

基于 Turbiscan 的一种咪唑啉型缓蚀剂 乳化性的研究

张世红¹, 张米^{1*}, 施岱燕², 杜磊^{2,3}, 张金钟², 崔磊²

(1. 西南石油大学化学化工学院, 四川 成都 610500; 2. 中国石油集团工程设计有限责任公司西南分公司, 四川 成都 610213; 3. 油气消防四川省重点实验室, 四川 成都 611731)

摘要:利用 Turbiscan 对一种咪唑啉型缓蚀剂的乳化性进行研究, 讨论了温度、缓蚀剂体积分数对其乳化的影响。结果表明: 温度增加, 乳化液-油界面移动速率增加较快, 水-乳化液界面移动速率增加较慢; 缓蚀剂体积分数增加, 乳化层厚度增加。缓蚀剂体积分数为 0.20% 时, 温度从 20℃ 升高到 50℃, 乳化层厚度从 9.0 mm 减少到 2.4 mm, 稳定指数 (TSI) 从 25.75 增加到 29.69, 乳化液-油界面移动速率从 163.004 $\mu\text{m}/\text{min}$ 增加到 178.789 $\mu\text{m}/\text{min}$, 水-乳化液界面移动速率从 163.652 $\mu\text{m}/\text{min}$ 增加到 168.163 $\mu\text{m}/\text{min}$ 。温度为 40℃ 时, 缓蚀剂体积分数从 0.20% 降低到 0.05%, 乳化层厚度从 4.8 mm 降低到 0.3 mm。

关键词:咪唑啉; 缓蚀剂; 乳化; Turbiscan

中图分类号: TG174.42

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)01-0102-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2016.01.025

Emulsification of imidazoline inhibitor by turbiscan

ZHANG Shi-hong¹, ZHANG Mi^{1*}, SHI Dai-yan², DU Lei^{2,3}, ZHANG Jin-zhong², CUI Lei²

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China; 2. Southwest Branch of China National Petroleum Corporation Engineering Design Co., Ltd., Chengdu 610213, China; 3. Oil Gas Fire Protection Key Laboratory of Sichuan Province, Chengdu 611731, China)

Abstract: The emulsification of an imidazoline inhibitor is studied by turbiscan. The effects of temperature and volume percentage on the emulsification of imidazoline inhibitor are studied. The results reveal that, with 0.2% of inhibitor, increasing the temperature from 20℃ to 50℃ results in the decrease of emulsion thickness from 9.0 mm to 2.4 mm, the increase of TSI (Stability index) from 25.75 to 29.69, the increase of the mobile rate of water-emulsion interface from 163.652 $\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ to 168.163 $\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ and the increase of the mobile rate of emulsion-Diesel fuel interface from 163.004 $\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ to 178.789 $\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$. At 40℃, when the inhibitor concentration is decreased from 0.20% to 0.05%, the thickness of emulsion is decreased from 4.8 mm to 0.3 mm correspondingly.

Key words: imidazoline; inhibitor; emulsification; turbiscan

咪唑啉及其衍生物缓蚀剂被广泛用于抗 CO₂ 腐蚀^[1], 国内外对其缓蚀性能进行了大量研究^[2-4]。咪唑啉缓蚀剂含表面活性成分, 对乳化液起一定稳定作用, 造成下游油、气分离困难, 从而增加了整个开采成本。目前乳化液研究方法主要有静置法、化学法等^[5]。其中静置法测试时间长, 准确性较差; 化学法需加入一种破乳剂且准确性较差。以上 2 种方法在宏观上能表明液体乳化程度, 却不能较为清晰地描述整个乳液破乳过程。近年来, 近红外稳定分析法具有较好的准确性和重复性且无需前处理, 能快速清晰分析液体分散体系沉淀、乳化、凝结、分相现象等优点^[6], 被广泛用于石油化工、医学制药等领域。Huck-Iriart C 等^[7]利用 Turbiscan (分散稳定性分析仪) 研究了酪蛋白酸钠对向日葵油乳液稳定性影响; Gan L J 等^[8]利用多重光散射仪研究了脂

肪酸钠的催化乳化性能; 李朋伟等^[9]利用分散稳定性分析仪研究了水煤浆的稳定性。

Turbiscan 通过多光反射技术直接测量并计算沉淀相/乳化相厚度、界面移动速率、颗粒平均粒径等试验数据, 可较准确分析乳液、悬浮液等液体变化过程。笔者以 Turbiscan AGS 为基础, 研究一种亲水基团咪唑啉型缓蚀剂乳化性, 主要讨论温度、缓蚀剂体积分数对其乳化性影响。

