

影響溶油成膜型防蝕劑防蝕效果之 環境因素探討

蘇俊吉* 著

Effect of Environmental Factors on The Efficiency of Oil-Soluble,
Film-Forming Corrosion Inhibitors

Chun-Chi Su

摘 要

本研究主要利用重量損失法及交流阻抗技術來探討溫度、流速、氯離子濃度和油水比等環境因素對溶油成膜型防蝕劑之防蝕效果的影響，結果顯示溫度、流速和低油水比對防蝕劑劣化的影響程度大於氯離子的作用，溶液中油的存在會促進防蝕劑的防蝕效果，油在其劣化過程扮演雙重角色，最後並對防蝕劑的劣化行為加以討論。

ABSTRACT

The effects of environmental factors, such as temperature, flow rate, chloride ion and oil/brine ratio, on the efficiency of oil-soluble, film-forming corrosion inhibitors were investigated by the measurements of weight loss and polarization resistance. The results show that the temperature, flow rate and oil/brine ratio are the main factors affecting the efficiency of corrosion inhibitors. The oil phase can enhance the inhibition efficiency and play a dual role on the decay of inhibitor film. Finally, the decay process of inhibitor film on the metal surface is discussed.

一、前 言

二氧化碳腐蝕是油氣生產設施常見的腐

蝕問題，例如油管和輸氣管線，一般稱為甜蝕(Sweet Corrosion)，美國防蝕協會(NACE)成立 T-1-3 委員會來調查及討論此類腐

*中油煉製研究所工業材料組

Industrial Material Dept., Refining & Manufacturing Research Center, CPC.

蝕問題的控制，二氧化碳腐蝕主要是二氧化碳溶於水溶液中形成碳酸，和鋼材起反應，其反應速率受陰極氫離子還原所控制，其腐蝕生成物為碳酸鐵(FeCO_3)，碳酸鐵熱力學的穩定性也會影響二氧化碳腐蝕速率及型態⁽¹⁾，在高溫下($>100^\circ\text{C}$)，鋼材表面會形成一層緻密穩定的銹層，導致腐蝕速率降低，二氧化碳所引起的腐蝕型態主要有均勻腐蝕($<60^\circ\text{C}$)、孔蝕($60^\circ\text{C}\sim 130^\circ\text{C}$)和環蝕(Ringworm Corrosion)，控制此類腐蝕問題常用的方法為(a)材料選用：一般採用13% Cr鋼材取代N-80碳鋼；(b)加注防蝕劑：採用 API N-80碳鋼的油管或 API X-52的輸氣管線均需加注防蝕劑。

防蝕劑的種類繁多，其中以含氮有機化合物被公認效果最佳^(2,3)，例如胺系、醯胺系、直鏈胺氧系和季胺鹽，此類防蝕劑又分為成膜型(Filmers)和鈍態型(Passivators)，成膜型防蝕劑主要是在金屬表面上形成一層緊密的物理障礙層，阻止環境侵蝕因子和鋼材接觸，而達到降低腐蝕的效果，鈍態型防蝕劑是藉著和金屬反應，在其表面上形成金屬氧化膜，此類防蝕劑最大缺點為當添加濃度不夠時，易發生孔蝕，不適於在油氣生產設施上使用，而成膜型防蝕劑又分為溶油型、溶水型和分散型(Dispersible)三種，其中以溶油型效果最佳⁽⁴⁾，因此溶油成膜型防蝕劑(Oil-Soluble, Film-Forming Corrosion Inhibitors)被廣泛地使用在油氣生產設備上，以抑制二氧化碳所引起的腐蝕問題，現場防蝕劑的添加方式主要有連續加注法、分批加注法(Batch Treatment)和地層擠注法，雖然近年來有報告^(5,6)指出以連續加注法效果最佳且較經濟，但礙於舊設備未預留加注管及週邊設備等問題，目前大部份生產井仍採用分批加注法，即每隔一段時間才加

注一次防蝕劑，此時防蝕劑在金屬表面的持久性決定了添加週期及防蝕效果。

溶油成膜型防蝕劑的抑制機構如圖 1 所示，防蝕劑有很強的極性端，可吸附在金屬表面，另一端為一長的碳氫鏈，具親油性，可吸附油類，而形成一層類似塗膜的物理性阻絕膜，可避免侵蝕因子和金屬接觸起反應，對分批加注法而言，防蝕效果完全決定在這層防蝕劑膜的持久性，即所謂膜壽命(Film Life)，Kazuyuki Suzuki 等人⁽²⁾指出分子量大於200和含 9 個碳的直鏈含氮有機化合物防蝕效果最佳，此外雙鍵且直鏈分支較少的分子結構，防蝕效果亦佳。

