双咪唑啉在 CO_2/O_2 环境中的缓蚀行为及其与巯基乙醇的复配性能

张晨峰[1]，扈俊颖[1,2]，钟显康[1,2]，郑子奇[1]，耿帅[1]

（1.西南石油大学 石油与天然气工程学院，成都 610500；2.油气藏地质及开发工程国家重点实验室（西南石油大学），成都 610500）

摘　要：目的 探究双咪唑啉（PMA）在 CO_2/O_2 环境中对碳钢的缓蚀作用及其与 2-巯基乙醇（MAT）复配时的缓蚀性能和机理。**方法** 采用红外光谱对合成的 PMA 进行表征，运用失重法、电化学测试技术（阻抗谱和极化曲线）和表面形貌分析等手段评价 PMA 的缓蚀性能，同时探究 PMA 与 MAT 复配后的协同缓蚀作用。通过量子化学计算和分子动力学模拟，分析 PMA 与 MAT 分子的吸附活性位点和吸附能力。**结果** 失重实验结果表明，CO_2/O_2 环境中添加 100 mg/L PMA 时，缓蚀率可达 66.47%。随 MAT 浓度的增加，缓蚀效率逐渐提高，当 MAT 的质量浓度为 40 mg/L 时，缓蚀率达到最高值（70.38%）。电化学测试结果表明，PMA 和 MAT 复配后，碳钢的腐蚀电位随缓蚀剂浓度的升高而升高，阳极反应受到明显抑制。扫描电镜观察到加入复配缓蚀剂后，碳钢表面光滑，腐蚀深度减小。理论计算结果表明，PMA 的活性位点在咪唑啉环上，而 MAT 的活性位点在硫原子上，二者复配后自由体积分数减小，因此缓蚀效率提高。**结论** 由于 PMA 在碳钢表面有较强的吸附能力，因此在 CO_2/O_2 环境下的缓蚀效果较好，PMA 与 MAT 表现出较好的协同作用，二者复配后，能够更有效地抑制碳钢在 CO_2/O_2 环境中的腐蚀。缓蚀机理为 PMA 在碳钢表面形成一层保护膜，MAT 的加入使保护膜更加致密。

关键词：缓蚀剂；咪唑啉；电化学测试；复配；量子化学计算；O_2 腐蚀；CO_2 腐蚀

中图分类号：TG 174.4　**文献标识码：**A　**文章编号：**1001-3660(2020)11-0066-09

DOI：10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.11.008

Bis-imidazoline Compound as a Corrosion Inhibitor in CO_2/O_2 Environment and Its Synergistic Effect with 2-mercaptoethanol

ZHANG Chen-feng[1], *HU Jun-ying*[1,2], *ZHONG Xian-kang*[1,2], *ZHENG Zi-qi*[1], *GENG Shuai*[1]

(1.School of Oil and Natural Gas Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China; 2.State Key Laboratory of Reservoir Geology and Development Engineering (Southwest Petroleum University), Chengdu 610500, China)

收稿日期：2020-07-27；**修订日期：**2020-09-07

Received：2020-07-27；**Revised：**2020-09-07

基金项目：国家自然科学基金（51501160，51601159）

Fund：National Natural Science Foundation of China (51501160, 51601159)

作者简介：张晨峰（1995—），男，硕士研究生，主要研究方向为油气田腐蚀与防护。

Biography：ZHANG Chen-feng (1995—), Male, Master, Research focus: corrosion and protection in oil and gas field.

通讯作者：扈俊颖（1982—），女，博士，副教授，主要研究方向为油气田腐蚀与防护。邮箱：hujy@swpu.edu.cn

Corresponding author：HU Jun-ying (1982—), Female, Doctor, Associate professor, Research focus: corrosion and protection in oil and gas field. E-mail: hujy@swpu.edu.cn

引文格式：张晨峰，扈俊颖，钟显康，等. 双咪唑啉在 CO_2/O_2 环境中的缓蚀行为及其与巯基乙醇的复配性能[J]. 表面技术，2020，49(11)：66-74.

ZHANG Chen-feng, HU Jun-ying, ZHONG Xian-kang, et al.Bis-imidazoline compound as a corrosion inhibitor in CO_2/O_2 environment and its synergistic effect with 2-mercaptoethanol[J]. Surface technology, 2020, 49(11): 66-74.

（第二十一届全国缓蚀剂学术讨论及应用技术经验交流会优秀论文推荐）

ABSTRACT: To explore the corrosion inhibition performance of bis-imidazoline (PMA) and 2-mercaptoethanol (MAT) in a CO_2/O_2 environment, infrared spectroscopy, weight loss method, electrochemical measurement technology (impedance spectroscopy and polarization curve) and scanning electron microscope were used to evaluate the inhibition behavior of PMA and MAT on the corrosion of carbon steel. Through quantum chemical calculations and molecular dynamics simulation, the active sites of PMA and MAT are analyzed. The results show that the maximum corrosion inhibition rate is 66.47% when PMA is 100 mg/L in a CO_2/O_2 environment. As the concentration of MAT increases, the corrosion rate decreases, and the corrosion inhibition efficiency increases. MAT with a concentration of 40 mg/L shows the best corrosion inhibition rate (70.38%), and the electrochemical results are consistent with the weight loss results. Electrochemical tests show that PMA is a mixed corrosion inhibitor, after the addition of MAT, the corrosion inhibition efficiency increases. In the presence of the combined PMA and MAT inhibitor, the corrosion of carbon steel is mainly controlled by the charge transfer process. From the SEM image, corrosion is obviously suppressed after adding PMA and MAT inhibitor. Combined with quantum chemical calculations and molecular dynamics simulation, the active sites of PMA are on the imidazoline rings, while the active sites of MAT are mainly on the sulfur atoms. The corrosion inhibition mechanism is due to that protective film first formed on the surface of the carbon steel, however, the protective film may have defects. After adding MAT, its smaller molecular size can fill the defects in the film, and the active site S atoms are adsorbed on the metal surface to make the film more compact and thus increasing the inhibition efficiency. Due to its strong adsorption capacity and hydrophobic properties, PMA has a good corrosion inhibition effect in CO_2/O_2 environment, and has a good synergistic effect with 2-mercaptoethanol, which can more effectively inhibit the corrosion process.

