

文章编号:1000-2367(2021)06-0106-07

DOI:10.16366/j.cnki.1000-2367.2021.06.015

# 绿色复合型缓蚀剂的制备及性能研究

王晓慧<sup>1</sup>,黎振华<sup>1</sup>,王宏正<sup>1</sup>,刘瑞雪<sup>2</sup>,李向辉<sup>1</sup>,邓刚<sup>1</sup>

(1.河南省科学院 同位素研究所有限责任公司,郑州 450015;2.郑州轻工业大学 材料与化学工程学院,郑州 450002)

**摘要:**以聚天冬氨酸(PASP)、多氨基多醚基甲叉膦酸(PAPEMP)、N-(3-氨基丙基)咪唑(N-API)和硫酸锌( $ZnSO_4$ )为主要原料,制备了绿色复合型缓蚀剂,研究了其在 0.5 mol/L  $H_2SO_4$  溶液中对抑制 20# 碳钢腐蚀的协同作用.实验结果表明,当复合缓蚀剂中 PASP,PAPEMP,N-API, $ZnSO_4$  的质量浓度分别为 30,20,40 和 4 mg/L 时,其缓蚀率可达 97.6%.电化学测试表明该缓蚀剂表现为阳极型缓蚀剂,抑制了金属的溶解和阴极过程,表现出明显的协同作用.通过 SEM 表面分析表明复合缓蚀剂具有显著的缓蚀性能.

**关键词:**复合缓蚀剂;碳钢;失重法;电化学

**中图分类号:**O636.9

**文献标志码:**A

在石油生产中,由于管道内部的温度,压力和成分的变化,管道设备经常发生结垢和腐蚀等现象,从而导致设备组件完整性受损,管道破裂和泄漏,极大地影响石油生产的效率<sup>[1-2]</sup>.目前,主要采用添加缓蚀剂来控制 and 预防管道腐蚀<sup>[3-5]</sup>.

铬酸盐和硝酸盐缓蚀剂是公认的工业水处理剂,但由于铬酸盐和硝酸盐毒性较大,可采用更适合环境的化学物质取代,如硅酸盐,钼酸盐,磷酸盐和锌盐等.然而,硅酸盐和钼酸盐在高浓度下也很难达到较好的缓蚀性能,往往需要与其他有机缓蚀剂复配使用.高剂量的磷酸盐会导致磷酸钙沉淀和设备表面结垢,尤其是在碱性冷却水系统中,此外还会导致海洋、河流和湖泊的富营养化<sup>[3,4,6]</sup>.因此,制备无毒、环保且高效的绿色缓蚀剂显得很有必要.

聚天冬氨酸(PASP)由于其较好的阻垢性、生物降解性和水溶解性成为代表性的绿色阻垢缓蚀剂<sup>[7-9]</sup>.但因其结构中只含羧基功能基团,使得其阻垢性能单一.因此,对 PASP 缓蚀剂的研究大多集中在其合成和改性方面<sup>[10]</sup>.而将 PASP 缓蚀剂与其他缓蚀剂进行有效复配,得到综合性能良好的复合型缓蚀剂的研究仍鲜有报道.N-(3-氨基丙基)咪唑具有大量的孤对电子,其咪唑环的基团在金属表面具有较强的吸附能力,因此常被改性后用作金属缓蚀剂<sup>[11-13]</sup>.聚氨基聚醚亚甲基膦酸酯(PAPEMP)是一种新的低磷阻垢缓蚀剂,在极高的过饱和度下,PAPEMP 在控制碳酸钙和硫酸钙垢方面均具有良好的性能.无机锌盐( $Zn^{2+}$ )通常在水处理中用作腐蚀抑制添加剂,磷酸盐和  $Zn^{2+}$  的组合可通过在金属表面快速形成沉积膜来协同增强缓蚀效果,并且腐蚀速率随  $Zn^{2+}$  和磷酸盐浓度的增加而降低<sup>[14]</sup>.