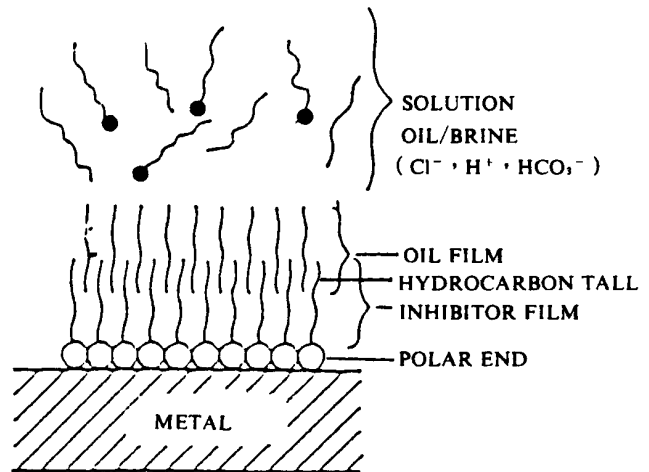


圖 1 溶油成膜型防蝕劑成膜機構示意圖

Fig.1 A schematic diagram of the action of an oil soluble, film forming corrosion inhibitor.

本研究主要是探討此類防蝕劑於現場應用時，環境因素對其防蝕效果的影響，包括溫度、氫離子濃度、油水比和流速等，並對防蝕劑膜的劣化行為加以討論，以提供選用和現場使用此類防蝕劑的參考依據。

二、實驗方法

實驗用材質為 API N-80 鋼材，其化學組成如表 1 所示，試片車製成直徑 5 mm，長 20 mm 之圓柱狀試片，用砂紙研磨至 600 號，防蝕劑採用二種商業化溶油成膜型防蝕劑，並和煤油混合製備成所需濃度，為模擬現場分批加注法，測試用試片首先浸泡在防蝕劑中成膜，然後再置入測試溶液中，溶液主要為飽和二氧化碳的氯化鈉溶液，兩相溶液的油相為煤油。

重量損失法主要藉著迴輪測試儀（如圖 2），以模擬油和水共存的兩相環境，重量測量至 0.1mg。

電化學測試主要利用交流阻抗技術來量測極化阻抗值，所使用儀器為 HP3562A 動態訊號分析儀和 Solartron 1286 恆電位儀所組成的系統，電壓變化為 20 mV，頻率測試範圍為 100 KHz 至 10 mHz，參考電極為 Ag/AgCl 電極，輔助電極為白金。

三、結果

表 1 API N-80 之化學組成 (wt%)
Table 1 The Chemical composition of API N-80 steel (wt%).

Alloy	Fe	C	Mn	Si	S	Mo
N-80	Bal.	0.32	0.91	0.10	0.03	0.08

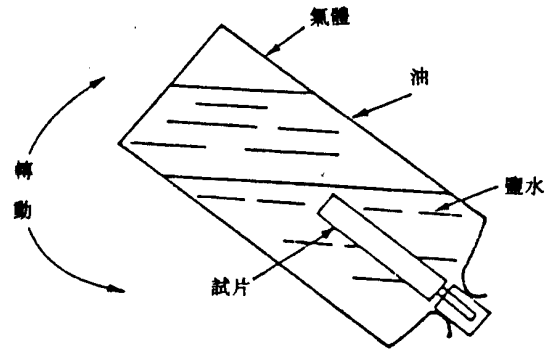


圖 2 迴輪測試示意圖

Fig.2 A schematic diagram of the wheel test.

