制,并且试前需用精 N_2 除掉溶液中的氧,在试验过程中电解池II内连续通 N_2 ,以充分搅拌。

本试验电解池I用含 H_2S 的5% NaCl 水溶液,开始使用 H_2S 在盐水中含量为 $1000 \pm 50\text{ppm}$,为简化操作,试验改为在盐水中注入 $100\text{mlH}_2\text{S}$ 气体。电解池II用1N NaOH 溶液。

③电极

参比电极:本试验使用饱和甘汞电极(S.C.E)

辅助电极:用铂金电极

④试验温度

因为氢扩散速度与温度有关,一般资料介绍在 23°C 或 25°C 时为多。考虑到实验室条件所限,本试验采用 $35 \pm 1^\circ\text{C}$ 。

3. 试验操作步骤

首先用1N NaOH 溶液充满电解池II,将双电解池放入恒温($35 \pm 1^\circ\text{C}$)水浴中,通入 N_2 气除氧,放置半小时,当开路电位基本稳定至 $\pm 10\text{mv}$ 时,在工作电极(即试片)加上 $+200\text{mv}$ 阳极电位(相对于S.C.E),记录 i_A ,该电流是由于铁试片内部可能残留的氢或电解池II中溶液含有在该电位处能被氧化的杂质所致。随着时间的推进, i_A 值逐渐衰减,直趋稳定,阳极残余电流 i_A 影响测定的精度,要求愈小愈好($< 2\mu\text{A}/\text{cm}^2$)。当 i_A 达稳定值时,脱了氧的研究溶液被引入电解池I中,立即记录试验时间和对应的 i_A 值,并间隔一定时间再记录 t 和 $i_A(t)$ 值,直到 i_A 达到稳定值为止。

4. 试验数据处理

①一般将试验时间与对应的阳极电流 i_A 值,绘成 $i_A\text{--}t$ 曲线。这样表示结果简单、明瞭、便于对比。

②利用加与不加缓蚀剂时的稳态电流,可以计算缓蚀剂的保护效果,确切地说,添加缓蚀剂到腐蚀介质中引起稳态电流的改变,应该是缓蚀剂抑制电化学腐蚀和抑制氢渗透的综合效果。这种防护效果用缓蚀抗氢渗透率表示。

缓蚀抗氢渗透率

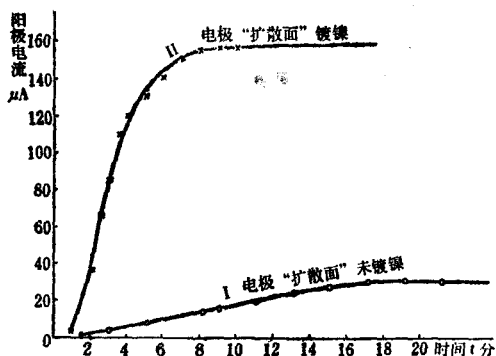
$$= \frac{i_A(\text{空白}) - i_A(\text{缓蚀})}{i_A(\text{空白})} \times 100\%$$

二、试验结果和讨论

1. 试片不电镀与电镀的影响

根据试验结果,绘出镀镍与不镀镍时的 $i_A\text{--}t$ 曲线,见图2。

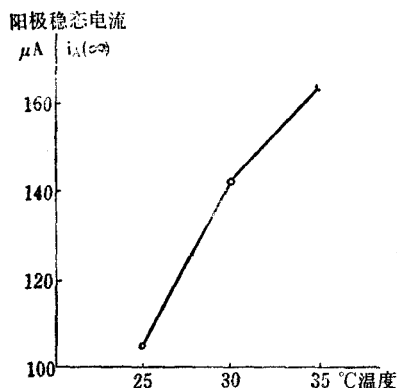
从图2可看出,在试片“扩散面”电镀

图2 $i_A(t)-t$ 曲线

镍与不镀镍对阳极电流有显著影响。在同样的试验条件下,不镀镍时测得的 $i_A(t)$ 值很小,其稳态电流为 $30.2\mu\text{A}$ (曲线 I 所示);当试片镀镍后测得的 $i_A(t)$ 值大大提高 (曲线 II 表示),稳态电流高达 $155\mu\text{A}$,比未镀镍时提高五倍。这表明:镍对原子氢的阳极电离反应有催化作用,使扩散过来的原子氢在其表面的电离大大增加。因此,为了提高测试的灵敏度,试片“扩散面”均预先镀上一层镍。