KEY WORDS: corrosion inhibitor; imidazoline; electrochemical test; compound; quantum chemical calculation; O_2 corrosion; CO_2 corrosion

石油与天然气管道和设备的腐蚀是造成经济损失的重要原因之一[1-3]。注烟道气是提高原油采收率的常用方法，由 N_2、CO_2、O_2 和 H_2O 等成分组成。CO_2 溶解到水中形成腐蚀性物质，如 H^+、H_2CO_3、和 HCO_3^-，可能导致注入设备和管线发生腐蚀。同时，烟道气中的 O_2 是极强的阴极去极化剂，会进一步加速碳钢的腐蚀[4-5]。在石油与天然气行业中，添加缓蚀剂是抑制腐蚀的有效手段之一，具有经济高效、操作简单等优点。其中，大多数的缓蚀剂含有 N、O、P、S 等元素，这些元素可以作为活性位点，增强缓蚀剂在金属表面的吸附能力[6-9]。目前，多数吸附型缓蚀剂对 CO_2 腐蚀的抑制效果明显，但有 O_2 存在时，缓蚀剂的缓蚀性能会显著降低[10-13]。主要原因在于 O_2 和缓蚀剂在碳钢表面存在竞争吸附，导致缓蚀剂的吸附位点减少，最终导致缓蚀剂在钢表面的覆盖率降低，同时 O_2 腐蚀碳钢形成的铁氧化物不具有保护作用。因此，对于 CO_2 和 O_2 共存环境中的缓蚀剂而言，一方面需要增强缓蚀剂的吸附能力，另一方面需要提高钢表面的保护膜的致密性，才能起到有效的保护作用。

本研究为提高缓蚀剂吸附能力，使用双咪唑啉缓蚀剂，相比单咪唑啉，双咪唑啉分子中具有更多的吸附位点，可能具有较强的竞争吸附能力，而 2-巯基乙醇（MAT）和咪唑啉类缓蚀剂具有良好的协同作用[14]，能够增强膜的致密性。因此，本文合成了一种双咪唑啉缓蚀剂 PMA，并和 MAT 进行复配，利用失重、电化学测试法和理论计算等方法，研究双咪唑啉在 CO_2/O_2 环境中对碳钢的缓蚀作用，并探讨了 PMA 与 MAT 的复配性能和缓蚀机理。

1　试验

1.1　原料与仪器

本文涉及到的主要仪器有：傅里叶红外光谱仪（WQF-520 FTIR）、电化学工作站（CS310H）、奥豪斯溶氧仪（ST400D）和蔡司扫描电子显微镜（EVO MA15）。研究材料为 45#钢，规格为 40 mm×13 mm×2.2 mm，孔径为 4.0 mm，主要化学组成见表 1。溶液为模拟地层水，其成分见表 2。棕榈酸、四乙烯五胺和二甲苯等试剂均产自科龙试剂厂，2-巯基乙醇产自上海吉至试剂厂，所有试剂均为分析纯。

表 1　45#钢化学组成
Tab.1 Chemical composition 45# steel

wt%

C	Si	Mn	S	Cr	Ni	Cu	P	Fe
0.19	0.25	0.52	0.015	0.25	0.30	0.25	0.005	Bal.

表 2　模拟地层水成分
Tab.2 Components of simulated formation water

g/L

NaCl	$CaCl_2$	$MgCl_2$	Na_2SO_4	$NaHCO_3$
20.57	1.34	0.31	0.04	1.11

1.2　缓蚀剂的合成

将 0.1 mol 棕榈酸与 60 mL 二甲苯加入四口烧瓶中，加入 0.5 g 硼酸作为催化剂，加热至 90 ℃后滴入 0.06 mol 四乙烯五胺，升温至 140 ℃，进行酰胺化反应至分水器中没有水生成。最后升温至 240 ℃，进行环化反应，反应时间为 6~8 h。反应完成后，除去残留的二甲苯。PMA 产率约为 78.8%。PMA 和 MAT 的化学结构分子式见图 1。

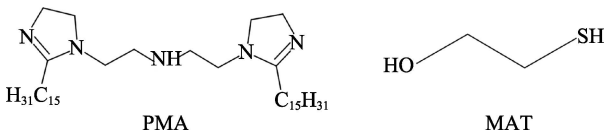


图 1　PMA 和 MAT 的分子结构

Fig.1 The molecular structure of PMA and MAT

1.3　失重试验

试验前，用丙酮和无水乙醇清洗试片，干燥后称量。模拟地层水溶液用 N_2 除氧，使用流量计控制 CO_2/O_2 流量，使用溶氧仪监测氧气浓度并将溶液中的氧质量浓度控制在 5 mg/L，溶液中 CO_2 处于饱和状态。失重试验时间为 30 h，实验温度为 50 ℃，实验结束后，用去膜液和无水乙醇去除腐蚀产物后烘干称量，每组有 3 个平行试样。去膜液由 10 g 六次甲基四胺、100 mL 浓盐酸和 900 mL 纯水配制。腐蚀速率（mm/a）和缓蚀率 η（%）分别通过式(1)和式(2)计算得到[15]。

$$v=\frac{8.76\times10^{-4}\times\Delta m}{S\times\rho\times t} \tag{1}$$

$$\eta=\frac{v_0-v_1}{v_0}\times100\% \tag{2}$$

式中：Δm 为实验前与实验后碳钢试片的质量差，g；S 为试片的总表面积，cm^2；ρ 为试片的密度，g/cm^3；t 为失重实验时间，h；v_0 和 v_1 分别为未加入和加入缓蚀剂后碳钢试片的腐蚀速率，mm/a。

1.4　电化学测试

电化学测试采用三电极体系，以饱和甘汞电极作为参比电极，Pt 电极作为辅助电极，工作电极为 45# 钢电极，暴露面积为 1 cm^2。在实验前，用 400、800、1200 目砂纸打磨工作电极。溶液先通入 CO_2 以降低氧的质量浓度至 5 mg/L，再通入 CO_2/O_2 稳定溶液中的 O_2 浓度，CO_2 处于饱和状态，再放入工作电极，待开路电位稳定后，开始测试阻抗谱和极化曲线，电化学实验温度为 50 ℃。阻抗谱频率为 0.1~10^5 Hz，幅值为 5 mV。极化曲线初始和结束电位为±0.2 V，扫描速率为 1 mV/s。交流阻抗谱和极化曲线所拟合的数据分别通过式(3)和式(4)计算得到缓蚀率 η_E 和 η_P（%）[16-17]。