1. 防蝕劑膜持久性評估

圖 3 為經二種 10% 濃度防蝕劑 A 和 B 處理及無防蝕劑處理的 N-80 試片置於飽和 CO₂ 的 100ppm NaCl 溶液中，於不同時間

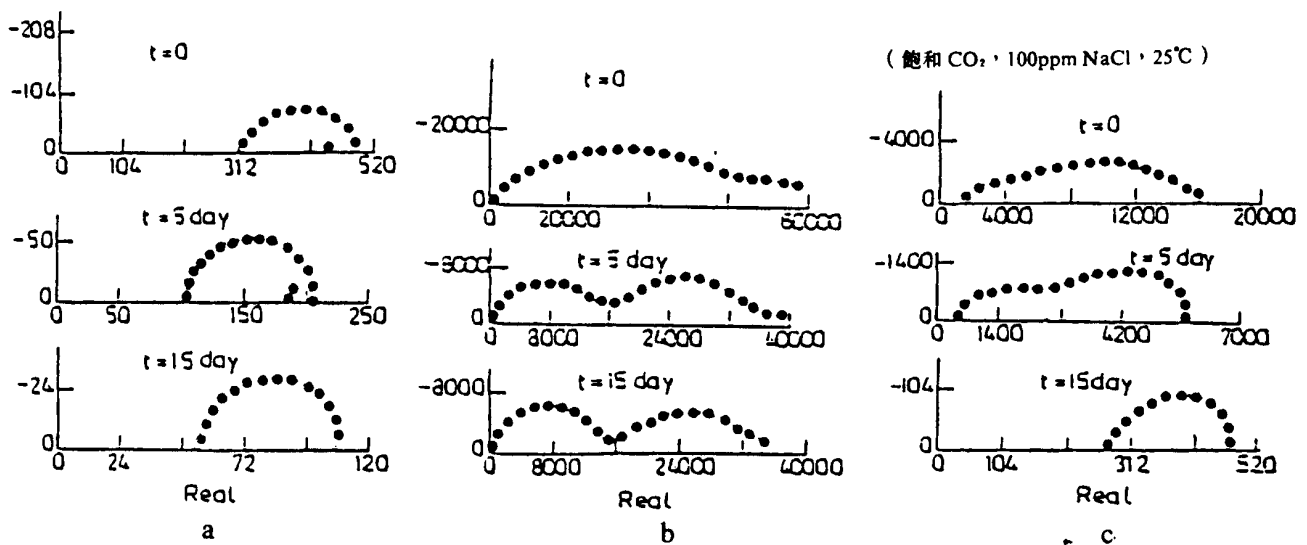


圖 3 Nyquist plots 隨時間之變化 (a) 無防蝕劑處理 (b) 防蝕劑 A (c) 防蝕劑 B

Fig.3 The Nyquist plots of the specimens immersed in water (a) without inhibitor (b) with 10% inhibitor A (c) with 10% inhibitor B and then in test solution after different immersion periods.

所測得的 Nyquist Plots。無防蝕劑處理的試片(圖 3 (a))其起始極化阻抗值(以下簡稱 $R(t)$ 值)約為 $180 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$ ，隨時間增加其 $R(t)$ 值降低，經防蝕劑 A 和 B 處理的試片(圖 3 (b)·(c))也有相同的趨勢，但其起始 $R(t)$ 值分別 $75 \text{ Kohm}\cdot\text{cm}^2$ 和 $15.6 \text{ Kohm}\cdot\text{cm}^2$ ，約為無防蝕劑處理的 420 倍和 87 倍，近於三個 Order 的差異，顯示經防蝕劑處理後試片腐蝕速率大為降低，隨浸置時間增加，有防蝕劑處理的試片，其 Nyquist Plots 由二個重疊的半圓變成二個明顯的半圓，依照 G. W. Walter⁽⁷⁾ 之等效電路模式解釋，此時金屬表面防蝕劑膜具多孔性 (Porous)，水溶液中侵蝕因子藉此通道和金屬起反應，當時間更久 (例如 15 天)，防蝕劑 B 的 Nyquist Plots 和無防蝕劑處理者均類似，為一個半圓，比較圖 3 (a) 上圖和圖 3 (c) 下圖，此現象顯示此時金屬表面上的防蝕劑已完全失去保護性，即當有防蝕劑處理的試片，其極化阻抗值 $R(t)$ 降低至和無防蝕劑之試片起始極化阻抗值 (定義為 $R_b(0)$) 相同時，此時的時間即為防蝕劑的膜壽命 (t_r)，為更清楚表示此一關係，參數 $F(t)$ 被定義為

$$F(t) = R(t) / R_b(0)$$

當 $t = t_r$ 時， $R(t_r) = R_b(0)$ ，此時 $F(t_r) = 1$

$F(t) > 1$ 即代表在時間 t 時，試片上的防蝕劑尚未完全失去保護性，反之， $F(t) \leq 1$ 時，防蝕劑已完全失去保護性，依上述關係式，將圖 3 Nyquist Plots 所得的 $R(t)$ 值轉換為 $F(t)$ 值再對時間 t 作圖，如圖 4 所示，可清楚看出各種防蝕劑隨時間劣化的趨勢及其壽命，例如由此圖可知防蝕劑 A 膜持久性較防蝕劑 B 為佳，而防蝕劑 B 膜壽命約為 10 天，經 24 天實驗後，試片外觀如圖 5，可發現經防蝕劑 A 處理的試片仍保有金屬光澤 ($F(t) \gg 1$)，其餘二者表面 (F

