



三聚吡啶类缓蚀阻垢双效药剂的实验及理论研究

斯绍雄¹, 陈 贤², 倪小龙³, 陈玉萍¹, 韩丰泽³,
吕祥鸿⁴, 王 晨⁴, 张军平⁵, 侯炳臣⁴, 李 健⁴

- (1. 中国石油新疆油田分公司实验检测研究院, 新疆克拉玛依 834000;
2. 中国石油新疆油田分公司基本建设工程处, 新疆克拉玛依 834000;
3. 中国石油新疆油田分公司第二采油厂, 新疆克拉玛依 834000;
4. 西安石油大学材料科学与工程学院, 陕西西安 710065;
5. 西北工业大学材料学院, 陕西西安 710072)

[摘要] 通过阻垢率和缓蚀效率测试考察了三聚吡啶双效药剂的缓蚀、阻垢性能, 运用电化学测试技术, 结合密度泛函理论和分子动力学模拟计算, 探讨了其缓蚀和阻垢机理。结果表明, 在油田模拟水溶液中, 该药剂对碳钢的缓蚀效率高达 79.32%, 对 CaCO_3 的阻垢效率为 93.47%。随着药剂浓度的增大, 自腐蚀电位不断正移, 极化电阻 R_p 逐渐增大, 自腐蚀电流密度显著降低, 三聚吡啶的缓蚀作用机理为“几何覆盖效应型”缓蚀剂, 其中阳极吸附阻滞作用更为明显。三聚吡啶分子结构中的吡啶环和 Br 原子位置的 LUMO 和 HOMO 轨道较强, 其为三聚吡啶分子与 Ca^{2+} 螯合阻垢和碳钢表面吸附缓蚀的活性位点; 烷基链长对 APMC 分子与真空中 Ca^{2+} 的螯合强度不具有显著影响, 但随着烷基链长增大, 其与 Ca^{2+} 的螯合阻垢倾向降低, 与 Fe(110) 表面的吸附缓蚀倾向显著增大。

[关键词] 三聚吡啶双效药剂; 电化学测试技术; 密度泛函理论; 分子动力学; 缓蚀阻垢机理

[中图分类号] X703.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)05-0131-09

Experimental and theoretical investigation of trimeric pyridinium agent as bi-functional inhibitor for corrosion and scaling

SI Shaoxiong¹, CHEN Xian², NI Xiaolong³, CHEN Yuping¹, HAN Fengze³,
LÜ Xianghong⁴, WANG Chen⁴, ZHANG Junping⁵, HOU Bingchen⁴, LI Jian⁴

- (1. Research Institute of Experiment and Detection, Xinjiang Oilfield Company, Karamay 834000, China;
2. Basic Construction Engineering Department, Xinjiang Oilfield Company, Karamay 834000, China;
3. No. 2 Oil Production Plant, Xinjiang Oilfield Company, Karamay 834000, China;
4. School of Materials and Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China;
5. School of Materials, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: The corrosion and scale inhibition performance of bi-functional agent were evaluated by measuring anti-scale effectiveness and corrosion inhibition efficiency. The corrosion inhibition and scale inhibition mechanism of the agent was discussed by electrochemical technology, density functional theory and molecular dynamics simulation calculations. The results showed that its corrosion inhibition efficiency was as high as 79.32% for carbon steel, and the scale inhibition efficiency for CaCO_3 was 93.47%. With the increase of the dosage, the self corrosion potential kept moving positively, the polarization resistance R_p increased gradually, and the self corrosion current density decreased significantly. The inhibition mechanism of tripyridine was “geometric coverage effect”, in which the anodic adsorption retardation was more obvious. The LUMO and HOMO orbitals were mainly located around pyridine ring and Br atoms, which were the active sites for its chelating effect with Ca^{2+} and corrosion inhibition effect by adsorbing onto carbon steel surface. The alkyl chain length had no significant effect on the chelating strength of APMC

with Ca^{2+} . However, with the increase of alkyl chain length, the chelating effect and anti-scale tendency decreased, while the corrosion inhibition tendency by APMC's adsorption onto Fe(110) increased significantly.

Key words: trimeric pyridinium; electrochemical testing technology; density functional theory; molecular dynamics; corrosion and scale inhibition mechanism

油气开采过程中,不可避免地产生大量油田采出水。这些来自地层深处的采出水不仅具有腐蚀性,还含有大量致垢离子,易于在金属管道上形成矿物垢^[1]。因此,油气行业采出水容易引发腐蚀和矿物质垢沉积的问题^[2]。从油井管柱、输油管道,直至炼化厂的容器和设施,碳钢腐蚀对整个油气生产流程均具有极大负面影响^[3]。此外,矿物结垢沉积也是油气工业中一个棘手难题。首先,水驱等作业引起的井底结垢会堵塞孔喉,导致生产流量下降^[4]。其次,结垢导致管道有效内径缩小,从而阻碍管内液体流动。此外,加热器和热交换器中无机矿物沉积结垢会降低传热效率,从而导致能耗增加^[5]。产生上述矿物垢的原因主要是:自原始地层采出后,采出水的环境温度和压力发生剧烈变化,其中所含有的成垢物质失衡失稳,导致析出无机盐沉淀。常见的无机沉积垢类型主要有碳酸盐(如 CaCO_3 、 MgCO_3 等)和硫酸盐(如 CaSO_4 、 BaSO_4 、 SrSO_4 等)两类^[6]。

为缓解油田腐蚀和无机物沉积结垢,添加化学药剂(缓蚀剂和阻垢剂等)是最常用的一种解决方式^[3]。阻垢剂通过与致垢阳离子(如 Ca^{2+})相互作用,从而延迟或阻滞无机物沉积晶体的生长^[8],通常认为其阻垢机理主要是有机分子螯合金属阳离子、无机垢晶体变形、分散成垢离子等^[6]。在缓蚀剂有机化合物分子中,通常含有电子邻域基团,如氧原子、氮原子、共轭双键、杂环和芳环^[7],这些基团可以成为吸附中心,促进分子与金属表面之间的吸附结合,从而覆盖金属表面,隔绝腐蚀介质,延缓金属腐蚀^[8]。