$$\eta_E=\frac{R-R_0}{R}\times100\% \tag{3}$$

$$\eta_P=\frac{J_0-J}{J_0}\times100\% \tag{4}$$

式中：R 和 R_0 分别为添加和未添加缓蚀剂的电荷转移电阻，Ω；J_0 和 J 分别为未加入和加入缓蚀剂后碳钢的腐蚀电流密度，A/cm^2。

1.5　表面分析

使用扫描电子显微镜（EVO MA15）观察实验后样品的表面形貌，再用低温环氧树脂将样品表面封住，将侧面抛光后观察样品截面形貌。采用能谱线扫描测定截面的元素组成。

1.6　量子化学计算

量子化学计算软件为 Gaussian 09W。基于 DFT 理论，采用 6-311G(*d*, *p*)方法进行计算，计算结束后得到优化结构及相关计算参数。能量差ΔE（eV）可以用式(5)计算[18]。

$$\Delta E=E_{LUMO}-E_{HOMO} \tag{5}$$

式中：E_{LUMO} 为最低未占据分子轨道能量，eV；E_{HOMO} 为最高占据分子轨道能量，eV。

1.7　分子动力学模拟

分子动力学模拟使用 Material Studio 的 Forcite 模块构建缓蚀剂分子吸附模型[19]。Fe 表面厚度为 7 层，除第 1 层外，其余 6 层固定。模型中包含 1000 个水分子和 1 个 PMA 分子，复配模型则在原模型基础上加入 1 个 MAT 分子，为避免周期性影响，在顶层固定 500 个水分子。

使用 Forctie 模块构建计算自由体积分数（FFV）的缓蚀剂模型，分为包含单一 PMA 缓蚀剂的模型和包含 PMA、MAT 缓蚀剂的模型，分子总个数都为 55。先进行 500 ps 的 NPT 模拟，计算出缓蚀剂膜层的真实密度，再依据密度重构模型，进行 500 ps 的 NVT 模拟，用于 FFV 值计算。模拟过程中，均采用 COMPASS 力场，温度为 323 K（Andersen 恒温器），压力为 10^{-4} GPa（Berendsen 恒压器），截断半径为 1.25 nm。

2　结果与讨论

2.1　红外光谱

PMA 和 MAT 的红外光谱如图 2 所示。由图 2 可知，1648 cm^{-1} 处为 C═N 双键伸缩振动吸收峰，属于咪唑啉环合成的重要特征，2921 cm^{-1} 和 2852 cm^{-1} 处分别为 CH_3—和 CH_2—的伸缩振动峰，属于碳链的合成特征，3286 cm^{-1} 处为 N—H 伸缩振动峰[20]，这些特征峰都属于 PMA 的特征峰。2555 cm^{-1} 处为 S—H 伸缩振动吸收峰，3363 cm^{-1} 处为—OH 峰以及 2875 cm^{-1}

和 2938 cm^{-1} 处为 CH_2—峰，和文献报道基本一致[21]，表明该物质为 MAT。

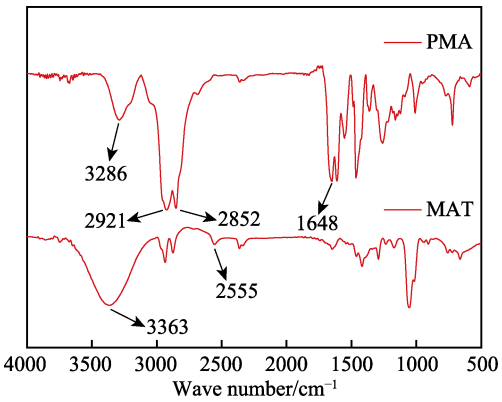


图 2　PMA 和 MAT 的红外光谱

Fig.2 FT-IR spectrum of PMA and MAT

2.2　失重试验

PMA 及其与 MAT 复配缓蚀剂的失重结果见表 3。由表 3 可知，空白组的腐蚀速率高达 1.194 mm/a，这表明无缓蚀剂时，样品遭受了严重的腐蚀。加入 PMA 后，碳钢的缓蚀率随 PMA 浓度的增加而升高，当 PMA 的质量浓度为 100 mg/L 时，缓蚀率为 66.47%。将 100 mg/L PMA 与不同浓度的 MAT 进行复配，发现随 MAT 浓度的增加，腐蚀速率持续减小，在 MAT 的质量浓度为 40 mg/L 时，缓蚀率达最高值 70.62%。失重结果表明，PMA 能够有效抑制 CO_2/O_2 腐蚀，与 MAT 有良好的协同作用。

表 3　失重实验结果

Tab.3 The results of weight loss measurements

Corrosion inhibitor	c/(mg·L^{-1})	v/(mm·a^{-1})	η/%
Blank	0	1.194	
PMA	25	0.477	60.03
	50	0.441	63.07
	75	0.413	65.39
	100	0.400	66.47
100 mg/L PMA+MAT	10	0.379	68.26
	20	0.366	69.34
	40	0.350	70.62
	60	0.353	70.38

2.3　交流阻抗谱结果

在含 CO_2/O_2 的模拟地层水中添加 PMA 及其复配缓蚀剂的交流阻抗谱结果见图 3。众所周知，交流阻抗谱的容抗弧的直径越大，则抑制腐蚀的效果越好[22]。图 3 显示，添加单一 PMA 缓蚀剂后，容抗弧半径增大，说明单一 PMA 对碳钢具有保护作用。当 PMA 质量浓度增加至 50 mg/L 后，容抗弧半径增加幅度不再明显。而 PMA 与 MAT 复配后，其容抗弧半径继续增大，这表明 PMA 和 MAT 复配后可以增强对碳钢表面的保护效果，缓蚀效率提升。

图 4 为电化学交流阻抗谱的等效拟合电路图。图中 R_s 为溶液电阻，R_{ct} 为电荷转移电阻，R_f 为膜电阻，CPE 为常相位角元件。表 4 为拟合后的结果，可以看出：随着 PMA 浓度的增加，R_{ct} 逐渐增大，表明缓蚀剂吸附到了金属表面，抑制了腐蚀过程，加入 MAT