本研究以聚天冬氨酸(PASP)、多氨基多醚基甲叉膦酸(PAPEMP)、N-(3-氨基丙基)咪唑(N-API)和硫酸锌( $ZnSO_4$ )为原料进行复配,制备了一种适用于油田生产的绿色复合型缓蚀剂.该缓蚀剂在低浓度条件下具有良好的缓蚀作用,能够有效抑制金属管道的腐蚀,克服了普通缓蚀剂高剂量低效率的问题.通过失重实验研究了单一缓蚀剂 PASP,PAPEMP,N-API 和  $ZnSO_4$  及其多组分复合物对 0.5 mol/L  $H_2SO_4$  溶液中碳钢腐蚀的抑制作用,利用正交试验确定了复合型缓蚀剂的最佳质量浓度.通过电化学测试和 SEM 表面分析验证了复合缓蚀剂对碳钢腐蚀的抑制机理.

**收稿日期:**2021-03-02;**修回日期:**2021-09-03.

**基金项目:**国家自然科学基金(21474092);河南省科学院基本科研业务费(190604018;200604025);中央引导地方科技发展项目(211204001).

**作者简介(通信作者):**王晓慧(1982-),女,河南商丘人,河南省科学院副研究员,博士,从事天然高分子材料的加工与改性方面的工作,E-mail:xiaohui2001971@126.com.

## 1 实验部分

### 1.1 原料与仪器

聚天冬氨酸(工业级)、多氨基多醚基甲叉膦酸(工业级)、N-(3-氨基丙基)咪唑(分析纯),河南清水源科技股份有限公司;硫酸锌、硫酸、氢氧化钠、无水乙醇,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

电化学工作站(CHI 760E),上海辰华仪器有限公司;场发射扫描电子显微镜(JSM-7800F),德国布鲁克公司;真空干燥箱(DZF-6050),上海一恒科学仪器有限公司。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 失重测试法

失重实验参照 DL/T 523-2007《化学清洗缓蚀剂应用性能评价指标及试验方法》<sup>[15]</sup>,将 20 # 碳钢片(50 mm×25 mm×2 mm)先后用无水乙醇和蒸馏水进行清洗,在真空干燥箱中干燥后用分析天平准确称取(精确到 0.000 1 g)质量  $m_0$  后备用,将称好的碳钢片浸泡在含有不同质量浓度缓蚀剂(质量分数为 10%~100%)的 500 mL 0.5 mol/L  $H_2SO_4$  中,48 h 后取出。刷去碳钢片表面腐蚀产物,依此用丙酮、乙醇清洗试样表面的锈垢和残留腐蚀液,放入真空干燥箱中烘干后再次准确称取质量  $m_1$ 。为了试验的可重复性和数据的可靠性,每组试验都做 3 组平行对照,同时以不添加缓蚀剂的失重测试作为空白对照。失重法测试得到 20 # 碳钢的腐蚀速率( $V_{corr}$ )和缓蚀效率( $\eta$ ),分别按照下式计算。

$$V_{corr} = \frac{m_0 - m_1}{st}, \quad (1)$$

$$\eta = \frac{V_0 - V_{corr}}{V_{corr}} \times 100\%, \quad (2)$$

其中, $m_0$  和  $m_1$  分别为失重测试前和测试后碳钢片的质量,g; $s$  是碳钢片暴露在腐蚀介质中的面积, $cm^2$ ; $t$  是碳钢片浸泡时间,h; $V_0$  和  $V_{corr}$  分别为空白组和试验组的腐蚀速率, $g/(cm^2 \cdot h)$ ; $\eta$  为该缓蚀剂的缓蚀效率。

#### 1.2.2 电化学测试法

电化学测试在传统三电极电解池中进行,工作电极由工作面积为  $1 cm^2$  的 20 # 碳钢制成,对电极为铂电极,饱和甘汞电极用作参比电极,并在 0.5 mol/L  $H_2SO_4$  溶液中室温条件下进行。实验之前,用砂纸和抛光粉对工作电极的表面进行打磨,用无水乙醇和蒸馏水冲洗,干燥后使用。在开始实验之前,将工作电极置于 500 mL 的 0.5 mol/L  $H_2SO_4$  介质中 1 h 后测试开路电位(OCP)。待开路电位稳定后(5 min 内动电位变化小于 2 mV),进行电化学阻抗谱(EIS)和动电位极化曲线测量(Tafel 曲线)。在扫描频率范围为 100 kHz~100 MHz,10 mV 振幅下测试 EIS,EIS 结果通过 Zview 2 软件进行模拟分析。从 EIS 中获得的缓蚀效率( $\eta_E$ )可通过下式计算。