近年来,研究者尝试开发高效阻垢、缓蚀多功效药剂^[9]。三聚吡啶类有机分子具有两亲性,其特征是3个烷基链和三个亲水性头基通过间隔基结合^[10-11],其分子结构见图1。

截至目前,对有机分子的阻垢和缓蚀双效性能

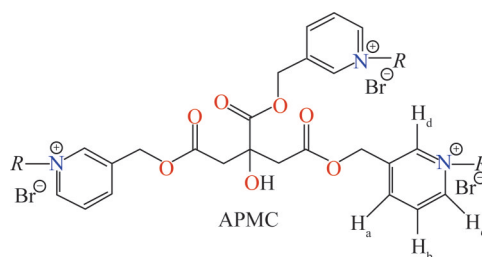


图1 三聚吡啶 APMC 分子结构

Fig. 1 The molecular structure of trimeric pyridinium APMC

研究仍相对欠缺^[11]。三聚吡啶类药剂兼具聚合物和常规单体药剂的优点,因此具有广阔的应用前景^[12]。

密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)和分子动力学(Molecular Dynamics, MD)已成为判定和筛选有机化合物分子对腐蚀和结垢抑制效率的常用理论研究方法^[13-14]。笔者以三聚吡啶类药剂(APMC)为研究对象,采用静态阻垢测试方法,测定了该药剂的阻垢性能。同时,在采出水模拟溶液中,评价了该药剂对碳钢的缓蚀性能,并利用电化学阻抗(EIS)和动电位极化(PP)技术,探讨了该药剂对碳钢腐蚀电化学性能的影响。此外,采用基于DFT和MD的理论模拟手段,考察药剂中APMC分子的电子结构,明确其与钙离子和碳钢表面的相互作用机制,对APMC分子的缓蚀、阻垢特性进行了阐释。

1 研究方法

1.1 缓蚀性能测试

采用失重法考察 APMC 药剂对碳钢的缓蚀性能,药剂投加量为 100 mg/L。所用介质为模拟油田采出水溶液(pH=7.22),离子质量浓度见表1。

根据现场所用管道材质,确定金属试样材质为20#钢。试样尺寸为76 mm×13 mm×3 mm。选用500 mL锥形瓶作为试验容器,将3件平行试样静态悬挂于液体容器中,向液体介质通入 CO_2 气体并保持1 h至饱

表1 水溶液的离子质量浓度

Table 1 Ion content of aqueous solution

离子	CO_3^{2-}	HCO_3^-	Cl^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}	SO_4^{2-}	$\text{K}^+ + \text{Na}^+$	Sr^{2+}	Ba^{2+}
质量浓度/(mg·L ⁻¹)	0	835.94	6070.25	582.67	35.93	63.70	3 547.28	7.64	7.69

和。实验装置放置在 50 °C 恒温水浴中保持 7 d。实验后,彻底清洗试片表面腐蚀产物并充分干燥。实验前称量试样的初始尺寸(精确至 0.1 mm),计算其总表面积(S),分别称量实验前、后,试样的初重(m_0)和后重(m_1)(精确至 1×10^{-4} g),据此计算得到均匀腐蚀速率(V_1 , mm/a):

$$V_1 = \frac{m_0 - m_1}{\rho \times 10^{-3} \times S \times \frac{T}{365}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: ρ ——试样材质密度, g/cm³;

T ——实验周期, d。

在其余实验条件完全相同的前提下,完成未添加药剂的对比组实验,参照式(1)计算空白对照组的均匀腐蚀速率 V_0 ,据此计算该药剂投加量为 100 mg/L 时的缓蚀效率 η (%):

$$\eta = \frac{V_0 - V_1}{V_0} \times 100\% \quad (2)$$

1.2 阻垢性能测试

依照 Q/SY 126—2014 标准^[15],考察 APMC 药剂对 CaCO₃ 垢的阻垢率。采用 EDTA 标准溶液滴定法,分别测定加样、空白一、空白二水样中的 Ca²⁺ 浓度,阻垢率 x (%) 按式(3)计算:

$$x = \frac{Ca_{\text{加样}}^{2+} - Ca_{\text{空白一}}^{2+}}{Ca_{\text{空白二}}^{2+} - Ca_{\text{空白一}}^{2+}} \times 100\% = \frac{V_{\text{加样}} - V_{\text{空白一}}}{V_{\text{空白二}} - V_{\text{空白一}}} \times 100\% \quad (3)$$

式中: $Ca_{\text{加样}}^{2+}$ 、 $Ca_{\text{空白一}}^{2+}$ 、 $Ca_{\text{空白二}}^{2+}$ ——分别为加阻垢剂后溶液、空白 1 溶液、空白 2 溶液中 Ca²⁺ 的质量浓度, mg/L;

$V_{\text{加样}}$ 、 $V_{\text{空白一}}$ 、 $V_{\text{空白二}}$ ——分别为滴定加阻垢剂溶液、空白 1 溶液、空白 2 溶液所消耗的 EDTA 标准溶液体积, mL。

1.3 电化学测试

电化学实验同样采用 20[#] 钢, 试样尺寸为 $D15 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 的圆片状试样。试样后端连接铜导线, 连接面和侧面全部用环氧树脂密封, 仅保留工作面裸露。实验介质为模拟油田采出水溶液(表 1 所示), APMC 投加量分别为 0、50、100、150 mg/L。实验温度为 50 °C(加热和保温方式同上), 实验过程中持续通入 CO₂。电化学测试设备选用普林斯顿 273A 电化学工作站, 辅助电极采用铂金片状电极, 参比电极选用饱和甘汞电极。动电位极化测量的电位区间为 -500~500 mV(相对于自腐蚀电位), 扫描速率均为 10 mV/min; EIS 测量的频率范围为 5 mHz~100 kHz, 信号幅值为 $\pm 10 \text{ mV}$ 正弦波。