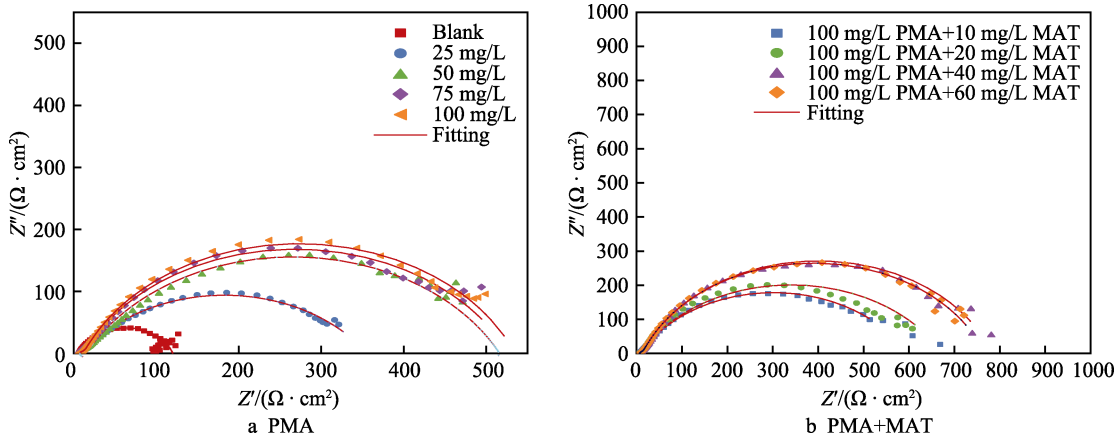


图 3　45#钢在含不同浓度缓蚀剂的模拟地层水溶液中的 Nyquist 图

Fig.3 Nyquist diagrams of 45# steel in simulated formation aqueous solution with different concentrations of corrosion inhibitor

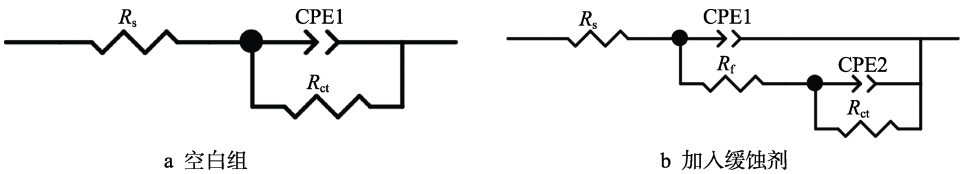


图 4　等效拟合电路图

Fig.4 Equivalent circuit (a) for the blank group and (b) for the group with inhibitor

表 4　交流阻抗谱拟合结果

Tab.4 The fitting results of EIS

Corrosion inhibitor	c/(mg·L^{-1})	R_s/(Ω·cm^2)	Y_0^1/(×10^4 Ω^{-1}·cm^{-2}·s^{-n})	n_1	R_f/(Ω·cm^2)	Y_0^2/(×10^4 Ω^{-1}·cm^{-2}·s^{-n})	n_2	R_{ct}/(Ω·cm^2)	η_E/%
Blank		7.21	6.02	0.82	108.30				
PMA	25	7.84	0.02	0.90	7.98	2.30	0.63	339.6	63.10
	50	7.55	0.03	1.00	9.72	3.56	0.63	498.6	74.87
	75	6.41	0.28	0.90	12.74	2.81	0.71	508.4	75.35
	100	7.83	0.07	0.93	6.91	1.58	0.74	520.2	75.91
100 mg/L PMA+MAT	10	8.31	0.02	1.00	14.49	2.33	0.65	590.5	78.78
	20	6.75	0.08	0.97	6.62	2.56	0.75	605.4	79.30
	40	6.71	0.63	0.79	18.66	1.61	0.78	763.7	83.59
	60	6.70	0.85	0.78	15.76	1.60	0.78	744.2	83.16

后，其 R_f 值和 R_{ct} 值均有增大，因此其缓蚀率比单一 PMA 高。这说明 PMA 在碳钢表面形成一层保护膜后，MAT 由于小分子结构可能使复配缓蚀剂的膜更致密，具有更好的保护作用。交流阻抗谱拟合得到的缓蚀效率与失重实验数据趋势相符。

2.4　极化曲线

样品在含缓蚀剂的模拟地层水中的极化曲线如图 5 所示。采用塔菲尔外推法对极化曲线进行拟合，结果见表 5。结合图 5 和表 5 可知，空白组的自腐蚀电位为–0.76 V(vs. SCE)，加入单一 PMA 后，电位向正方向移动，加入 100 mg/L PMA 的自腐蚀电位为–0.699 V(vs. SCE)。未添加缓蚀剂的腐蚀电流密度为 1.231 mm/a，加入 PMA 后，腐蚀电流密度减小，加入 100 mg/L PMA 的腐蚀速率下降至 0.297 mm/a，说明 PMA 可以抑制 CO_2/O_2 腐蚀。但是，空白组的阴极极化受 O_2 的扩散过程控制，而单纯的 PMA 仍无法有效地抑制阴极反应。随着复配缓蚀剂浓度的增加，缓蚀率持续上升，加入 40 mg/L MAT 时，达到最大缓蚀率，为 85.60%，继续增大浓度，缓蚀率没有明显

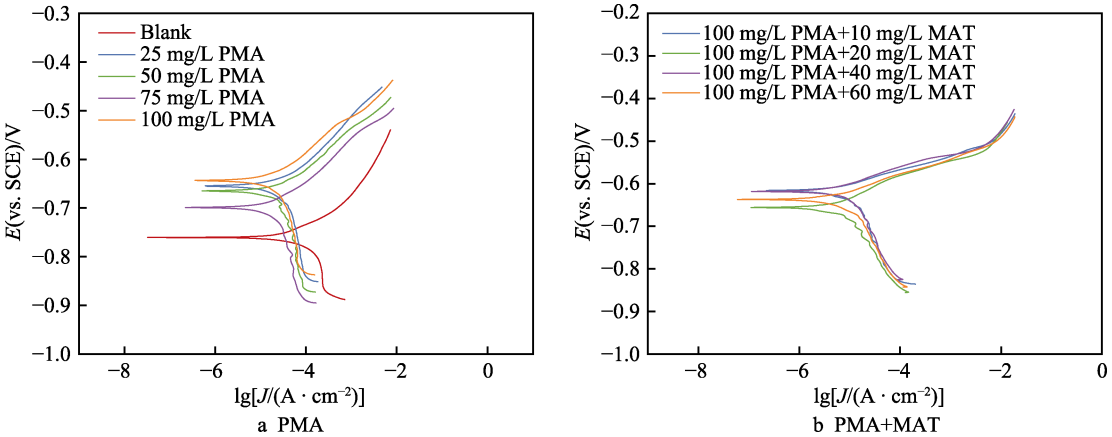


图 5　45#钢在含不同浓度缓蚀剂的模拟地层水中的极化曲线

Fig.5 Polarization curves of 45# steel in simulated formation water with different concentrations of corrosion inhibitor (a) PMA and (b) PMA+MAT