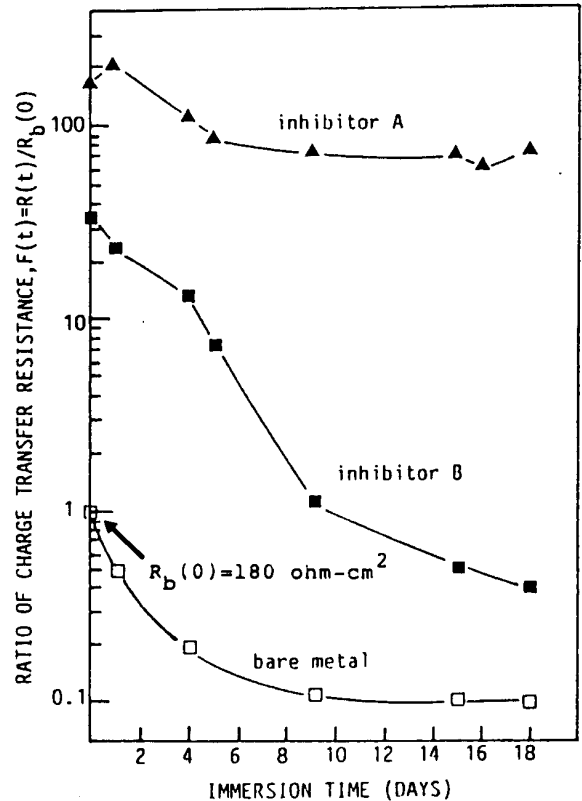


圖 4 $F(t)$ 對時間 t 的關係圖

Fig.4 The relationship between $F(t)$ and t .

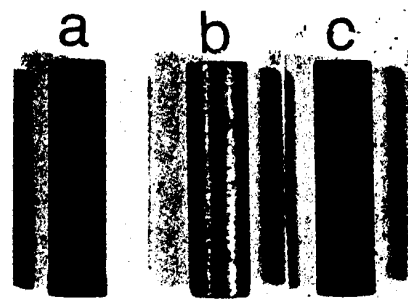


圖 5 為圖 3 交流阻抗量測結束後試片外觀 (a)無防蝕劑處理 (b)防蝕劑 A (c)防蝕劑 B

Fig.5 Appearances of specimens immersed in water (a)without inhibitor (b)with inhibitor A (c)with inhibitor B after AC impedance test.

($t < 1$) 已被一層黑色腐蝕生成物所覆蓋，此結果和交流阻抗數據有一致性。在溶油成膜型防蝕劑的選用上，膜持久性評估是一個重要步驟，其中包括環境因素對此特性的影響。

2. 氯離子濃度效應

圖 6 為經濃度為 10% 防蝕劑 B 處理的試片在不同氯化鈉濃度之溶液中所測得的 $R(t)$ 值，發現 $R(t)$ 值隨氯離子濃度增加而降低，氯化鈉濃度由 0.01% 增至 3% 時(約 2 個 Order)， $R(t)$ 約僅降低為前者之 0.57 倍。

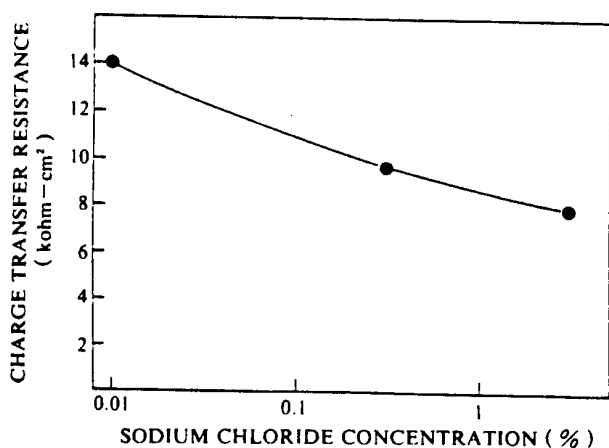


圖 6 經防蝕劑 B 處理的試片在不同氯化鈉濃度的溶液中極化阻抗值的變化(25°C, 飽和 CO₂)