2. 试验温度对氢渗透的影响

在相同的试验条件下考察了 25、30、 35°C 下阳极稳态电流 $i_{A(\infty)}$ 的变化,见图 3。

图3 阳极稳态电流 $i_{A(\infty)}$ 随温度的变化

由图 3 可见,原子氢在金属试片中的渗透速度随温度升高而增大。评选缓蚀剂时选 $35 \pm 1^\circ\text{C}$ 作为试验温度。

3. 评选缓蚀剂结果

① 试验条件

经过上述条件试验,确定了评选缓蚀剂的试验条件为:

试片: $10^\#$ 碳钢, 0.1mm 厚,一面镀镍。

试验面积: 3.1cm^2 ($\varnothing 2\text{cm}$)

温度: $35 \pm 1^\circ\text{C}$

腐蚀介质: $5\%\text{NaCl}$ 水溶液 85ml + $100\text{mlH}_2\text{S}$ 气体

阳极极化电位: $+200\text{mV}$ (对 S.C.E)

在此条件下进行试验,空白平均稳态电流为 $169.2 \pm 8.6\mu\text{A}$,相对偏差为 $\pm 5.1\%$ 。由此看出该方法数据重现性较好,误差较小。

② 评选缓蚀剂

在此条件下,对气井缓蚀剂川天2—1和川天2—2进行测定,结果见表 1。用电化学法与集气管法测氢渗透数据对比列于表 2。川天2—2缓蚀剂在不同浓度下用静态失重法、电化学测氢渗透及氢渗透集气管法测试数据列于表 3。

由表 1、2、3 中数据可得:

① 川天2—1、川天2—2两种缓蚀剂用电化学法和集气管法评定,它们的防腐效果都比较好,规律是一致的。只是前者数值低,后者数值高。这表明本方法灵敏度高于集气管法。

② 川天2—2缓蚀剂,随着其浓度增加,稳态电流值逐渐减小,即综合防腐效果增强。与静态失重法比较,川天2—2缓蚀剂随浓度增加,缓蚀率上升,规律一致。这说明缓蚀剂在较低浓度范围内,随着浓度增加,它们在试片表面的成膜效果也更好,使其缓蚀剂对钢材无论抗电化学腐蚀和抑制氢渗透性能也增加,因此,本方法可以用来快速筛

两种缓蚀剂不同浓度时的测定结果

表 1

缓蚀剂 名 称	20 ppm		50 ppm		100 ppm	
	稳态电流 μA	缓蚀抗氢渗 透率 %	稳态电流 μA	缓蚀抗氢渗 透率 %	稳态电流 μA	缓蚀抗氢渗 透率 %
川天2—1	—	—	—	—	40	
					32	
					36	
					17	
					45	
					25	
					平均:	
					32.5	80.8
川天2—2	100		24		8.5	
					6	
					7	
					9	
					6	
					15.5	
					6	
	平均:		平均:		6	
	99	41.5	26.5	84.3	平均:	
					7.1	95.8

空白稳态电流 169.2 μA

选缓蚀剂。

③川天2—1缓蚀剂与川天2—2缓蚀剂比较。

用集气管法测两种缓蚀剂缓蚀抗氢渗透性能都好,而用电化学法测,川天2—2缓蚀剂在100ppm时,缓蚀抗氢渗透率为95.8%,但是川天2—1缓蚀剂在相同浓度下抗氢渗透率明显偏低。这是由于川天2—1缓蚀剂为油溶性缓蚀剂,它基本不能在水中分散。受