表 5　PMA 和复配缓蚀剂极化曲线拟合结果

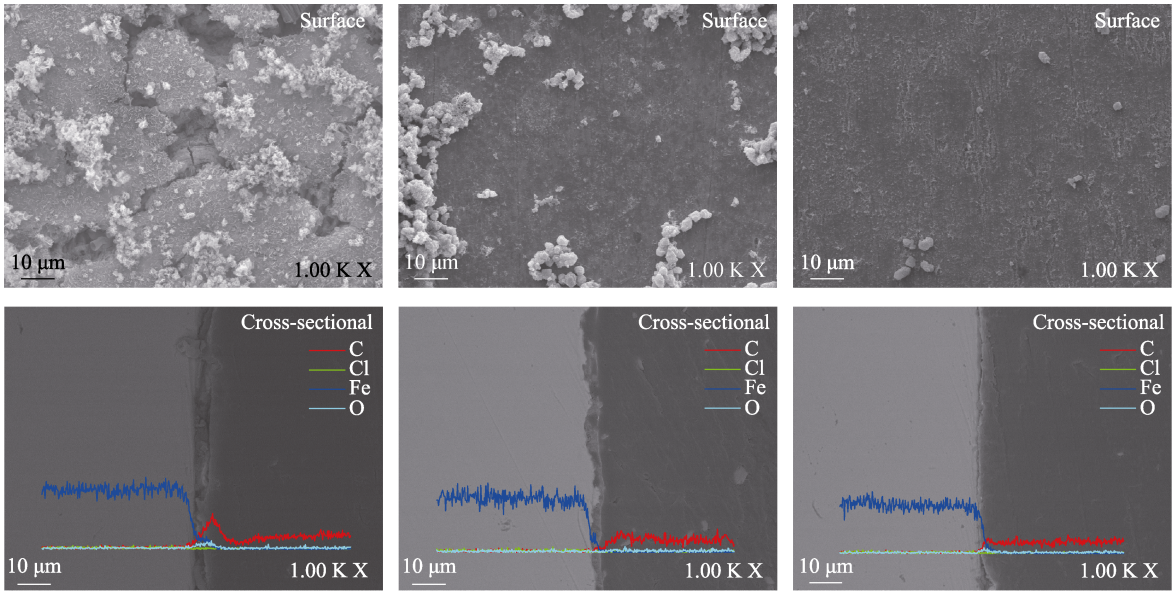
Tab.5 Parameters obtained from Tafel extrapolation methods

Corrosion inhibitor	c/(mg·L^{-1})	b_a/(mV·decade^{-1})	b_c/(mV·decade^{-1})	J/(A·cm^{-2})	E_0/V	Corrosion rate/(mm·a^{-1})	η_P/%
Blank		123.7	363.1	104.92	–0.760	1.231	
PMA	25	85.3	478.5	39.99	–0.655	0.469	61.88
	50	82.7	332.3	28.63	–0.666	0.336	72.72
	75	77.9	345.6	25.55	–0.644	0.300	75.65
	100	73.5	318.5	25.35	–0.699	0.297	75.84
100 mg/L PMA+MAT	10	56.7	301.2	15.81	–0.617	0.185	84.93
	20	56.3	210.7	16.09	–0.645	0.189	84.66
	40	39.1	291.7	15.11	–0.619	0.177	85.60
	60	38.9	290.9	15.21	–0.637	0.178	85.51

提升。极化曲线测试结果表明，PMA 与 MAT 复配能够提升缓蚀效果[23-24]。极化曲线数据与失重实验数据得到的缓蚀效率趋势一致，缓蚀效率存在差异的主要原因在于失重实验为长时间的均匀腐蚀，而电化学为短时间的瞬态测试。

2.5　表面形貌分析

45#碳钢表面和截面形貌如图 6 所示。图 6a 为未加缓蚀剂的碳钢表面在 CO_2/O_2 腐蚀下的表面形貌，其表面疏松多孔，腐蚀产物堆积且腐蚀空隙非常多，发生了严重的腐蚀。主要原因在于碳钢遭受 CO_2 腐蚀会生成 $FeCO_3$ 等产物，但在 O_2 存在的情况下，会生成 Fe_2O_3 等较为疏松、易脱落的腐蚀产物，表面的腐蚀产物无法提供保护，Cl^- 等腐蚀介质易与表面接触，使腐蚀进一步加剧；且从图 6d 可以看出，未加缓蚀剂的腐蚀深度比加入 PMA 及复配缓蚀剂的更深，腐蚀产物与基体之间结合不紧密。相反，加入复配缓蚀剂后，试样表面虽然仍有腐蚀痕迹，但腐蚀缝隙消失，腐蚀产物减少，呈现均匀腐蚀的倾向。从截面形貌来看，加入复配缓蚀剂后，截面腐蚀深度减小，与基体结合紧密，说明 PMA 与 MAT 复配后的缓蚀效果较好，能够抑制 CO_2/O_2 腐蚀。



a 空白组　　b 100 mg/L PMA　　c 100 mg/L PMA+40 mg/L MAT

图 6　碳钢表面和截面形貌

Fig.6 Surface and cross-sectional morphology of carbon steel: (a) blank group; (b) 100 mg/L PMA; (c) 100 mg/L PMA+40 mg/L MAT

2.6　量子化学计算

通过量子化学计算，可以分别得到 PMA 和 MAT 的前线轨道分布，利用 Multiwfn 和 VMD 软件[23-25]绘制前线轨道分布图，见图 7。基于前线轨道理论（DFT），分子的 E_{HOMO}、E_{LUMO} 等参数与缓蚀剂吸附金属表面有关，量子化学计算相关参数如表 6 所示。