$$\eta_E = \frac{R_{ct} - R_{ct}^0}{R_{ct}} \times 100\%, \quad (3)$$

其中, $R_{ct}$  和  $R_{ct}^0$  分别代表添加与不添加复合缓蚀剂的腐蚀介质中的电荷转移电阻, $\Omega \cdot cm^2$ 。

动电位极化曲线是以  $1 mV \cdot s^{-1}$  的扫描速度,在  $OCP \pm 250 mV$  的电位范围内进行测量。从 Tafel 曲线中获得的缓蚀效率( $\eta_J$ )通过下式计算。

$$\eta_J = \frac{J_{corr}^0 - J_{corr}}{J_{corr}^0} \times 100\%, \quad (4)$$

其中, $J_{corr}$  和  $J_{corr}^0$  分别代表添加与不添加复合缓蚀剂的腐蚀介质中的电流密度, $mA \cdot cm^{-2}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 4 种单一缓蚀剂的缓蚀性能研究

利用失重法分别测试 4 种单一缓蚀剂 PASP,PAPEMP,N-API, $ZnSO_4$  在不同质量浓度下的缓蚀性能。

表1是在失重实验中4种单一缓蚀剂在不同质量浓度下对20#碳钢的缓蚀效率.从表1中可以看出,当使用PASP,PAPEMP,N-API,ZnSO<sub>4</sub>作为单一缓蚀剂时,随着缓蚀剂质量浓度的增加,PASP,N-API和PAPEMP的缓蚀效率均有不同程度的增加,其中PAPEMP在100 mg/L时的缓蚀效率可达74.8%,但这3种缓蚀剂在高质量浓度下的缓蚀效率并不突出,既不经济也不实用<sup>[16]</sup>.ZnSO<sub>4</sub>虽可以在溶液中提供丰富的金属离子,但成膜比较迅速且膜不持久,因此,ZnSO<sub>4</sub>的缓蚀性能较差,即使在高质量浓度下缓蚀效果也并不理想.

表1 质量浓度对4种单一缓蚀剂缓蚀性能的影响

Tab. 1 The influence of mass concentration on the four single corrosion inhibitors corrosion inhibition performance

PASP	$\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	10	20	30	40	50	100	
	$\eta/\%$	34.3	42.6	47.1	48.9	50.3	68.7	
PAPEMP	$\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	5	10	15	20	25	50	100
	$\eta/\%$	45.8	56.6	65.4	72.3	70.2	73.6	74.8
N-API	$\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	10	20	30	40	50	100	
	$\eta/\%$	36.5	44.3	50.2	56.7	58.1	73.0	
ZnSO <sub>4</sub>	$\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	2	4	6	8	10	50	
	$\eta/\%$	9.1	12.3	8.7	5.5	8.3	11.8	

## 2.2 复合缓蚀剂浓度优化的正交实验研究

为了确定每种单一缓蚀剂以及复合缓蚀剂可能的协同作用,通过正交试验设计了L<sub>9</sub>(3<sup>4</sup>)正交方案,确定了复合缓蚀剂中各化合物的质量浓度.选择PASP,PAPEMP,N-API,ZnSO<sub>4</sub>作为复合缓蚀剂的主要研究成分,包含4个质量浓度因素,每个因素包括3个质量浓度水平,如表2所示.

表2 正交试验中各因素和水平的对应值

Tab. 2 Various factors and levels in orthogonal test

Levels	Factors			
	$\rho_{\text{PASP}}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho_{\text{PAPEMP}}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho_{\text{ZnSO}_4}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\rho_{\text{N-API}}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$
	A	B	C	D
1	20	15	2	30
2	30	20	4	40
3	40	25	6	50