1 实验部分

1.1 实验设备及试剂

Turbiscan AGS, 法国 Formulacion 公司生产; FR423CN 型电子天平, 奥豪斯仪器(上海)有限公司生产; 移液枪, 德国 Eppendorf 公司生产; 78-1 型磁力加热搅拌器, 上海双捷实验设备有限公司生产;

收稿日期: 2015-07-20

基金项目: 国家科技重大专项资助项目(2011ZX-05059-004); 中国石油天然气集团公司科学研究与技术开发项目(2011E-2505)

作者简介: 张世红(1969-), 女, 硕士, 副教授, 主要从事于腐蚀电化学科研, 028-83037342, zhangshih@swpu.edu.cn; 张米(1989-), 男, 硕士生, 主要从事能源化工及环境保护领域研究, 通讯联系人, xiaomifeier@yeah.net。

HWS28 型电热恒温水浴锅,上海一恒科学仪器有限公司生产。10#市售柴油;咪唑啉型缓蚀剂;模拟气田水,其组成如表 1 所示。

表 1 模拟气田水组分(质量浓度) ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)

Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-
68.91	7.03	0.76	119.30	0.67	0.90

1.2 实验方法

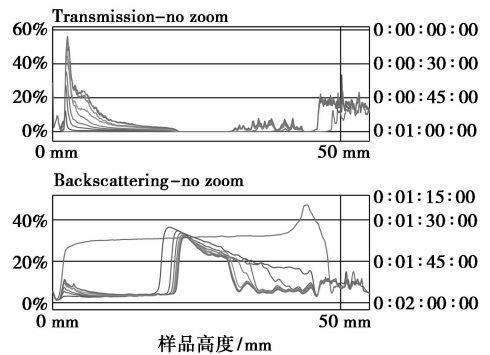
称取分析纯化学试剂,制备模拟气田水,并加入缓蚀剂,将其配制成含不同体积分数缓蚀剂溶液。将含有缓蚀剂的模拟气田水和柴油放入水浴锅加热 2 h,并各取 10 mL 液体,先后将水和油缓慢加入到测试瓶中。上下均匀振荡 200 次,迅速将其放入 Turbiscan 中测试。Turbiscan 设置参数:每 3 min 扫描 1 次,共扫描 2 h。

2 结果与讨论

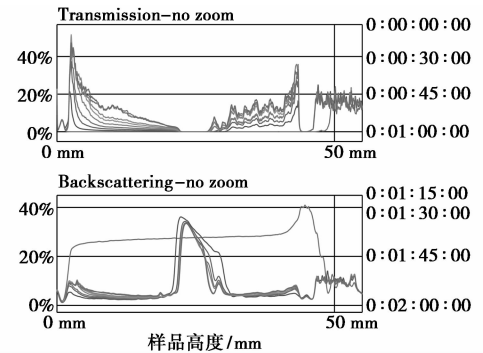
2.1 温度的影响

φ (缓蚀剂) = 0.20% 的模拟气田水不同温度下的测试结果如图 1 所示。上图为透射光谱图,主要用于分析透明层;下图为散射光谱图,主要用于分析浊液层^[9]。透射光和散射光以%表示,其含义是相对标准样品的光通量百分比^[10]。由图 1(b)可知,缓蚀剂加入油水混合物中会发生乳化,随样品高度增加共分为 5 段:0 ~ 2 mm 左右为瓶底层;2 ~ 22 mm 左右为水溶液层;22 ~ 31 mm 左右为乳化层;3 ~ 43 mm 左右为油层;43 ~ 55 mm 左右为空瓶层。随着时间推移,曲线由疏变密,说明透射光和散射光值变化减慢,整体变化由快变慢;溶液层透射光通量增加,且底部值高于顶部值,说明乳状小液滴上浮,溶液由浑浊逐渐变透明,底部水溶液更透明;乳化层透射光通量为 0,散射光通量随时间推移逐渐降低,说明该层有乳状小液滴聚集;油层透射光通量增加,说明油由浑浊逐渐变透明,乳状小液滴下沉。研究表明^[11],浑浊区散射光强不随时间变化,只是整体沉降结果,这种沉降方式称为“受阻沉降”;浑浊区散射光强随时间变化,是乳状小液滴聚集和整体沉降共同结果,这种沉降方式称为“差异沉降”。由图 1(b)可知,散射光强随时间变化,为“差异沉降”,说明既有沉降又有乳状小液滴聚集。图 1(a)、图 1(c)、图 1(d)的分析同上。