本方法的限制,使川天2—1缓蚀剂不能很好在试片表面均匀成膜,因此结果偏低。川天2—2缓蚀剂为油溶性水分散型缓蚀剂,能在水中较好地分散,这样就能使试片表面均匀成膜,因而测出的结果正常。由此说明本方法适用于评价水溶性或水分散型缓蚀剂,评定油溶性好,水分散性差的缓蚀剂时结果偏低。

4. 外加阴极电流

两种缓蚀剂用不同方法测定的

缓蚀抗氢渗透率

表2

缓蚀剂	电 化 学 法 (缓蚀剂 100 ppm)	集 气 管 法 (缓蚀剂 20ppm)
川天2—1	80.2%	100%
川天2—2	95.7%	99.8%

川天2—2缓蚀剂用不同浓度、

不同方法测定结果

表3

浓 度 ppm	静 态 失 重 法	电 化 学 法 测 氢 渗 透	氢 渗 透 集 气 管 法
	缓蚀率 %	缓蚀抗氢渗透率 %	
20	—	41.2	99.8
50	96.2	84.6	—
100	98.6	95.8	—

一般在电化学测氢渗透的方法中,试片“极化面”要通以阴极电流以电解产生原子氢($H^+ + e \rightarrow H$)。而在本试验中没有用恒流源,即不外加阴极电流,让腐蚀介质与试片发生电化学反应,自然产生氢。试验表明:效果同样明显,通过试片“扩散面”的原子氢电离的阳极电流值也比较大,空白阳极稳态电流达 $169\mu A$,添加缓蚀剂后,阳极稳态电流显著减少。虽然它综合地反映缓蚀剂对钢材抑制电化学腐蚀和氢渗透的效果,但总渗透氢量的减少,在一定程度上也说明钢材氢脆可能性减小。所以,该方法是一种评选酸性介质缓蚀剂的好方法。

三、推广应用实例

本方法除了用于含 H_2S 的5%NaCl水溶液系统评价气井缓蚀剂外,用于其它酸介质

系统中评价酸化缓蚀剂、酸洗缓蚀剂更合适,因盐酸介质或柠檬酸等条件比 H_2S 更容易控制一致,这样数据重现性更好。

1. 评选酸化缓蚀剂

在15% HCl 和28% HCl 中,不加缓蚀剂与添加缓蚀剂阳极电流随时间的变化如图4、图5所示。

在28% HCl 中,加入 Na_2S 和加入缓蚀剂阳极电流随时间的变化,如图6表示。

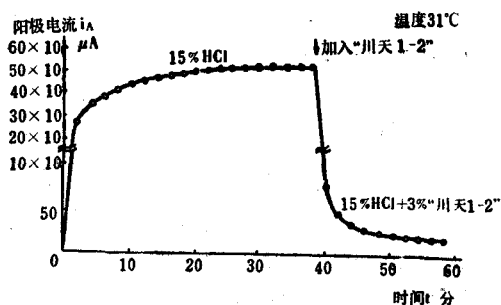


图4 15% HCl 、3%“川天1—2”的 i_A-t 的关系曲线

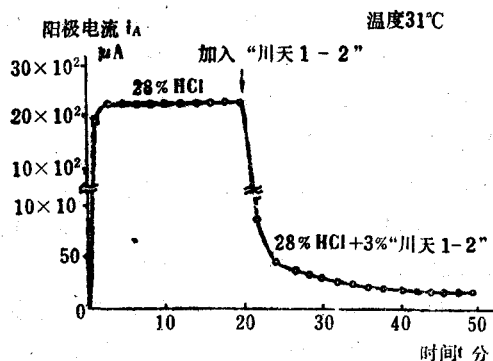


图5 28% HCl 、3%“川天1—2”的 i_A-t 关系曲线

由以上三图看出,在盐酸介质中,空白阳极稳态电流值是极大的,在15% HCl 中 $i_{A(\infty)} = 500\mu A$ 28% HCl 中 $i_{A(\infty)} = 2200\mu A$,加入 Na_2S 使阳极电流迅速增加,说明硫离子有促进氢渗透的作用,与资料报导相符合。加入3%川天1—2酸化缓蚀剂后,阳极