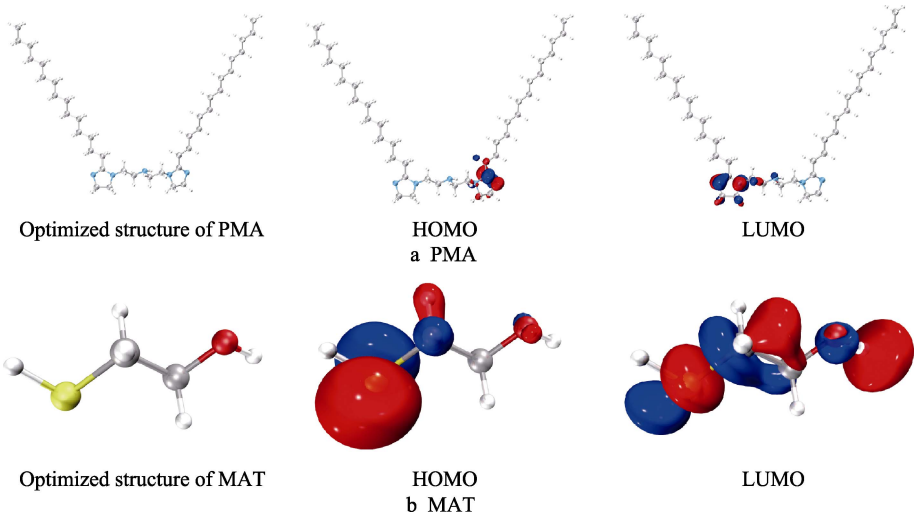


图 7　PMA 和 MAT 的前线轨道分布

Fig.7 frontier molecular orbit distribution of PMA and MAT

表 6　量子化学计算参数

Tab.6 Quantum chemistry calculation parameters

Molecular	E_{HOMO}/eV	E_{LUMO}/eV	ΔE/eV	Total energy/(kJ·mol^{-1})
PMA	–5.725	0.548	6.273	605.261
MAT	–6.747	0.117	6.864	662.230

从图 7 可以看出，PMA 的前线轨道主要分布在咪唑啉环上，并且 HOMO 与 LUMO 分别占据一侧，主要原因在于 HOMO 与 HOMO-1、LUMO 与 LUMO+1 为简并轨道，两者能量基本相同，而 HOMO-1、LUMO+1 轨道则分布在另一侧，说明 PMA 的主要吸附位点在两个咪唑啉环上，而与疏水基团无关联。MAT 的 HOMO 轨道主要分布在 S 原子上，说明 MAT 主要通过活性吸附位点 S 原子吸附在金属表面。分子的 E_{HOMO} 值越高，给电子能力越强，E_{LUMO} 值越低，分子接受电子的能力越强，因此ΔE 越小，其分子的缓蚀性能更佳。PMA 和 MAT 的ΔE 分别为 6.273 eV 和 6.864 eV，说明两者都有良好的吸附性能，且 PMA 的缓蚀性优于 MAT，通过活性位点吸附在金属表面，形成致密的保护膜，阻止腐蚀的发生。

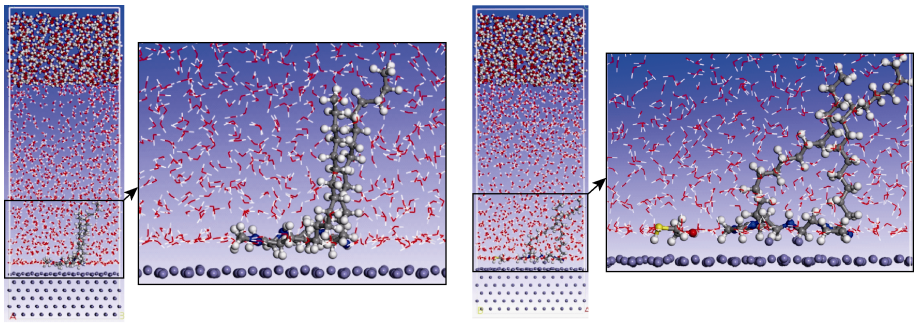
2.7　分子动力学模拟

图 8 为 PMA 缓蚀剂和 PMA 与 MAT 复配后分子模拟型态。从图 8 中可知，咪唑啉缓蚀剂通过咪唑啉环吸附在金属表面，碳链与金属表面呈一定角度倾斜，形成疏水膜。加入 MAT 后，PMA 分子形态基本不变，而 MAT 分子也吸附在金属表面。结合表 7 中计算的缓蚀剂吸附能，单一 PMA 缓蚀剂和复配缓蚀剂的吸附能分别为–189 kcal/mol 和 – 205 kcal/mol，表明复配后缓蚀剂的吸附性能大于单一 PMA 缓蚀剂。

吸附型缓蚀剂吸附在金属表面形成吸附膜，如果多种缓蚀剂之间具有协同作用，则可以使缓蚀剂膜更致密。尽管缓蚀剂膜可以阻碍金属表面与腐蚀介质接触，但是腐蚀性离子仍可以通过缓蚀剂膜中存在的缺陷扩散至金属表面[26]。因此，缓蚀剂膜空隙的大小能够影响缓蚀剂性能，可以计算 FFV 来表征缓蚀剂膜的空隙[27]：

$$FFV=\frac{V_{free}}{V_{free}+V_{occupy}}\times 100\% \tag{6}$$

式中：V_{free} 表示腐蚀性颗粒能够通过的孔隙体积；V_{occupy} 表示腐蚀性颗粒无法通过的孔隙体积。FFV 值越小，腐蚀颗粒可以扩散的孔洞越少，缓蚀效果也就越好。本研究主要将 HCO_3^-和 O_2 作为腐蚀粒子来评估缓蚀剂膜的 FFV。HCO_3^-和 O_2 的 Van der Waals（Vdw）半径分别为 0.1835 nm 和 0.0152 nm[28-29]。由表 7 可知，随着粒子半径的增加，自由体积有所减小，复配后的缓蚀剂膜的 FFV 值更小，说明缓蚀剂膜更致密。



a PMA　　b PMA+MAT

图 8　PMA 与 MAT 分子动力学模拟

Fig.8 Molecular dynamics simulation of PMA and MAT

表 7　缓蚀剂吸附能和缓蚀剂膜 FFV 值结果

Tab.7 The results of adsorption energy and FFV value of the inhibitor film

System	Adsorption energy/(kcal·mol^{-1})	FFV/%	
		O_2	HCO_3^-
PMA	–189	41.2	4.5
PMA+MAT	–205	39.0	3.4

2.8　机理分析

在 CO_2/O_2 腐蚀过程中，CO_2 使溶液中生成 H_2CO_3、H^+、CO_3^{2-}等物质，各反应为：

$$CO_{2(g)} \rightarrow CO_{2(aq)} \tag{7}$$

$$CO_{2(aq)}+H_2O_{(l)} \rightarrow H_2CO_{3(aq)} \tag{8}$$

$$H_2CO_{3(aq)} \rightarrow HCO_{3(aq)}^- + H^+_{(aq)} \tag{9}$$

$$HCO_{3(aq)}^- \rightarrow H^+_{(aq)} + CO_{3\ (aq)}^{2-} \tag{10}$$

生成的 H^+和溶液中的 O_2 是良好的阴极去极化剂，促进了腐蚀过程。在反应过程中，阳极溶解产生的 Fe^{2+}，很快被 O_2 进一步氧化，变成 Fe^{3+}，形成 Fe_2O_3 和 FeOOH 等对基体金属不具有保护作用。又因为缺少 Fe^{2+}，具有保护性且完整的 $FeCO_3$ 膜难以形成，因