表3显示了由正交软件得到的9组试验方案,利用失重法测试这9组方案的缓蚀性能,通过将所有实验在每种水平下每个因子的抑制效率取平均值,计算出每个因子对其单独水平的响应,根据平均值(K),极差值(R)以确定每个因素的影响.相较于4种单一缓蚀剂的缓蚀率而言,正交实验的每组方案均有较高的缓蚀率,具有明显的协同作用.根据不同缓蚀剂的K值能够确定各药物的最优水平,根据极差值(R)确定了由高到低影响缓蚀效率的缓蚀剂依次为:PASP,N-API,PAPEMP,ZnSO<sub>4</sub>.复合缓蚀剂的最优组合PASP,PAPEMP,N-API,ZnSO<sub>4</sub>分别为30,20,40和4 mg/L.利用失重法测试了最优组合的缓蚀性能,其缓蚀率可达97.6%.

## 2.3 电化学测试

图1显示了在500 mL 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液中,分别加入100 mg/L 4种单一缓蚀剂PASP,PAPEMP,N-API,ZnSO<sub>4</sub>和最优组合复合缓蚀剂(PASP,PAPEMP,N-API,ZnSO<sub>4</sub>分别为30,20,40和4 mg/L)的情况下,碳钢的Tafel极化曲线,同时以空白组做对比.从图1可以看出,当在腐蚀介质中添加100 mg/L 4种单一缓蚀剂PASP,PAPEMP,N-API,ZnSO<sub>4</sub>时,Tafel曲线的阴极和阳极支向电流密度降低的方向移动的趋势很小.相对于单一缓蚀剂,当加入复合缓蚀剂时,Tafel曲线的电流密度向电流密度低的方

向移动趋势明显增大,这表明与单一缓蚀剂相比,复合缓蚀剂更有效地抑制了金属在酸性介质中的腐蚀.相应的极化参数在表 4 中给出,其中  $E_{\text{corr}}$  是腐蚀电位,  $\beta_a$  是阳极塔菲尔斜率,  $\beta_c$  是阴极塔菲尔斜率,  $J_{\text{corr}}$  是腐蚀电流密度,  $\eta_j$  表示缓蚀效率.

表 4 显示了使用和不使用各种质量浓度的抑制剂时电解质的极化参数变化情况.可以看出,复合抑制剂会导致腐蚀速率显著降低,从而使阳极和阴极 Tafel 曲线均移动至较低的电流密度.复合缓蚀剂对阳极斜率的影响比对阴极塔菲尔斜率的影响更为明显,这也证实了通过添加复合抑制剂可以有效地抑制被测溶液中碳钢腐蚀的阳极过程.在 PASP, PAPEMP, N-API,  $\text{ZnSO}_4$  分别为 30, 20, 40 和 4 mg/L 时,缓蚀率达到最大值 96.1%.这种腐蚀抑制作用可归因于复合缓蚀剂在碳钢表面上形成了吸附性预膜,进而防止了碳钢的进一步腐蚀.

表 3 正交试验直观分析及复合缓蚀剂质量浓度的优化

Tab. 3 Intuitive analysis of orthogonal test and combination optimization

No.	Factors				$\eta/\%$
	A	B	C	D	
1	1	1	1	3	72.6
2	1	2	2	2	85.3
3	1	3	3	1	75.4
4	2	1	2	1	82.7
5	2	2	3	3	92.2
6	2	3	1	2	93.6
7	3	1	3	2	82.8
8	3	2	1	1	79.0
9	3	3	2	3	86.8
$K_1$	77.767	79.367	81.733	83.867	
$K_2$	89.500	85.500	84.933	87.233	
$K_3$	82.867	85.267	83.467	79.033	
R	11.733	6.133	3.200	8.200	
Optimized factor	$A_2$	$B_2$	$C_2$	$D_2$	
Optimized composites	$A_2B_2C_2D_2$				97.6

表 4 20# 碳钢在 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中的极化参数

Tab. 4 Polarization parameter parameters of 20# carbon steel in 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$