1.4 理论模拟研究

采用 Materials Studio 软件包, 建立 APMC 分子结构模型。先使用 Forcite 软件, 采用 COMPASS 力场, 对 APMC 模型依次进行几何优化和分子动力学弛豫。然后采用 Dmol3 软件, 采用基于 DFT 的量子化学计算方法, 对 APMC 模型再次进行几何优化, 并计算其分子轨道(HOMO 和 LUMO 轨道)。其次, 建立 APMC 分子与钙离子的吸附整合模型, 采用分子动力学模拟手段, 考察 APMC 分子与钙离子整合前后的能量变化(结合能和吸附能), 揭示其整合阻垢机理。最后, 建立 APMC 分子在碳钢表面[Fe(110)] 的吸附模型, 采用分子动力学模拟手段, 考察 APMC 分子在金属表面吸附前后的能量变化, 明确其结合机制。

2 结果分析与讨论

2.1 缓蚀性能

添加 100 mg/L 药剂和空白对照组的腐蚀速率实验结果见表 2。

表 2 平均腐蚀速率及缓蚀效率计算结果

Table 2 The calculated uniform corrosion rate and inhibition efficiency

是否添加缓蚀剂	试片 编号	试片 表面积/mm ²	试片初始 质量/g	试片最终 质量/g	腐蚀 失重/g	腐蚀速率/ (mm·a ⁻¹)	均匀腐蚀速率/ (mm·a ⁻¹)	缓蚀效 率/%
空白	1	1 401.71	11.576 7	11.544 3	0.032 4	0.393 6	0.365 6	79.32
	2	1 400.95	11.559 3	11.531 6	0.027 8	0.337 7		
投加 100 mg/L 药剂	3	1 380.06	11.352 9	11.346 8	0.006 1	0.075 3	0.075 6	
	4	1 371.27	11.351 8	11.345 7	0.006 1	0.075 9		

根据 SY/T 0026—1999 标准, 在模拟水溶液中, 空白试片的平均腐蚀速率大于 0.254 mm/a, 其腐蚀程度为严重腐蚀; 添加 100 mg/L 药剂之后, 试样平均

腐蚀速率大幅降低, 其平均腐蚀速率仅为 0.075 6 mm/a, 低于一般油田水处理用缓蚀阻垢剂腐蚀速率控制指标(即低于 0.076 mm/a)^[15], 缓蚀效率为

79.32%, 三聚吡啶具有良好的缓蚀效果。投加药剂前后试样的宏观和微观腐蚀形貌见图2。

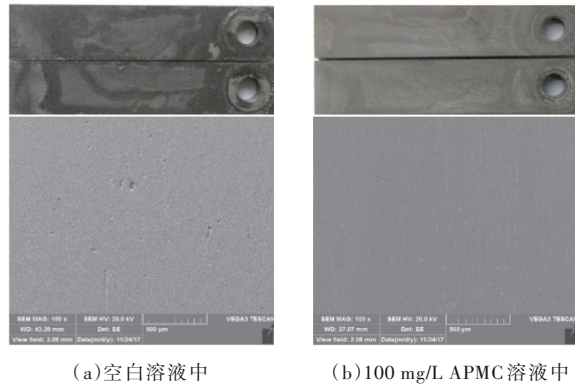


图2 投加药剂前后试样的宏观和微观腐蚀形貌

Fig. 2 Macro- and micro-morphologies of corrosion samples before and after adding inhibitor

由图2可知,空白试样表面存在较为明显的局部腐蚀形貌,而添加药剂之后,试样表面未观察到明显的局部腐蚀迹象。

2.2 阻垢性能

为明确药剂对 CaCO_3 垢的阻垢性能,分别进行了2次滴定测试。2次滴定所消耗EDTA标准溶液的体积见表3。

表3 阻垢性能滴定检测所耗用的EDTA体积

Table 3 Consumed EDTA solution volume of scale-inhibition performance tests mL

垢型	滴定 次序	添加 APMC 溶液	空白 溶液 1	空白 溶液 2	阻垢 率/%	平均 值/%
CaCO_3	1	7.30	0.50	7.80	93.15	93.47
	2	7.35	0.55	7.80	93.79	

由表3可知,该药剂对 CaCO_3 垢的阻垢率为93.47%,符合 Q/SY 126—2014 标准要求(对于 CaCO_3 垢的阻垢率 $\geq 90\%$)。

2.3 缓蚀作用机理分析

在模拟油田采出水溶液中,采用三电极体系对碳钢试样进行电化学测试。药剂投加量分别为0、50、100、150 mg/L时测得的极化曲线见图3。

由图3可见,空白实验的极化曲线阳极区由活化控制,阴极区由浓差极化控制;而加药组的极化曲线阴极区与阳极区均由活化控制。

不同药剂投加量下20#钢的电化学参数拟合结果见表4。

由表4可知,随着药剂投加量的增大,20#钢试样

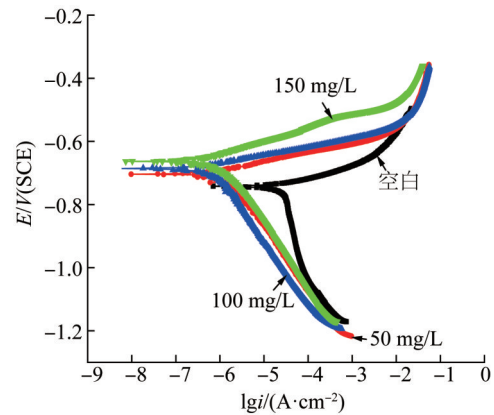


图3 不同药剂投加量条件下20#钢的极化曲线

Fig. 3 Polarization curves of super 20# steel in different inhibitor concentration solution

表4 不同药剂投加量下20#钢的电化学参数拟合结果

Table 4 The fitted results of electrochemical parameters of 20# steel in different inhibitor concentration solution

缓蚀剂质量 浓度/(mg·L ⁻¹)	E/mV	$i/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	$b_a/(\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1})$	$b_c/(\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1})$
0	-743	4.09×10^{-5}	28.03	—
50	-703	8.36×10^{-7}	30.14	203.5
100	-682	5.53×10^{-7}	31.83	205.1
150	-663	5.67×10^{-7}	39.28	208.3