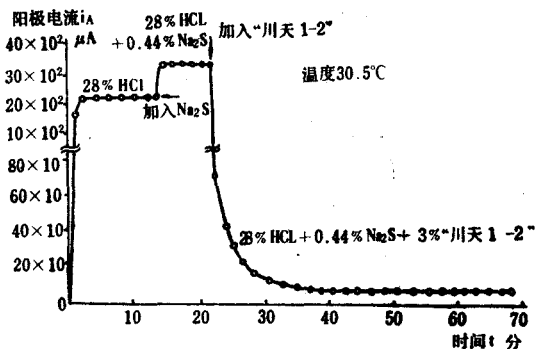


图6 28% HCl、3% “川天1-2”、0.44% Na_2S 的 i_A-t 关系曲线

电流迅速下降,分别降到 $7.5\mu\text{A}$ 和 $17.5\mu\text{A}$, 表明这种缓蚀剂在盐酸介质中有良好的缓蚀性能。同时,在测试中数据重现性很好,证明本方法也适用于评选酸化缓蚀剂。

2. 酸洗缓蚀剂的评定

三种酸洗缓蚀剂在1.8%柠檬酸, 0.24% 氟化氢铵及0.15%氨水 (25%) 中的 i_A-t 关系曲线如图7。

三种酸洗缓蚀剂在3%柠檬酸和1%氨水 (25%) 中的 i_A-t 关系曲线如图8。

由图7、图8可见的柠檬酸对钢材也产生氢渗透; 3%柠檬酸比1.8%柠檬酸加0.24%氟化氢铵溶液的氢渗透小。ST82-1, Commicat-525, Rodine-31A三种酸洗缓蚀剂加入后都有明显的缓蚀效果。

从图7、图8还可看到空白测试的阳极电流重复性仍然比较好,因此,用于评选酸洗缓蚀剂该法还是方便而可行的。

四、结论

1. 在腐蚀电池一边不用恒流源的条件,对于酸性介质,由腐蚀反应自然产生氢,使用电化学方法测氢渗透来评选缓蚀剂,本试验证明是一个简便,灵敏的评定方法。

2. 本方法不仅适用于评定气井缓蚀剂,

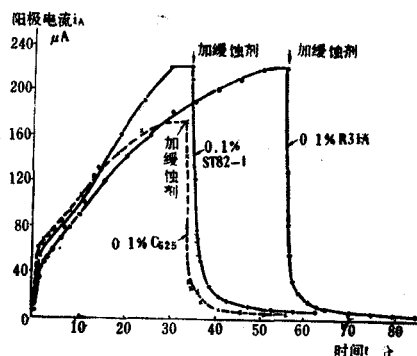


图7 三种缓蚀剂在1.8%柠檬酸 + 0.24% 氟化氢铵 + 0.15%氨水 (25%) 中的 i_A-t 关系曲线

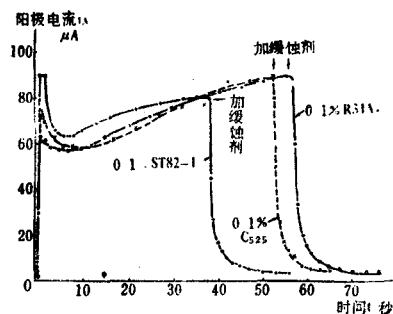
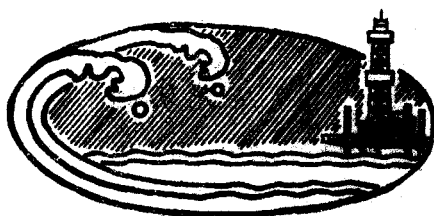