Corrosion inhibitor	$\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$E_{\text{corr}}$ (vs. SCE)/mV	$J_{\text{corr}}/(\mu\text{A} \cdot \text{cm}^2)$	$\beta_a/(\text{mA} \cdot \text{dec}^{-1})$	$-\beta_c/(\text{mA} \cdot \text{dec}^{-1})$	$\eta_j/\%$
Blank	0	510	2232	104.4	116.7	—
PASP	100	492	747.7	188.0	120.1	66.5
$\text{ZnSO}_4$	100	502	1178.5	140.8	125.8	47.2
PAPEMP	100	488	388.4	215.2	139.5	82.6
N-API	100	488	341.5	227.9	129.7	84.7
Composites	$\rho_{\text{PASP}} : \rho_{\text{PAPEMP}} : \rho_{\text{N-API}} : \rho_{\text{ZnSO}_4} = 30 : 40 : 20 : 4$	436	87.0	272.3	142.1	96.1

图 2 显示了在 500 mL 0.5 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中,空白组及分别加入 100 mg/L 4 种单一缓蚀剂 PASP, PAPEMP, N-API,  $\text{ZnSO}_4$  和最优组合复合缓蚀剂(PASP, PAPEMP, N-API,  $\text{ZnSO}_4$  分别为 30, 20, 40 和 4 mg/L)的情况下,碳钢的交流阻抗图(Nyquist).如图 2 所示,与不加缓蚀剂相比,加入缓蚀剂后,容抗弧的

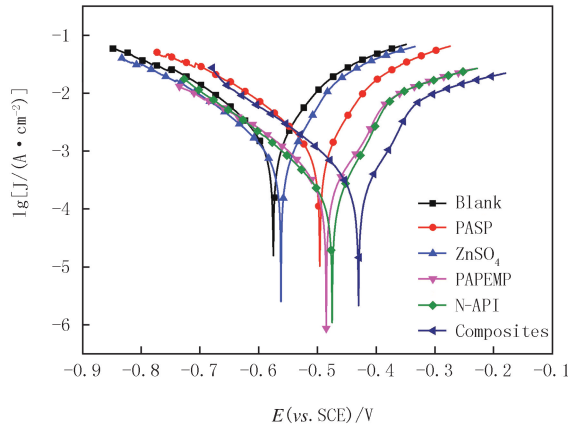


图1 4种单一缓蚀剂和最优组合复合缓蚀剂在 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液的极化曲线

Fig.1 Polarization curves of four single inhibitors and the optimal combination of composite inhibitors in 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution

直径呈现不同程度的增加,说明缓蚀剂的缓蚀效率也不断增加,其中复合缓蚀剂的缓蚀效果最佳,这表明复合缓蚀剂协同作用后,金属表面的防护膜逐渐变得紧凑,从而改善了碳钢的防护性能.此外,Nyquist显示了一个稍微凹入的半圆形电容器电路,这归因于固体电极表面在腐蚀过程中固有的异质性,通常被称为弥散效应<sup>[6]</sup>.因此,图2的阻抗谱可以通过图3所示的等效电路拟合.其中, $R_s$ 是溶液电阻、 $R_{ct}$ 是电荷转移电阻、CPE(Constant Phase Element)为恒定相元件,用来弥补阻抗测试过程中出现的非理想因素,通过模拟电路得到的结果列于表5中.

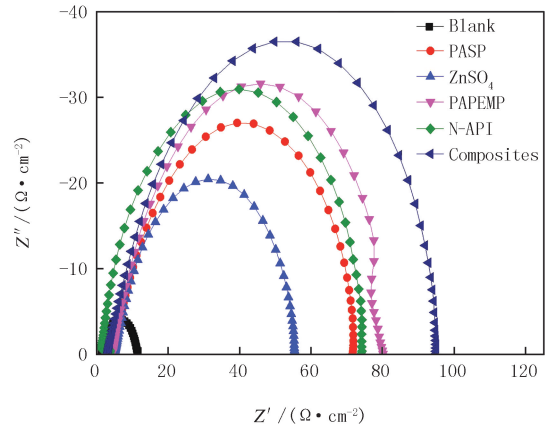


图2 4种单一缓蚀剂和最优组合复合缓蚀剂在 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液的阻抗曲线

Fig.2 Impedance curves of four single inhibitors and the optimal combination of composite inhibitors in 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution

由表5可知,空白对照组的电荷转移电阻  $R_{ct}$  很小,但在加入不同的缓蚀剂后  $R_{ct}$  明显增大,说明随着缓蚀剂的加入使得电极表面的环境发生了很大变化.在 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中加入复合缓蚀剂(PASP,PAPEMP,N-API,ZnSO<sub>4</sub> 分别为 30,20,40 和 4 mg/L)后的缓蚀效率能够达到 95.5%,表明复合缓蚀剂可以有效抑制电荷转移行为,可代替水分子通过在电极/溶液界面的吸附作用于碳钢的表面.此外,从缓蚀效率可以看出,复合缓蚀剂体现了优异的协同作用,较 100 mg/L 不同的单一缓蚀剂而言,复合缓蚀剂的缓蚀性能有了明显提高.