Fig.6 The variety of charge transfer resistance with sodium chloride concentration in solution for the specimens treated in water with inhibitor B (25°C, saturated CO₂)

3. 溫度效應

圖 7 為經濃度為 10% 防蝕劑 B 處理的試片在不同溫度下 $R(t)$ 值的變化，此圖顯示 $R(t)$ 值隨溫度升高而降低，溫度由 25°C 升至 150°C (約升 5 倍)，其 $R(t)$ 值降為 25°C 時的 0.1 倍，約一個 Order 的變化。

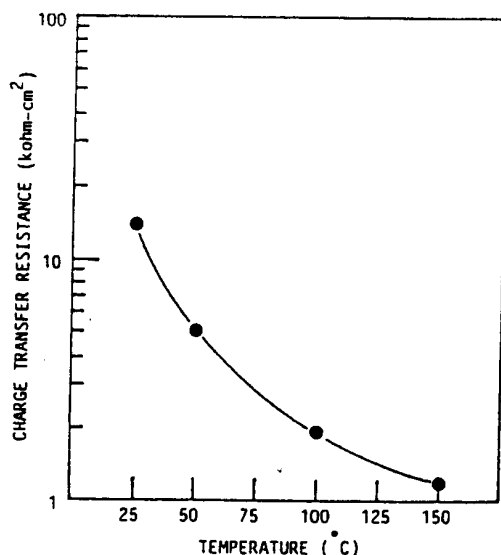


圖 7 經防蝕劑 B 處理的試片在不同溫度的 100ppm NaCl 溶液中極化阻抗值的變化

Fig.7 The variety of charge transfer resistance with temperature for the specimens treated in water with inhibitor B in 100ppm NaCl solution.

以上結果顯示溫度對防蝕劑的作用遠大於氯離子濃度的效應。

4. 油水比效應

隨各地區井況不同，油氣生產井有不同比例的油水 (Oil/Brine) 析出量，甚至對同一口井，不同深度及使用時間，也有不同比例的油水析出，現場可藉 PVT 試驗求得，此處的油可能為凝結油或原油，以往研究此類防蝕劑問題著重在單相水溶液腐蝕行為的探討，對油水共存環境中的特性較少被提及，尤其是油相對防蝕劑的作用。

圖 8 為由重量損失法所求得有防蝕劑處理和無防蝕劑處理試片在不同油含量溶液中的腐蝕速率。無防蝕劑處理的 N-80 試片，其腐蝕速率隨油含量增加而降低，當油含量超過 60% 時，腐蝕速率急遽降低，在 90% 以上油含量時，腐蝕速率降至 5 mpy

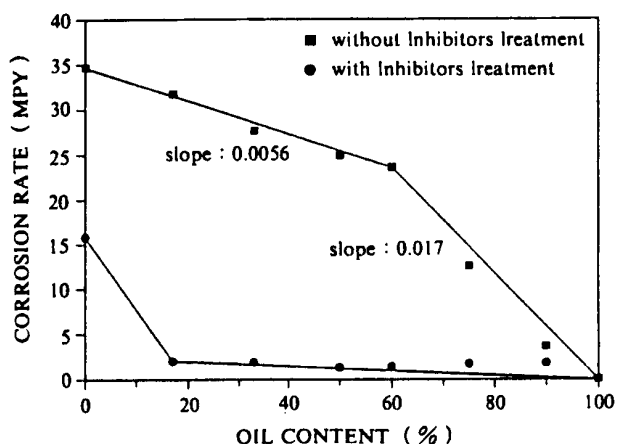


圖 8 經防蝕劑 A 和無防蝕劑處理的 N-80 試片，其腐蝕速率和油含量的關係

Fig.8 The corrosion rate of N-80 steel with and without inhibitor A treatment in different rate of oil and brine content (40°C, 600psi CO₂, 3% NaCl)

以下，經防蝕劑處理的試片，其腐蝕速率亦隨油含量增加而降低，至18%以上油含量時，腐蝕速率降至一穩定值，約 2 mpy 左右。

圖 9 為根據圖 8 的數據所計算得到的防蝕劑之防蝕率 (Protection Percentage)，防蝕率在油含量為 0 時 (即單相水溶液) 約為 34%，在油含量高於 18% 以上時，防蝕率高達 85% 以上，顯示溶液中油的存在會促進溶油成膜型防蝕劑的防蝕效果，且此類防蝕劑並不適合應用在不含油的單相水溶液環境中。