的自腐蚀电位逐渐正移。药剂投加量分别为50、100、150 mg/L时,其电位正移量分别为40、21、19 mV。根据腐蚀电化学理论^[16],这是界面型吸附缓蚀剂的典型电化学特征。

随着药剂投加量的增大,20#钢试样自腐蚀电流密度逐渐降低,当药剂投加量 $> 100 \text{ mg/L}$ 时,尽管其自腐蚀电位正移量增大,但其自腐蚀电流密度变化不大(相比于100 mg/L)。因此,药剂的最佳投加量约为100 mg/L。

不同加药浓度条件下20#钢的EIS图谱及其等效电路分别见图4、图5。其中 R_s 表示溶液电阻, C_{dl} 表示溶液与金属电极表面形成的双电层电容, R_t 表示电荷转移电阻, R_m 、 C_m 、 R_L 、 L 为电极表面吸附粒子、阳极溶解所形成的电阻、电容、电感。

由图4、图5可知,未添加缓蚀剂时,交流阻抗图谱有2个时间常数,即高频区容抗弧和低频区感抗弧,其中高频区容抗弧对应的状态变量为电极电位 E ,而低频区感抗弧对应的状态变量为阳极反应中间产物或最终产物的覆盖率 θ ,低频区感抗弧的出现说明测试条件下的电极反应过程以活化反应为主。当添加不同剂量的缓蚀剂时,交流阻抗图谱同样存在2个时间常数,即分别为高频区容抗弧和低频区容抗弧,其中高频区

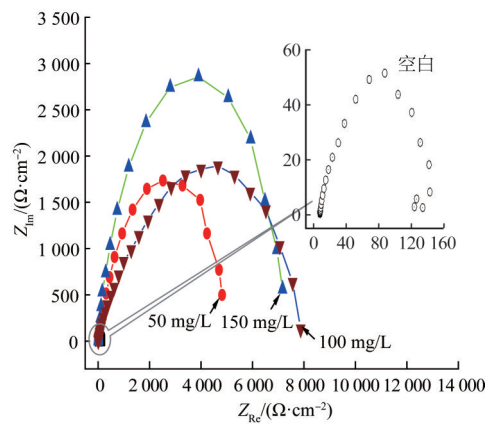


图4 不同加药浓度条件下20#钢的EIS图谱

Fig. 4 EIS plots of 20# steel in different inhibitor concentration solution

容抗弧对应的状态变量为电极电位 E ,而低频区容抗弧对应的状态变量为缓蚀性吸附粒子的表面覆盖率 θ 。根据腐蚀电化学理论^[16],在界面型缓蚀剂的作用下,整个金属表面由两部分组成:一部分是被缓蚀性吸附粒子覆盖的部分,另一部分是未被吸附粒子覆盖的部分,由于缓蚀效率(η)为缓蚀性

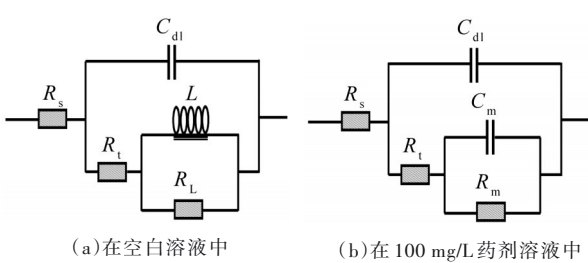


图5 不同加药条件下20#钢阻抗拟合电路图

Fig. 5 EIS equivalent circuits of 20# steel in different inhibitor concentration solution

吸附粒子的表面覆盖率(θ),若缓蚀剂的缓蚀效率很高(如 θ 的数值达到50%以上),相应的阻抗谱在低频区出现容抗弧。结合上述极化曲线测试分析,三聚吡啶的电化学缓蚀作用机理应为“几何覆盖效应型”缓蚀剂,但由于其腐蚀电位出现正移现象,其阳极吸附阻滞作用更为明显。

不同药剂投加量条件下20#钢的EIS图谱拟合结果见表5,其中 R_p 为取 $\omega \rightarrow 0$ 的实部减去 $\omega \rightarrow \infty$ 的实部计算出的极化电阻。

表5 不同药剂投加量条件下20#钢阻抗拟合结果

Table 5 Fitted results for EIS measured of 20# steel in different inhibitor concentration solution									
缓蚀剂质量浓度/ (mg·L ⁻¹)	$R_s/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$C_{dl}/(\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	n_{dl}	$R_l/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_L/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$R_m/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$C_m/(\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	n_m	$R_p/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
0	7.355	8.38×10^{-4}	0.718	92.08	36.42	—	15.83	1	128.5
50	7.160	7.89×10^{-5}	0.742 6	634	—	4 406	1.29×10^{-5}	0.891 4	5.04×10^3
100	7.144	8.08×10^{-5}	1	918	—	6 612	1.15×10^{-5}	0.91	7.53×10^3
150	3.619	3.68×10^{-7}	1	3	—	7 318	5.822×10^{-5}	0.844 1	7.321×10^3

由表5可知,随着药剂浓度的增大,总的极化电阻 R_p 急剧升高,当药剂投加量为100 mg/L时, R_p 高达 $7.53 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$,此时三聚吡啶分子的电化学吸附阻滞效应已经达到最佳状态,缓蚀效率较高;当药剂投加量进一步增加到150 mg/L时,总极化电阻 R_p 变化不大(还呈现出略微降低趋势),药剂投加量增大,并未显著提高三聚吡啶分子的电化学吸附阻滞作用,其最佳药剂投加量应为100 mg/L,这与上述极化曲线分析结果一致。