此在 CO_2/O_2 环境中，碳钢管的腐蚀速率很高。加入单一 PMA 缓蚀剂后，PMA 分子的咪唑啉环吸附在碳钢表面，而长碳链则以一定角度指向水面，形成一层缓蚀膜。然而，PMA 分子的空间位阻较大，难以在保护膜层中扩散，导致缓蚀剂膜存在缺陷[28]。O_2、Cl^- 等腐蚀介质通过这些缺陷处，与碳钢表面接触，加速了金属腐蚀过程。当小分子 MAT 加入至溶液中时，MAT 易于在膜层中扩散，并吸附在金属表面，填补了膜层的缺陷，使缓蚀剂膜更加致密，如图 9 所示。因此，当 PMA 和 MAT 复配时，缓蚀剂的保护性能提高。

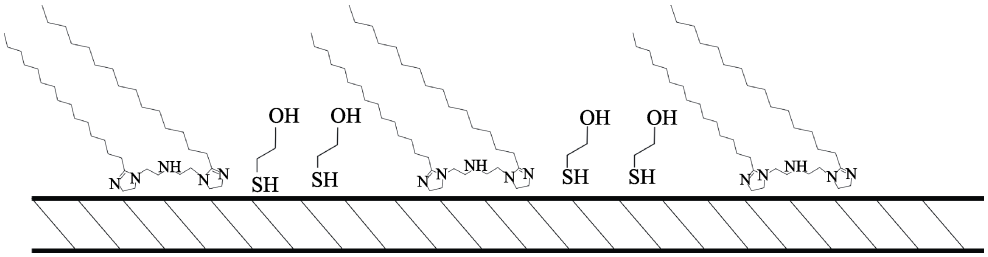


图 9　PMA 和 MAT 的缓蚀机理

Fig.9 Corrosion inhibition mechanism of PMA and MAT

3　结论

1）在 CO_2/O_2 环境中，PMA 及其复配缓蚀剂在模拟地层水溶液中对 45#钢都具有较好的缓蚀效果。相比单一的 PMA，PMA 和 MAT 复配缓蚀剂拥有更高的缓蚀率，当 MAT 的质量浓度为 40 mg/L 时，缓蚀率为 70.62%。

2）利用 SEM 观察金属的微观形貌，发现加入缓蚀剂后，碳钢表面的腐蚀产物孔洞消失，腐蚀产物减少，基底变平滑，截面的腐蚀深度减小。

3）单一 PMA 在碳钢表面形成一层吸附膜，加入 MAT 后，MAT 填补了膜的缺陷，使吸附膜更加致密，从而抑制 CO_2/O_2 腐蚀。

参考文献：

[1] 时利香, 王信粉, 李薇, 等. 循环冷却水系统新型缓蚀剂应用进展[J]. 应用化工, 2019, 48(10): 2427-2430.
SHI Li-xiang, WANG Xin-fen, LI Wei, et al. Progress in application of new corrosion inhibitors for circulating cooling water systems[J]. Applied chemical industry, 2019, 48(10): 2427-2430.

[2] 李丛妮. 油田酸化缓蚀剂的研究进展[J]. 表面技术, 2016, 45(8): 80-86.
LI Cong-ni. Research progress of oil acidizing corrosion inhibitor[J]. Surface technology, 2016, 45(8): 80-86.

[3] 王博, 孟祖超, 李成希, 等. 一种油田采出水用复合阻垢缓蚀剂的研究[J]. 表面技术, 2016, 45(11): 87-92.
WANG Bo, MENG Zu-chao, LI Cheng-xi, et al. A composite scale and corrosion inhibitor for oilfield produced water[J]. Surface technology, 2016, 45(11): 87-92.

[4] 李志坪, 饶天利, 曹瑛, 等. 空气泡沫驱腐蚀因素与腐蚀性灰色关联分析[J]. 西安石油大学学报(自然科学版), 2018, 33(6): 96-99.
LI Zhi-ping, RAO Tian-li, CAO Ying, et al. Main corrosion factors of air foam flooding and their grey correlation analysis[J]. Inner Mongolia petrochemical industry, 2018, 33(6): 96-99.

[5] 周迎梅. 烟道气驱油过程中 N80 钢的腐蚀规律实验研究[J]. 油气地质与采收率, 2018, 25(5): 122-126.
ZHOU Ying-mei. Experimental study on the corrosion law of N80 steel during the process of flue gas flooding[J]. Petroleum geology and recovery efficiency, 2018, 25(5): 122-126.

[6] 张明, 程刚, 方勇, 等. 缓蚀剂的研究现状及发展趋势[J]. 化工技术与开发, 2020, 49(4): 43-45.
ZHANG Ming, CHENG Gang, FANG Yong et al. Research status and development trend of inhibitors[J]. Technology & development of chemical industry, 2020, 49(4): 43-45.

[7] 王梦, 张静. 二氧化碳腐蚀缓蚀剂及其缓蚀机理的研究进展[J]. 表面技术, 2018, 47(10): 208-215.
WANG Men, ZHANG Jing. Research progress on carbon dioxide corrosion inhibitor and its inhibition mechanism[J]. Surface technology, 2018, 47(10): 208-215.

[8] AMIR Shamsa, RICHARD Barker, YONG Hua, et al. Performance evaluation of an imidazoline corrosion inhibitor in a CO_2-saturated environment with emphasis on localized corrosion[J]. Corrosion science, 2020, 176: 108916.

[9] JIYAUL Haque, VANDANA Srivastava, MUMTAZ A Q, et al. Polar group substituted imidazolium zwitterions as eco-friendly corrosion inhibitors for mild steel in acid solution[J]. Corrosion science, 2020, 172: 108665.

[10] 吕松, 贾群坡, 何冠宁, 等. 双咪唑啉基硼酸酯衍生物的合成及其缓蚀行为[J]. 腐蚀与防护, 2020, 41(7): 25-29.
LYU Song, JIA Qun-po, HE Guan-ning, et al. Synthesis and inhibition performance of novel bis-imidazolinyl borate derivatives[J]. Corrosion & protection, 2020, 41(7): 25-29.