為進一步探討油及水溶液對金屬表面防蝕劑膜劣化的作用，遂將經防蝕劑處理過的試片，在不同油水比的溶液中浸置後，移至飽和 CO₂ 的氯化鈉水溶液中作交流阻抗量測。

圖 10 為經防蝕劑處理的試片在不同油水比溶液浸置 30 分鐘後，在 3% NaCl 水溶

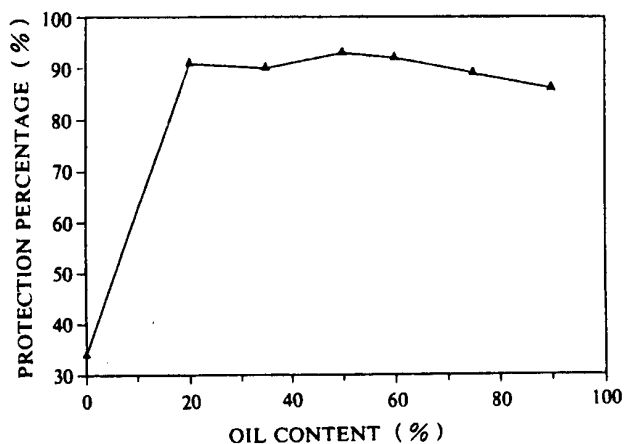


圖 9 防蝕率和油含量的關係

Fig.9 The relationship of inhibitor protection percentage and oil content.

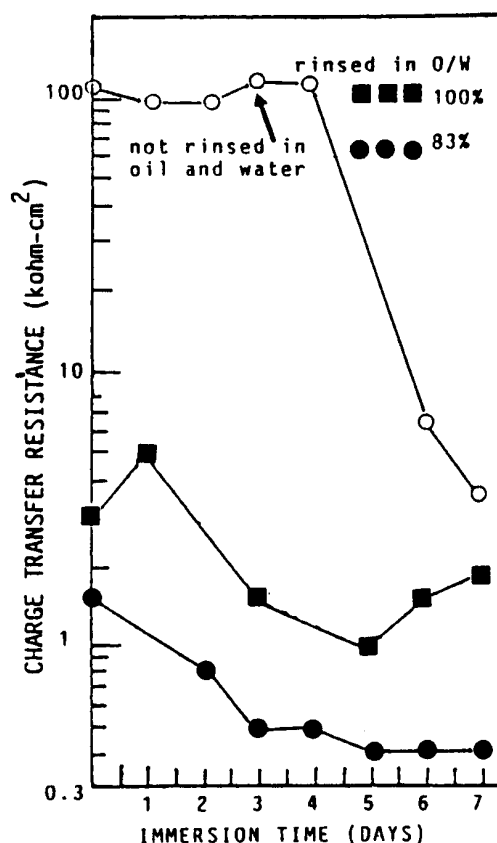


圖 10 有防蝕劑 A 處理的試片，經不同油水比浸置後，在 25°C，飽和 CO₂ 的 3% NaCl 溶液中極化阻抗值的變化

Fig.10 The variety of charge transfer resistance with immersion time for the specimen with inhibitor A after exposed to different oil content (25 °C, saturated CO₂, 3% NaCl)

液中所測得之 $R(t)$ 值隨時間的變化，未經油水浸置的試片 $R(t)$ 值維持最高，經 100% 油含量的溶液浸置後， $R(t)$ 值降低為前者的 $\frac{1}{3}$ 左右，在 83% 油含量的溶液浸置後的試片， $R(t)$ 比 100% 油含量溶液中者更低，圖 11 顯示經單相水溶液（油含量為 0）浸置後的試片 $R(t)$ 值最低， $R(t)$ 值隨浸置溶液油含量增加而增加，以上電化學結果說明試片表面上的防蝕劑經油和水溶液作用後會有劣化現象，其中在單相水溶液中劣化最為嚴重，隨著油含量增加，劣化程度越小，此結果和重量損失法結果一致（圖 9）。