2.4 缓蚀阻垢理论模拟计算分析

2.4.1 量子化学计算

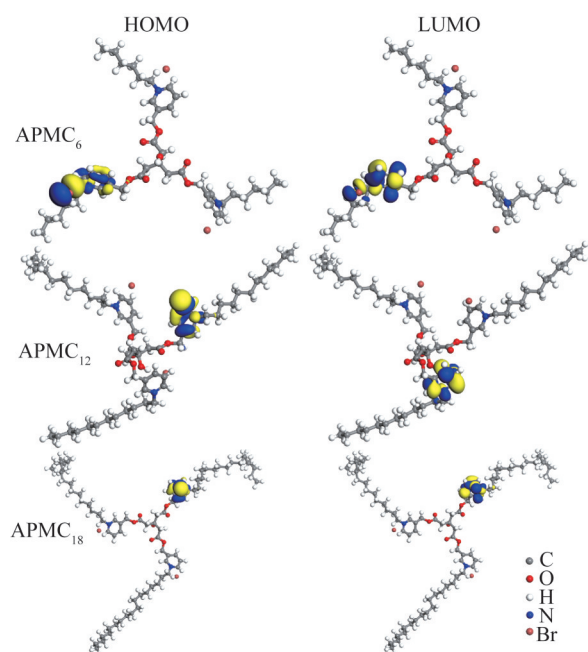
使用Dmol3软件对3种不同烷基链长的分子APMC(R 分别为6、12、18)分别进行几何优化。所使用泛函为B3LYP,并采用基于TS算法的DFT-D校正。对优化后的分子结构,计算了分子前线轨道及

福井指数。

(1)分子前线轨道。DMol3几何优化之后3种不同烷基链长(R 分别为6、12、18)APMC分子结构及其最高已占满轨道(HOMO)和最低未占满轨道(LUMO)见图6。

由图6可知,对于不同的烷基链长(R 分别为6、12、18),3种APMC分子的分子前线轨道完全相似,三者的HOMO轨道和LUMO轨道均主要富集于吡啶环附近。因此,烷基链长对APMC分子的活性基团不具有显著影响。相较于APMC分子中的其他原子位置,吡啶环及其附近的Br原子更易于得到电子或失去电子,据此可以预测,吡啶基团及Br原子是APMC分子与其他粒子产生相互作用的关键活性位点。

(2)福井指数。根据分子前线轨道的计算结果,3种分子的活性原子主要位于吡啶环和Br原子附

图6 APMC(R 分别为6、12、18)的分子前线轨道Fig. 6 The frontier molecular orbital of APMC($R=6, 12, 18$)

近。为进一步考察分子中吡啶环和Br原子的亲电和亲核特性,采用Dmol3软件进一步计算了APMC₆分子的福井指数(Fukui indices),结果见表6,表中的原子编号见图7(包括APMC₆分子局部及吡啶环原子编号)。

表6 APMC₆分子部分原子福井指数Table 6 Fukui indices of some atoms in APMC₆ molecule

原子	Fukui(-)		Fukui(+)	
	Mulliken	Hirshfeld	Mulliken	Hirshfeld
C(19)	0.011	0.048	0.005	0.027
C(20)	0.066	0.006	-0.063	0.06
C(21)	-0.026	-0.026	0.231	0.190
C(22)	0.053	0.027	-0.068	0.027
C(23)	-0.046	-0.022	0.169	0.127
N(24)	-0.063	-0.053	0.133	0.134
Br(119)	0.694	0.508	-0.053	0.012

由表6、图7可知,根据Fukui(-)可以判定分子的亲电特性,可见,APMC分子吡啶环中的氮原子[N(24)]及其对位碳原子[C(21)]、邻位碳原子[C(23)]更易于成为亲电位点,更倾向于得到电子。类似地,根据Fukui(+)可以判定分子的亲核特性,可见,APMC分子吡啶环中的其余3个碳原子[C(19)、C(20)、C(22)],以及Br原子[Br(119)]更易于成为亲核位点,更倾向于失去电子。

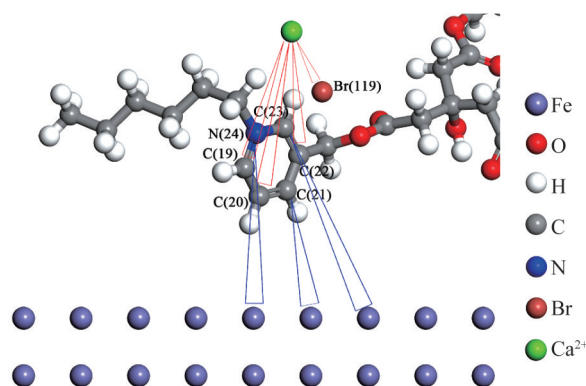


图7 APMC药剂分子的缓蚀和阻垢机理示意

Fig. 7 Schematic illustration of inhibition mechanism for APMC molecule

2.4.2 APMC与钙离子的螯合能力

建立边长为8 nm的含有Ca²⁺的真空盒子模型,该盒子的8个顶角和6个面心处均有Ca²⁺,盒子内Ca²⁺总数量为4个。将3种有机化合物分子APMC(R 分别为6、12、18)分别放入上述Ca²⁺真空盒子的中心位置,从而构建完成初始模型。分别对APMC₆、APMC₁₂、APMC₁₈与Ca²⁺的真空盒子的原始模型进行几何优化。使用模块为Materials studio中的Forcite模块,使用力场为COMPASS II,动力学系综为NVT,温度为298 K,总时长为50 ps,时间步长为1 fs,总步数为50 000。初始模型、几何优化与分子动力学优化后的最终模型见图8。为验证该方法的合理有效性,对常规缓蚀阻垢剂2-膦基丁烷-1,2,4-三羧酸(PBTCA)也进行了同参数条件下的模拟计算,并将PBTCA的计算结果与APMC进行比较。