图8 三种缓蚀剂在3%柠檬酸 + 1%氨水 (25%) 中的 i_A-t 关系曲线

而且也适用于评选酸化缓蚀剂和酸洗缓蚀剂。

参考文献

- (1) D.L. Dull and KEN NOBE 《Corrosion》 Vol.35 No.12 (1979)
- (2) Y.Saito and KEN NOBE 《Corrosion》 Vol.36 No.4 (1980)
- (3) 吉沢四部、鹤田孝雄、山川宏二 《防食技术》 (日) Vol.24 P.511~515 (1975)



羟基铝防塌钻井液缓蚀剂的研究

李德仪

应用羟基铝防塌钻井液的技术关键是要添加缓蚀剂。室内静态、动态试验表明, T81-35缓蚀剂是较好的防塌钻井液缓蚀剂, 其效果优于美国专利缓蚀剂A-130。

《天然气工业》 第3卷 第4期 1983

Inhibitors for Hydroxy-aluminum Based Collapse-protective Drilling Fluid

Li Deyi

The key technique of using hydroxy-aluminum based collapse-protective drilling fluid is the addition of inhibitor. From results of the static and dynamic test in laboratory, it is indicated that T81-35 is a good inhibitor for the drilling fluid mentioned above and its performance is better than that of the inhibitor A-130 reported in an U.S. patent.

NGI Vol.3 No.4 1983

几种活性剂对酸液腐蚀速度的影响

朱德兴

实验发现, 酸液中的各种添加剂对缓蚀剂的效果可能会有影响, 选用时应该考虑它们的相容性。本文还介绍了几种有良好缓蚀效果的活性剂, 可以推荐作为酸液的多效能添加剂。

《天然气工业》 第3卷 第4期 1983

Influence of Some Active Agents on Corrosion Rate of Acid Liquid

Zhu Dexing

It has been discovered experimentally that various additives in acid liquid may influence the effect of inhibitors. When we select additives for usage, their compatibility should be considered. In this paper some active agents which have a good performance in inhibition are introduced and they can be recommended as multiple-effect additives.

NGI Vol.3 No.4 1983

含硫天然气制硫中的高温硫化腐蚀

夏典修

在克劳斯法制硫工艺过程中, 如果处理不合适, 则会发生高温硫化腐蚀。本文介绍高温硫化腐蚀的一些实例及其对机理的一些初浅认识, 并对高温硫化腐蚀的防护提出一些现实可行的办法。

《天然气工业》 第3卷 第4期 1983

High-temperature Sulfur Corrosion in Sulfur Recovery Process from Sour Natural Gas

Xia Dianxiu

In claus sulfur recovery process if the treatment is not proper, the high-temperature sulfur corrosion will be taken place. In this paper a few examples of such corrosion are introduced and knowledge of its mechanism is given briefly. In addition, some practically feasible ways against the high-temperature sulfur corrosion are suggested.

NGI Vol. 3 No. 4 1983

电化学氢渗透法

——在评价缓蚀剂中的应用——

陈世琛

本文介绍用电化学测氢渗透的方法评定气井缓蚀剂的情况。大量试验数据表明: 该方法简单、灵敏, 重现性好。本方法不仅适用于评定气井缓蚀剂, 而且也适用于评选酸化缓蚀剂和酸洗缓蚀剂。

《天然气工业》 第3卷 第4期 1983

Electrochemically H₂-penetration Method for Evaluation of Inhibitors

Chen Shishen

The present situation of using electrochemically H₂-penetration method for evaluation of gas well inhibitors is introduced in this paper. A lot of experimental data indicates that this method is simple, sensitive and good at reproducibility. The method is not only suitable for evaluation of gas well inhibitors, but also for selection of acidization and acid treating inhibitors.

NGI Vol.3 No.4 1983