5. 流速效應

圖 12 為經防蝕劑處理後的試片，在靜態和攪拌的 100% 油含量溶液中浸置不同時間後，在 3% NaCl 水溶液中所測得的 $R(t)$ 值，在此二個條件下， $R(t)$ 值均隨浸漬時間

增加而降低，並在很短時間即降至一穩定值，在靜態系統中，此值約為 40 Kohm-cm^2 至 50 Kohm-cm^2 ，攪拌系統約為 2 Kohm-cm^2 至 3 Kohm-cm^2 ，顯示流速的作用會加速試片表面防蝕劑的劣化，此外， $R(t)$ 值不隨時間變化而存在一穩定值的現象，反應出油對防蝕劑的作用並不是完全負面的除去作用，而存在另一個反向的正面作用。

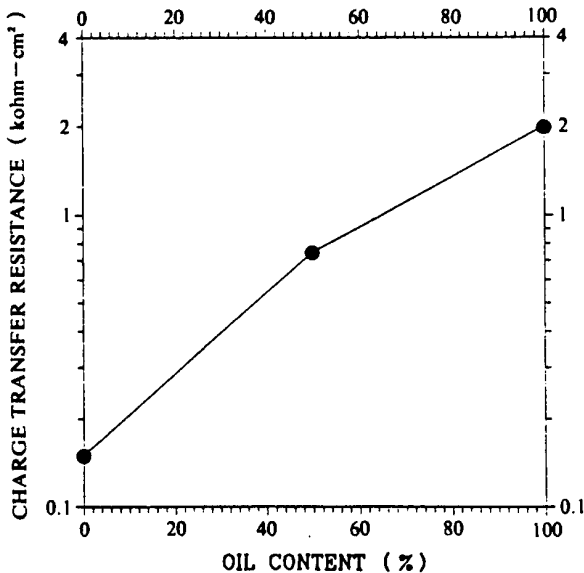


圖 11 有防蝕劑 A 處理的試片，經不同油水比浸置 16 小時後極化阻抗值的變化

Fig.11 The charge transfer resistance of the specimen with inhibitor A treatment after exposed to different oil content for 16 hours.

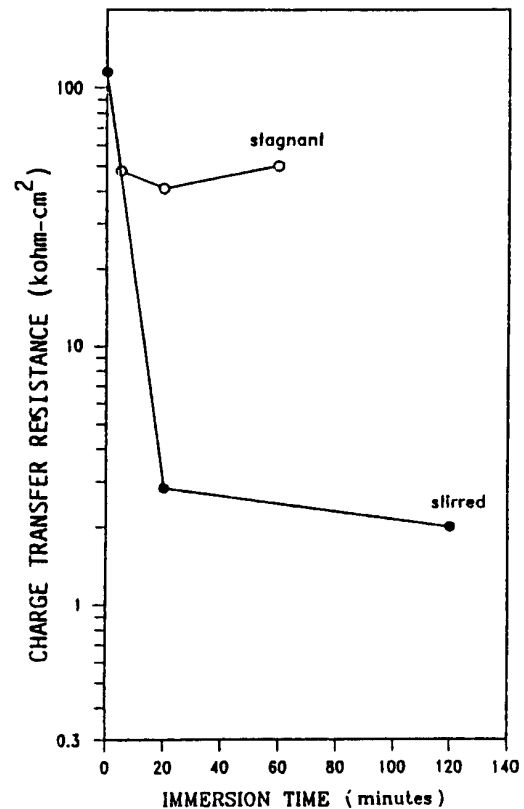


圖 12 有防蝕劑 A 處理的試片，在靜態和攪拌的油中浸置不同時間後，在 25°C、飽和 CO_2 的 3% NaCl 溶液中極化阻抗值的變化

Fig.12 The charge transfer resistance of the specimen with inhibitor A treatment after exposed to stagnant and stirred oil for different times (25°C, saturated CO_2 , 3% NaCl)

四、討 論

綜合以上結果顯示溫度、流速和油水比例的效應對溶油成膜型防蝕劑劣化的影響比氫離子濃度的效應更大，因此在選用和使用此類防蝕劑時，上述環境因素應列為首要的評估項目。

E. C. French⁽³⁾認為防蝕劑在高溫作用下，一些成份將被蒸發，因而降低了有效防蝕濃度，導致防蝕效果降低，另外高溫也可能減弱防蝕劑極性端和金屬表面的鍵結力，而失去保護性。

油含量的增加會降低 N-80 碳鋼的腐蝕速率（圖 8），尤其在 60% 以上之油含量更為明顯，主要是因油含量在水溶液中會降低水溶液和金屬表面接觸的機會和時間，使腐蝕速率降低，當油含量高過 50% 以上時，油在溶液中變成連續相⁽⁸⁾，水溶液和金屬反應的機會也就大為降低，導致腐蝕速率急遽降低，因此雙相溶液中 N-80 碳鋼腐蝕速率和油水乳化行為息息相關，此外，不同井區的凝結油或原油對鋼材的腐蝕影響程度也不相同^(9,10,11,12)，有些凝結油甚至具類似防蝕劑的功能。