由图8可知,在对原始模型进行几何优化和分子动力学优化之后,4种有机化合物分子均与本处于真空盒子顶角和面心位置的Ca²⁺发生吸附螯合。

为考察4种分子的阻垢性能,分别计算APMC₆、APMC₁₂、APMC₁₈、PBTCA与Ca²⁺的结合能与吸附能。结合能计算方法:以分子动力学优化后的模型为吸附后的最终构型,计算Ca²⁺与APMC(或PBTCA)分子吸附后最终构型的总能(E_{total}),吸附后Ca²⁺真空盒子的能量(E_{ab1}),吸附后APMC(或PBTCA)分子的能量(E_{ab2}),根据下式计算结合能(binding energy, E_b):

$$E_b = E_{\text{ab1}} + E_{\text{ab2}} - E_{\text{total}} \quad (4)$$

吸附能计算方法:以真空中自由态的APMC(或PBTCA)分子和初始Ca²⁺盒子为始态,以分子动力学优化的模型为分子和Ca²⁺吸附后的最终构型,计算

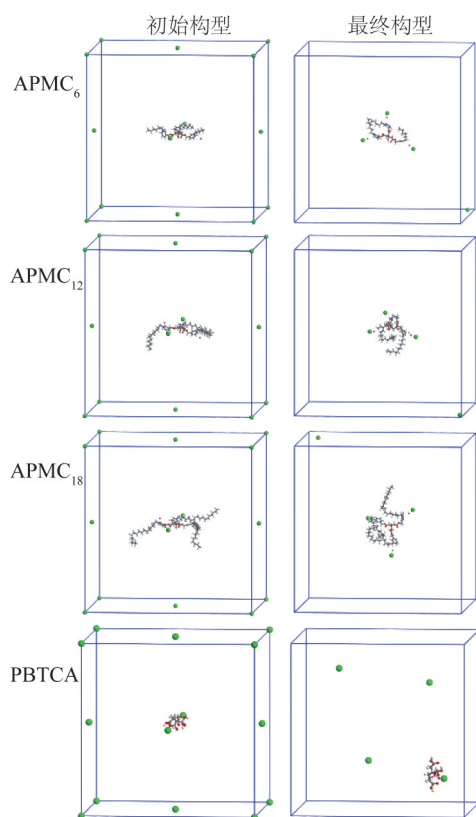


图8 APMC(R 分别为6、12、18)和PBTCA分子在 Ca^{2+} 真空盒子中的初始和最终构型

Fig. 8 Initial and final models of APMC ($R=6, 12, 18$) and PBTCA molecules in the vacuum Ca^{2+} boxes

真空中自由态 APMC (或 PBTCA) 分子的能量 ($E_{\text{free-molecule}}$), 初始 Ca^{2+} 真空盒子的能量 ($E_{\text{unrelaxed-box}}$), 根据下式计算吸附能 (adsorption energy, E_{ad}):

$$E_{\text{ad}} = E_{\text{total}} - E_{\text{free-molecule}} - E_{\text{unrelaxed-box}} \quad (5)$$

计算得到的结合能 (E_{b}) 和吸附能 (E_{ad}) 结果见表7。

表7 APMC和PBTCA分子与真空中 Ca^{2+} 的结合能和吸附能
Table 7 Binding energy and adsorption energy of APMC and PBTCA molecules in vacuum Ca^{2+} boxes

分子	APMC ₆	APMC ₁₂	APMC ₁₈	PBTCA
$E_{\text{b}}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	1 546.81	1 540.20	1 548.82	710.87
$E_{\text{ad}}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-681.61	-494.49	-418.64	-393.15

结合能的物理含义是:当有机化合物分子在真空中与钙离子吸附整合之后,将二者分离所需的能量。该能量值应为正值,且该能量值越大,表明分子与钙离子吸附整合之后的结合强度越高。由表7可知,随着 APMC 分子中的 R 烷基链长从 C_6H_{13} 依次增加到 $\text{C}_{12}\text{H}_{23}$ 和 $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$, 3 种分子在真空中与 Ca^{2+} 的结合

能均为正值,三者由小至大排序依次是 $\text{APMC}_{12} < \text{APMC}_6 < \text{APMC}_{18}$, 但三者在数值上非常相近,相差仅在 0.6% 以内。可见,APMC 分子的烷基链长对其结合能没有显著影响。

吸附能的物理含义是:以吸附整合之前的真空中自由态分子和 Ca^{2+} 盒子为始态,以二者吸附整合后的状态为末态,自始态至末态的能量差。该数值应为负值,且越负表明分子与 Ca^{2+} 的吸附整合倾向越大。由表7可知,随着 APMC 分子中的 R 烷基链长从 C_6H_{13} 依次增加到 $\text{C}_{12}\text{H}_{23}$ 和 $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$, 3 种分子在真空中与钙离子的吸附能均为负值,三者的绝对值由小至大排序依次是 $\text{APMC}_{18} < \text{APMC}_{12} < \text{APMC}_6$, 且三者之间最大相差幅度达 38%。可见,APMC₆ 分子在真空中与钙离子的吸附整合倾向最高,APMC₁₂ 分子次之,APMC₁₈ 最低。

综上所述,在3种不同烷基链长的 APMC 分子中,APMC₆ 分子在真空中与钙离子的吸附整合能力最强,其能够有效阻止钙离子与溶液中的阴离子结合形成垢分子,从而具有最强的阻垢能力,而 APMC₁₂ 分子和 APMC₁₈ 分子的阻垢能力依次减弱。

此外,从表中可知,相比于3种 APMC 分子,PBTCA 分子的 E_{b} (710.87 kJ/mol) 较小,且 E_{ad} (-393.15 kJ/mol) 的绝对值也较小,所以,相比于 APMC 分子,PBTCA 分子与钙离子的吸附整合倾向较弱,预测其对 CaCO_3 的阻垢性能也相对较弱。

2.4.3 APMC 分子在碳钢表面的吸附能力

有机缓蚀剂分子通常在碳钢表面吸附成膜,驱替碳钢表面的水分子和腐蚀性粒子,进而对碳钢表面产生隔离腐蚀介质的作用,这是其产生缓蚀作用的一个主要机制。为考察 APMC 和 PBTCA 分子在碳钢表面的吸附能力,分别建立了4种分子与 Fe(110) 表面之间的界面模型,首先建立一个包含有 Fe(110) 表面的真空盒子,该盒子的长为 8 nm,宽为 8 nm,高为 10.8 nm。将4种有机化合物分子 APMC₆、APMC₁₂、APMC₁₈、PBTCA 分别放入上述 Fe(110) 真空盒子的中心位置,构建初始模型。使用 Materials Studio 中的 Forcite 软件,分别对上述原始模型进行几何优化与分子动力学优化,所使用力场为 COMPASS,动力学系综为 NVT,温度为 298 K,总时长为 50 ps,时间步长为 1 fs,总步数为 50 000 步。初始模型、几何优化模型与分子动力学优化模型见图9。