2.4 扫描电镜分析

图4分别显示了20#碳钢片在不加缓蚀剂(a)和加入最优组合(PASP,PAPEMP,N-API,ZnSO<sub>4</sub> 分别为 30,20,40 和 4 mg/L)的复合缓蚀剂(b)在 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 介质中浸泡 12 h 的表面形态<sup>[17]</sup>.从图4(a)可以看出,由于强腐蚀介质的作用,碳钢的表面非常粗糙并且存在不规则的凹坑,这证明了在不添加复合缓蚀剂时,溶液中的碳钢材料被严重腐蚀.图4(b)

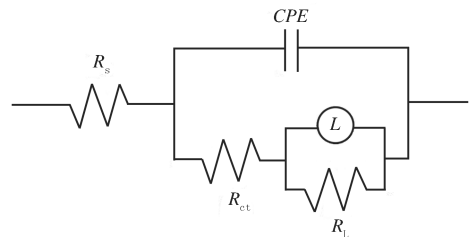


图3 EIS等效电路图

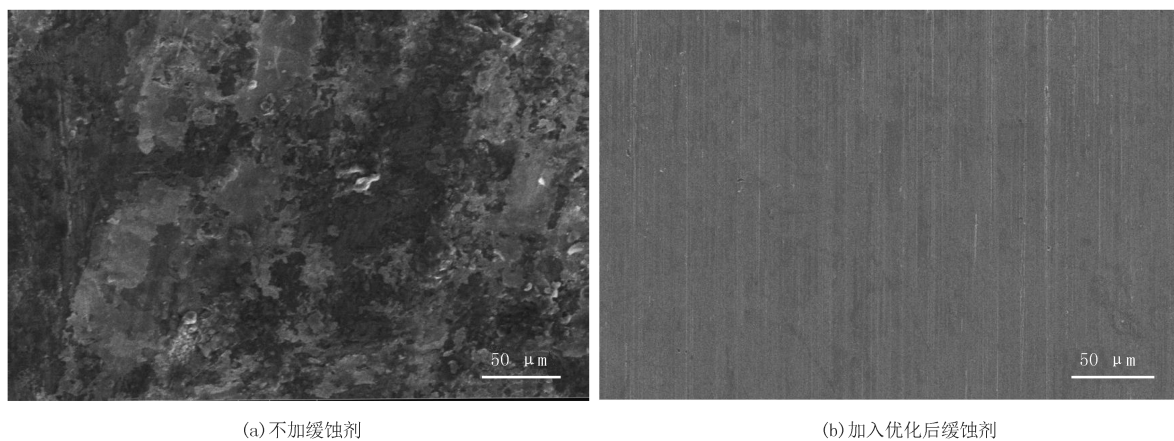
Fig.3 EIS equivalent circuit diagram

腐蚀介质中的碳钢表面几乎不存在腐蚀现象,表现了出色的缓蚀效果.以上分析结果表明,在腐蚀溶液中加入复合缓蚀剂后,20#碳钢能够得到很好的保护,进一步证实了,吸附性保护膜的形成提供了抗腐蚀的保护性能,从而表现出优异的缓蚀性能<sup>[18]</sup>.