油和水均會造成試片表面防蝕劑劣化現象（圖 10 和 11），且油對防蝕劑的作用會隨時間增加而出現平衡狀態（圖 12），主要是此類防蝕劑為溶油性，因此金屬表面上的防蝕劑會逐漸被油溶解（Dissolve）而產生脫附（Desorption）現象，同時試片表面上的防蝕劑中長的碳氫鏈屬親油性，會吸附溶液中的油，形成一層輔助保護層，此溶解和吸附反應交互進行，使得防蝕劑膜在含油的溶液中劣化速率較單相水溶液低（圖 10 和 11），防蝕劑在水溶液中會有分散（Disperse）現象，被水帶離試片表面，如溶液中沒

有油存在，可被防蝕劑吸附，則試片表面防蝕劑會不斷被帶離，尤其有流速作用將加速此劣化現象。

以上討論可知油在防蝕劑劣化過程中扮演雙重角色，溶解防蝕劑及被防蝕劑吸附。

除了上述油的溶解作用 and 水的分散作用會導致防蝕劑劣化外，流速也將加速此劣化現象（圖 12），流速的作用主要是流體作用於試片表面會有一剪應力（Shear Stress），將防蝕劑以機械力方式除去，高粘滯性（Viscosity）的流體剪應力較大⁽⁸⁾，一般認為當流體速度高過 API RP 14E 經驗式所計算出來的臨界流速值時，防蝕劑即無防蝕效果。

在現場應用方面，溶油成膜型防蝕劑在以下二個區域，膜壽命會較短，（一）接近地表處油管：此處有大量凝結水產生；（二）低流速的輸氣或輸油管線：當流體流速低於 1 m/s 時，水會從雙相溶液中分離出來⁽¹²⁾，而沈積在管線底部造成此處低油水比，導致防蝕效果差，形成局部腐蝕問題，此外此種防蝕劑絕對不適合應用在單相水溶液的系統，例如水處理管線。

五、結 論

1. 溫度、流速和油水比對溶油成膜型防蝕劑劣化影響程度比氫離子作用更大。
2. 溶液中油的存在會促進溶油成膜型防蝕劑的效果。
3. 油在防蝕劑劣化過程扮演雙重角色。

六、誌 謝

感謝中油公司對本研究計畫的支持。

參考資料

- (1) A. Ikeda, M. Ueda and S. Mukai in: Advance in CO₂ corrosion, Vol. 1 (1984), ed. R. H. Hausler (NACE), P. 39.

影響溶油成膜型防蝕劑防蝕效果之環境因素探討

- (2) Kazuyuki Suzuki, Takashi Kouno, Eiji Sato and Tomomi Murata, *Corrosion*, 38, 7, (1982), 384.
- (3) E. C. French, R. L. Martin and J. A. Dougherty, *Materials Performance*, August, (1989), 46.
- (4) G. R. Chesnut and D. H. Emmons, *Materials Performance*, August, (1989), 41.
- (5) J. A. Dougherty, *Corrosion*, 87, No. 40, (1987).
- (6) R. H. Haulser and S. G. Weeks, *Materials Performance*, 25, 6, (1986), 27.
- (7) G. W. Walter, *Corrosion Science*, 26, 9, (1986).
- (8) H. J. Choi, R. L. Cepulis and J. B. Lee, *Corrosion*, 45, 11, (1989), 27.
- (9) U. Lotz, L. Van Bodegom and C. Ouwehand, *Corrosion*, 47, 8, (1991), 635.
- (10) R. Jasinski and K. D. Eford, *Corrosion*, 43, 8 (1987), 476.
- (11) R. Jasinski and K. D. Eford, *Corrosion*, 44, 9 (1988), 658.
- (12) C. C. Su and Wen-Shan Chien, *MRL Bull. Res Dev.* 5, 1, (1991), 83.