由图9可知,经过分子动力学优化后,APMC 的烷

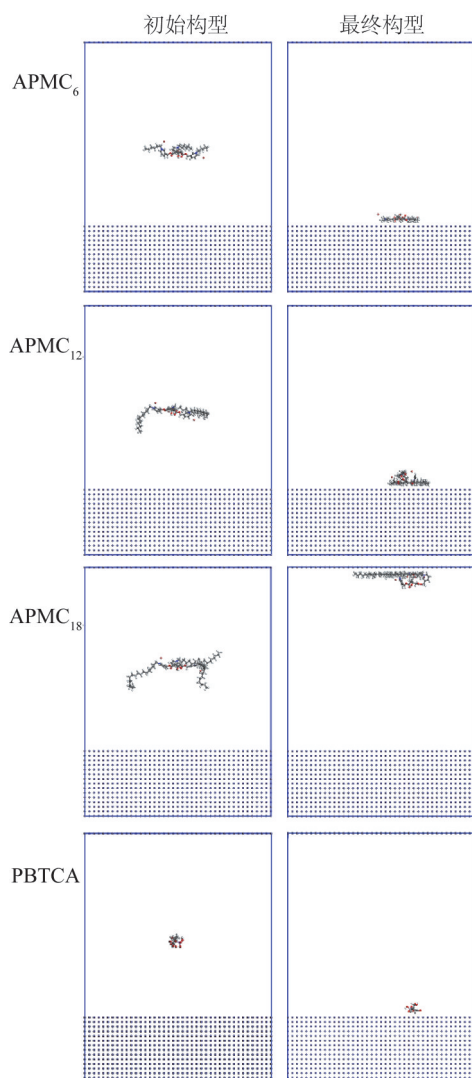


图9 APMC(R 分别为6、12、18)和PBTCA分子在Fe(110)表面的初始和最终吸附模型

Fig. 9 Initial and final models of APMC($R=6, 12, 18$) and PBTCA molecules adsorbed onto Fe(110) surface

基链发生折叠,4种有机化合物分子均吸附在Fe(110)表面。

为比较APMC和PBTCA分子在碳钢表面的吸附能力,分别计算4种分子在Fe(110)表面上的结合能与吸附能。结合能计算方法:以分子动力学优化后的界面模型为最终构型,分别计算最终构型的总能(E_{total})、吸附后的APMC分子能量($E_{\text{adsorbed-molecule}}$)和吸附后的Fe(110)表面能量(E_{surface}),根据下式计算结合能(E_b):

$$E_b = E_{\text{adsorbed-molecule}} + E_{\text{surface}} - E_{\text{total}} \quad (6)$$

吸附能计算方法:以真空中自由态分子和初始的Fe(110)表面为始态,以分子动力学优化后的界

面模型为吸附末态,计算真空中自由态APMC(或PBTCA)分子的能量($E_{\text{free-molecule}}$),初始Fe(110)表面的能量($E_{\text{unrelaxed-surface}}$),根据下式计算吸附能(E_{ad}):

$$E_{\text{ad}} = E_{\text{total}} - E_{\text{free-molecule}} - E_{\text{unrelaxed-surface}} \quad (7)$$

计算得到的结合能(E_b)和吸附能(E_{ad})结果见表8。

表8 APMC和PBTCA分子与真空中Fe(110)表面的结合能和吸附能

Table 8 Binding energy and adsorption energy of APMC and PBTCA molecules adsorbed onto Fe(110) surface

分子	APMC ₆	APMC ₁₂	APMC ₁₈	PBTCA
$E_b/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	1 891.95	1 972.78	2 606.20	427.35
$E_{\text{ad}}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-1 295.44	-1 323.03	-1 619.40	-363.97

界面结合能的物理含义是:当有机化合物分子在真空中吸附于碳钢Fe(110)表面之后,将二者分离所需的能量。该能量值应为正值,且该能量值越大,表明分子吸附于Fe(110)表面之后的界面结合强度越高。由表8可知,随着APMC分子中的 R 烷基链长从 C_6H_{13} 依次增加到 $\text{C}_{12}\text{H}_{23}$ 和 $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$,3种分子在真空中与Fe(110)表面的结合能均为正值,三者由小至大排序依次是 $\text{APMC}_6 < \text{APMC}_{12} < \text{APMC}_{18}$,可见,APMC₁₈分子在真空中与Fe(110)表面的界面结合能最高,APMC₁₂分子次之,APMC₆最低。

界面吸附能的物理含义是:以吸附之前的自由态有机化合物分子和洁净的碳钢Fe(110)表面为始态,以二者吸附后的状态为末态,自始态至末态的能量变化量。该数值应该是负值,且越负表明分子在Fe(110)表面的吸附倾向越大。由表8可知,随着APMC分子中的 R 烷基链长从 C_6H_{13} 依次增加到 $\text{C}_{12}\text{H}_{23}$ 和 $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$,3种APMC分子在真空中与Fe(110)表面的吸附能均为负值,三者的绝对值由小至大排序依次是 $\text{APMC}_6 < \text{APMC}_{12} < \text{APMC}_{18}$,可见,APMC₁₈分子在真空中与Fe(110)表面的吸附倾向最高,APMC₁₂分子次之,APMC₆最低。

综上可知,APMC₁₈分子在碳钢Fe(110)表面的吸附能力最强,APMC₁₂分子和APMC₆分子的吸附能力依次减弱。可见,随着烷基链长 R 不断增大,则APMC分子在碳钢表面的缓蚀吸附能力依次增强。