表 5 20#碳钢在 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的 EIS 参数

Tab. 5 EIS parameters of 20# carbon steel in 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Corrosion inhibitor	$\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$R_s / (\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$	$n$	$R_{ct} / (\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$	$\eta_E / \%$
Blank	—	1.31	0.85	8.64	—
PASP	100	1.28	0.84	89.0	78.8
ZnSO <sub>4</sub>	100	1.25	0.81	85.6	60.2
PAPEMP	100	1.90	0.86	90.1	86.9
N-API	100	1.83	0.85	90.3	89.2
Composites	$\rho_{\text{PASP}} : \rho_{\text{PAPEMP}} : \rho_{\text{N-API}} : \rho_{\text{ZnSO}_4} = 30 : 40 : 20 : 4$	1.96	0.86	91.0	95.5



(a) 不加缓蚀剂

(b) 加入优化后缓蚀剂

图4 碳钢的SEM分析

Fig.4 SEM analysis of carbon steel

### 3 结 论

本研究制备了一种适用于油田生产的绿色复合型缓蚀剂.通过失重法测试研究了 4 种单一缓蚀剂 PASP,PAPEMP,N-API,ZnSO<sub>4</sub> 在 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的缓蚀效率,以及利用 L9(3<sup>4</sup>) 的正交试验验证了 4 种缓蚀剂的协同作用.结果表明,由 PASP,PAPEMP,N-API,ZnSO<sub>4</sub> 组成的复合缓蚀剂的最佳质量浓度分别为 30,20,40 和 4 mg/L,其缓蚀率可达 97.6%;电化学测试表明该复合材料为阳极型缓蚀剂,在碳钢表面形成了一层保护层,抑制了金属的溶解和阴极过程,表现出明显的协同作用;SEM 分析结果表明,在加入复合缓蚀剂后,对 20#碳钢具有显著的缓蚀效果.

### 参 考 文 献

- [1] AL-SHIHRY S S, SAYED A R, ABD EL-LATEEF H M. Design and assessment of a novel poly(urethane-semicarbazides) containing thiazoles on the backbone of the polymers as inhibitors for steel pipelines corrosion in CO<sub>2</sub>-saturated oilfield water[J]. Journal of Molecular Structure, 2020, 1201: 127223.
- [2] GAO Y H, WARD L, FAN L H, et al. A study of the use of polyaspartic acid derivative composite for the corrosion inhibition of carbon steel in a seawater environment[J]. Journal of Molecular Liquids, 2019, 294: 111634.
- [3] HOU B S, ZHANG Q H, LI Y Y, et al. A pyrimidine derivative as a high efficiency inhibitor for the corrosion of carbon steel in oilfield produced water under supercritical CO<sub>2</sub> conditions[J]. Corrosion Science, 2020, 164: 108334.
- [4] ONYEACHU I B, OBOT I B, ADESINA A Y. Green corrosion inhibitor for oilfield application II: The time-evolution effect on the sweet corrosion of API X60 steel in synthetic brine and the inhibition performance of 2-(2-pyridyl)benzimidazole under turbulent hydrodynam-