[11] 王欣, 曾璐明, 徐超, 等. N-烷基苯甲酰胺基双咪唑啉缓蚀剂的合成及性能研究[J]. 工业水处理, 2020, 40(1): 87-90.
WANG Xin, ZENG Lu-ming, XU Chao, et al. Synthesis and performance evaluation of N-alkyl benzoylamino bis-imidazoline corrosion inhibitor[J]. Industrial water

treatment, 2020, 40(1): 87-90.

[12] 梁灵. 对称双咪唑啉及其苄基季铵盐缓蚀剂的合成及性能评价[D]. 成都: 西南石油大学, 2015.
LIANG Ling. Synthesis and performance evaluation of symmetric bisimidazoline and its benzyl quaternary ammonium salt corrosion inhibitor[D]. Chengdu: Southwest Petroleum University, 2015.

[13] 王贝, 许立宁, 李东阳, 等. O_2/CO_2 共存环境下缓蚀剂抑制碳钢腐蚀的机理研究[J]. 材料工程, 2007, 45(5): 38-45.
WANG Bei, XU Ning-li, LI Dong-yang, et al. Corrosion inhibition mechanism of carbon steel in O_2/CO_2 coexisting environment[J]. Journal of materials engineering, 2007, 45(5): 38-45.

[14] 刘晓. 油酸基咪唑啉与巯基乙醇缓蚀剂的协同效应的理论研究[D]. 成都: 西南石油大学, 2018.
LIU Xiao. Theoretical study on the synergistic effect of oleic imidazoline and mercaptoethanol corrosion inhibitor[D]. Chengdu: Southwest Petroleum University, 2018.

[15] 李向红, 邓书端, 徐昕. 核桃青皮提取物对铝在 HNO_3 溶液中的缓蚀作用[J]. 腐蚀与防护, 2019, 40(9): 655-662.
LI Xiang-hong, DENG Shu-rui, XU-Xin. Inhibition effect of walnut green husk extract on aluminum in HNO_3 solution[J]. Corrosion & protection, 2019, 40(9): 655-662.

[16] 黄文恒, 黄茜, 鲜磊, 等. 硫酸介质中丙氨酸复合缓蚀剂的研究[J]. 表面技术, 2019, 48(11): 356-364.
HUANG Wen-heng, HUANG Xi, XIAN Lei, et al. Complex corrosion inhibitor of alanine in sulfuric acid medium[J]. Surface technology, 2019, 48(11): 356-364.

[17] 胡松青, 胡建春, 范成成, 等. 新型咪唑啉缓蚀剂缓蚀性能的理论与实验研究[J]. 化学学报, 2010, 68(20): 2051-2058.
HU Song-qing, HU Jian-chun, FAN Cheng-cheng, et al. Theoretical and experimental study of corrosion inhibition performance of new imidazoline corrosion inhibitors[J]. ACTA chimica sinica, 2010, 68(20): 2051-2058.

[18] ANKUSH Mishra, JEENAT Aslam, CHANDRABHAN Verma, et al. Imidazoles as highly effective heterocyclic corrosion inhibitors for metals and alloys in aqueous electrolytes: A review[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2020, 10(16): 1-18.

[19] 张军. 咪唑啉缓蚀剂缓蚀机理的理论研究[D]. 北京: 中国石油大学, 2008.
ZHANG Jun. Theoretical investigation on corrosion inhibition mechanism of imidazoline inhibitors[D]. Beijing: China University of Petroleum, 2008.

[20] 张修华, 王升富. 2-巯基乙醇自组装膜电极对多巴胺电催化氧化及其分析应用[J]. 分析化学, 2002(11): 1312-1315.
ZHANG Xiu-hua, WANG Sheng-fu. The electrocatalytic oxidation of dopamine on 2-mercaptoethanol self-assembled monolayers modified gold electrode and its application[J]. Chinses journal of analytical chemistry, 2002(11): 1312-1315.

[21] DAKESHWAR K V, AKRAM A, CHANDRABHAN V, et al. Experimental and computational studies on hydroxamic acids as environmental friendly chelating corrosion inhibitors for mild steel in aqueous acidic medium[J]. Journal of molecular liquids, 2020, 314: 113651.

[22] MEEUSEN M, ZARDET L, HOMBORG A M, et al. The effect of time evolution and timing of the electrochemical data recording of corrosion inhibitor protection of hot-dip galvanized steel[J]. Corrosion science, 2020, 173: 108780.

[23] 鲁群岷, 岳波, 龚智力. 含 CO_2 油田介质环境中 O_2 对 X80 钢腐蚀行为的影响[J]. 腐蚀与防护, 2019, 40(6): 408-413.
LU Qun-min, YUE-Bo, GONG Zhi-li. Effect of O_2 on corrosion behaviour of X80 steel in environment of oil field medium containing CO_2[J]. Corrosion & protection, 2019, 40(6): 408-413.

[24] LU T, CHEN F W. A multifunctional wavefunction analyzer[J]. J comput chem, 2012, 33: 580-592.

[25] 陈怀兵, 李养池, 张新发, 等. 油酸基咪唑啉缓蚀剂缓蚀性能和量子化学计算[J]. 腐蚀与防护, 2014(12): 1234-1239.
CHEN Huai-bin, LI Yang-chi, ZHANG Xin-fa, et al. Quantum chemistry calculation of corrosion inhibition performance of oleic-acid imidazoline corrosion inhibitors[J]. Corrosion & protection, 2014(12): 1234-1239.

[26] YAN You-guo, WANG Xiao, ZHANG Yang, et al. Molecular dynamics simulation of corrosive species diffusion in imidazoline inhibitor films with different alkyl chain length[J]. Corrosion science, 2013, 73: 123-129.

[27] PAN Fu-sheng, PENG Fu-bing, JIANG Zhong-yi. Diffusion behavior of benzene/cyclohexane molecules in poly(vinyl alcohol)-graphite hybrid membranes by molecular dynamics simulation[J]. Chinese journal of chemical engineering, 2006, 62(3): 703-710.

[28] 张晨. CO_2/H_2S 腐蚀体系中缓蚀剂的缓蚀机理及协同效应研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2018.
ZHANG Chen. Study of the corrosion inhibition mechanism and the synergistic corrosion inhibition effect of inhibitors in CO_2/H_2S system[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2018.

[29] 赵印宝. 注射保压过程气体在熔体内扩散行为的分子动力学研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2016.
ZHAO Yin-bao. Reserch on the molecular dynamics of gas diffusion behavior in melts during packing stage of injection molding[D]. Nanchang: Nanchang University, 2016.