此外,由表8可知,相比于3种APMC分子,PBTCA分子与真空Fe(110)表面之间的 E_b (427.35 kJ/mol)较小,且 E_{ad} (-363.97 kJ/mol)的绝对值也较小。所以,相比于APMC分子,PBTCA分子与真空

Fe(110)表面的吸附倾向较弱,预测其对碳钢表面的腐蚀防护作用也相对较弱。

3 结论

(1) APMC 对碳钢(20#)的缓蚀效率高达 79.32%,对 CaCO_3 的阻垢效率为 93.47%。

(2) 随着药剂投加量的增大,碳钢自腐蚀电位不断正移,极化电阻(R_p)逐渐增大,自腐蚀电流密度显著降低,APMC 的缓蚀作用机理为“几何覆盖效应型”缓蚀剂,其中阳极吸附阻滞作用更为明显,APMC 的最佳药剂投加量为 100 mg/L。

(3) APMC 分子结构中吡啶环和 Br 原子位置的 LUMO 和 HOMO 轨道较强,上述基团是 APMC 分子与 Ca^{2+} 螯合和碳钢 Fe(110)表面吸附的活性位点。烷基链长 R 对 APMC 分子与真空中 Ca^{2+} 的螯合强度不具有显著影响,但随着烷基链长 R 增大,APMC 分子与 Ca^{2+} 的螯合吸附倾向降低。随着烷基链长 R 增大,APMC 分子真空中碳钢 Fe(110)表面的吸附结合强度和吸附倾向均显著增大。

参考文献

- [1] 韩东兴,解永刚,田喜军,等.污水回注井油套管腐蚀结垢治理[J].腐蚀科学与防护技术,2015,27(4):396-400.
HAN Dongxing, XIE Yonggang, TIAN Xijun, et al. Treatment of corrosion and scaling of oil tubes in produced-water reinjection well[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2015, 27(4): 396-400.
- [2] 郝文魁,刘智勇,杜翠薇,等.35CrMo 钢在酸性 H_2S 环境中的应力腐蚀行为与机理[J].机械工程学报,2014,50(4):39-46.
HAO Wenkui, LIU Zhiyong, DU Cuiwei, et al. Stress corrosion cracking behavior of 35CrMo steel in acidic hydrogen sulfide solutions[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2014, 50(4): 39-46.
- [3] ZHANG Ping, SHEN Dong, RUAN Gedeng, et al. Phosphino-polycarboxylic acid modified inhibitor nanomaterial for oilfield scale control: Synthesis, characterization and migration[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2017, 45: 366-374.
- [4] HAJIREZAIE S, WU Xingru, PETERS C A. Scale formation in porous media and its impact on reservoir performance during water flooding[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2017, 39: 188-202.
- [5] MAHGOUB F M, ABDEL-NABEY B A, EL-SAMADISY Y A. Adopting a multipurpose inhibitor to control corrosion of ferrous alloys in cooling water systems[J]. Materials Chemistry and Physics, 2010, 120(1): 104-108.
- [6] ISSABAYEV Y A, BOIKO G I, LYUBCHENKO N P, et al. Synthesis of unexplored aminophosphonic acid and evaluation as scale inhibitor for industrial water applications[J]. Journal of Water Process Engineering, 2018, 22: 192-202.
- [7] BENNETT G D. A green polymerization of aspartic acid for the undergraduate organic laboratory[J]. Journal of Chemical Education, 2005, 82(9): 1380.
- [8] 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 Meng, ZHANG Jing. Research progress on carbon dioxide corrosion inhibitor and its inhibition mechanism[J]. Surface Technology, 2018, 47(10): 208-215.
- [9] 房婉玉,彭凌,陈东升,等.无磷无氮型阻垢剂 PESA-g-PAA/AHPS 阻垢缓蚀性能[J].工业水处理,2020,40(8):80-83.
FANG Wanyu, PENG Ling, CHEN Dongsheng, et al. Research on the scale and corrosion inhibition performance of PESA-g-PAA/AHPS as a biodegradable stabilizer without phosphorus and nitrogen[J]. Industrial Water Treatment, 2020, 40(8): 80-83.
- [10] NEGM N A, AIAD I A. Synthesis and characterization of multifunctional surfactants in oil-field protection applications[J]. Journal of Surfactants and Detergents, 2007, 10(2): 87-92.
- [11] SHABAN M M, EID A M, FARAG R K, et al. Novel trimeric cationic pyridinium surfactants as bi-functional corrosion inhibitors and antiscalants for API 5L X70 carbon steel against oilfield formation water[J]. Journal of Molecular Liquids, 2020, 305: 112817.
- [12] ZERPA L E, QUEIPO N V, PINTOS S, et al. An optimization methodology of alkaline-surfactant-polymer flooding processes using field scale numerical simulation and multiple surrogates[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2005, 47(3/4): 197-208.
- [13] RODRÍGUEZ-GÓMEZ F J, VALDELMAR M P, VAZQUEZ A E, et al. Mycophenolic acid as a corrosion inhibitor of carbon steel in 3% wt. NaCl solution. An experimental and theoretical study[J]. Journal of Molecular Structure, 2019, 1183: 168-181.
- [14] BAH LAKEH G, RAMEZANZADEH B, RAMEZANZADEH M. Cerium oxide nanoparticles influences on the binding and corrosion protection characteristics of a melamine-cured polyester resin on mild steel: An experimental, density functional theory and molecular dynamics simulation study[J]. Corrosion Science, 2017, 118: 69-83.
- [15] Q/SY 126—2014 油田水处理用缓蚀阻垢剂技术规范[S].
Q/SY 126—2014 Specifications of corrosion and scale inhibitors for oil field water treatment[S].
- [16] 曹楚南,张鉴清.电化学阻抗谱导论[M].北京:科学技术出版社,2002:167-176.
Cao Chunan, Zhang Jianqing. An introduction to electrochemical impedance spectroscopy [M]. Beijing: Science and Technology Press, 2002: 167-176.

[作者简介] 斯绍雄(1988—),工学硕士,工程师。电话:16609902845, E-mail: sishaoxiong@126.com。

[收稿日期] 2022-03-19(修改稿)