- ics[J].Corrosion Science,2020,168:108589.
- [5] DEVIKALA S,KAMARAJ P,ARTHANAREESWARI M, et al.Green Corrosion inhibition of mild steel by Asafoetida extract extract in 3.5% NaCl[J].Materials Today:Proceedings,2019,14:590-601.
- [6] FENG L,ZHANG S T,QIANG Y J, et al.The synergistic corrosion inhibition study of different chain lengths ionic liquids as green inhibitors for X70 steel in acidic medium[J].Materials Chemistry and Physics,2018,215:229-241.
- [7] 毛海英,徐章法.聚天冬氨酸阻垢缓蚀剂的量子化学研究[J].工业用水与废水,2007,38(5):12-15.  
MAO H Y,XU Z F.Quantum chemistry study of polyaspartic acid scale-corrosion inhibitor[J].Industrial Water & Wastewater,2007,38(5):12-15.
- [8] ZHANG Y,YIN H Q,ZHANG Q S, et al.Synthesis and characterization of novel polyaspartic acid/urea graft copolymer with acylamino group and its scale inhibition performance[J].Desalination,2016,395:92-98.
- [9] WANG C,CHEN J X,HAN J, et al.Enhanced corrosion inhibition performance of novel modified polyaspartic acid on carbon steel in HCl solution[J].Journal of Alloys and Compounds,2019,771:736-746.
- [10] CHAI C X,XU Y H,LI D Y, et al.Cysteamine modified polyaspartic acid as a new class of green corrosion inhibitor for mild steel in sulfuric acid medium: Synthesis, electrochemical, surface study and theoretical calculation[J].Progress in Organic Coatings,2019,129:159-170.
- [11] CHAI C X,XU Y H,SHI S C, et al.Functional polyaspartic acid derivatives as eco-friendly corrosion inhibitors for mild steel in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution[J].RSC Advances,2018,8(44):24970-24981.
- [12] 胡松青,胡建春,石鑫,等.咪唑啉衍生物缓蚀剂的定量构效关系及分子设计[J].物理化学学报,2009,25(12):2524-2530.  
HU S Q,HU J C,SHI X, et al.QSAR and molecular design of imidazoline derivatives as corrosion inhibitors[J].Acta Physico-Chimica Sinica,2009,25(12):2524-2530.
- [13] 任晓光,王新颖,许文.2-甲基咪唑啉及其复配缓蚀剂在高硬度电解质水溶液中的缓蚀性能[J].腐蚀与防护,2009,30(11):775-777.  
REN X G,WANG X Y,XU W.Inhibition efficiency of 2-methyl imidazone and its compound corrosion inhibitor in high hardness electrolyte solution[J].Corrosion & Protection,2009,30(11):775-777.
- [14] CHAI C X,XU Y H,XU Y, et al.Dopamine-modified polyaspartic acid as a green corrosion inhibitor for mild steel in acid solution[J].European Polymer Journal,2020,137:109946.
- [15] 杨国华,王贺振,杨普江,等.有机膦缓蚀剂 YWY 的缓蚀性能评价[J].石油大学学报(自然科学版),2000,24(6):55-56.  
YANG G H,WANG H Z,YANG P J, et al.Property evaluation of organic phosphorus corrosion inhibitor YWY in bitter salt water[J].Journal of the University of Petroleum,China(Edition of Natural Science),2000,24(6):55-56.
- [16] ZHANG B R,HE C J,WANG C, et al.Synergistic corrosion inhibition of environment-friendly inhibitors on the corrosion of carbon steel in soft water[J].Corrosion Science,2015,94:6-20.
- [17] 电力行业电厂化学标准化技术委员会.DL/T 523-2007《化学清洗缓蚀剂应用性能评价指标及试验方法》[S].北京:中国标准出版社,2007.
- [18] 姜亚玲,吕小改,岑世宏,等.聚天冬氨酸与聚丙烯酸等协同作用的缓蚀阻垢性能研究[J].河南化工,2020,37(4):11-14.  
JIANG Y L,LYU X G,CEN S H, et al.Study on corrosion and scale inhibition of polyaspartic acid with polyacrylic acid synergistic[J].Henan Chemical Industry,2020,37(4):11-14.

## Study on preparation and performance of green composite corrosion inhibitor

Wang Xiaohui<sup>1</sup>, Li Zhenhua<sup>1</sup>, Wang Hongzheng<sup>1</sup>, Liu Ruixue<sup>2</sup>, Li Xianghui<sup>1</sup>, Deng Gang<sup>1</sup>

(1. Isotope Institute Co., Ltd., Henan Academy of Sciences, Zhengzhou 450015, China;

2. College of Material and Chemical Engineering, Zheng Zhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China)

**Abstract:** A green composite corrosion inhibitor was prepared from polyaspartic acid (PASP), polyamino polyether methylidene phosphonic acid (PAPEMP), N-(3-aminopropyl)imidazole (N-API) and zinc sulfate (ZnSO<sub>4</sub>). Its synergistic effect on inhibiting 20# carbon steel corrosion in 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution was studied. The experimental results show that when the mass concentrations of PASP, PAPEMP, N-API and ZnSO<sub>4</sub> in the composite inhibitor is 30, 20, 40 and 4 mg/L respectively, the inhibition rate can reach 97.6%. The electrochemical tests show that the inhibitor is an anodic inhibitor, which inhibits the dissolution of metal and cathodic process, showing obvious synergistic effect. SEM surface analysis shows that the composite corrosion inhibitor has significant corrosion inhibition performance.

**Keywords:** composite corrosion inhibitor; carbon steel; weight loss method; electrochemical

[责任编辑 赵晓华 陈留院]