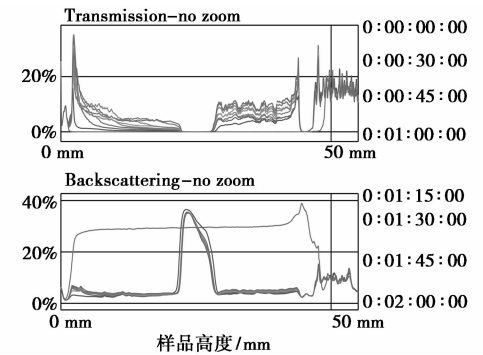
通过 Turbiscan Easysoft 软件计算乳状液厚度、稳定性指数(TSI),其结果分别如图 2、图 3 所示。由图 2 可知,随时间推移,乳化层厚度变化减慢,



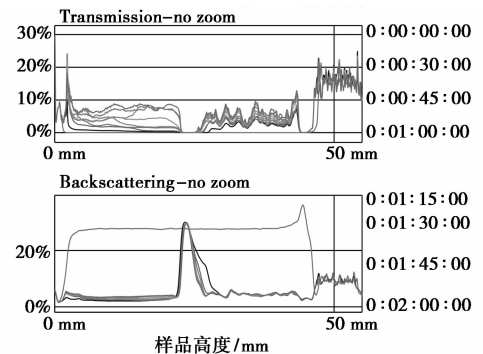
(a) 温度为 20°C 时测试结果



(b) 温度为 30°C 时测试结果



(c) 温度为 40°C 时测试结果



(d) 温度为 50°C 时测试结果

图 1 温度对乳化影响

前 60 min 变化较快,后 60 min 变化较慢;温度升高,乳化层厚度从 9.0 mm 减少到 2.4 mm。由图 3 可知,随着时间推移,TSI 变化由快变慢,说明整体变化减慢;温度增加,TSI 从 25.75 增加到 29.69。稳定性指数越小,表示透射光、散射光光强随时间变化

较小,体系越稳定^[9,12]。由此可见,温度升高,体系稳定性变差,乳化减弱。

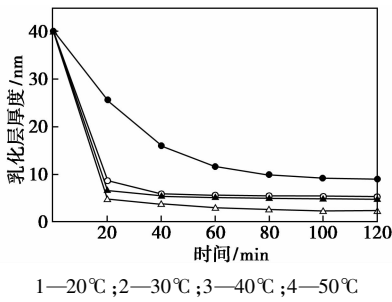


图2 不同温度下乳化层厚度变化

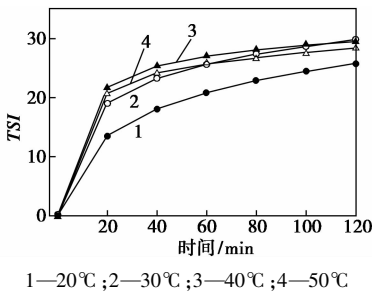


图3 不同温度下 TSI 变化

计算水-乳化液界面、乳化液-油界面移动速率,结果如表2所示。由表2可知,温度升高,乳化液-油界面移动速率增加较快,水-乳化液界面移动速率增加较为缓慢,此时油相析出速率加快,水相析出速率变化较小。由此可得,温度对水相析出速率影响较小,对油相析出速率较大。研究表明,乳状液沉降处于斯托克斯定律区,其沉降速度为^[13]:

$$u = gd_p^2(\rho_1 - \rho_2)/18\mu \quad (1)$$

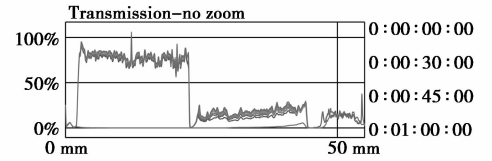
其中, u 为沉降速率, g 为重力加速度, d_p 为液滴直径, ρ_1 为外相密度, ρ_2 为内相密度, μ 为黏度。温度升高,分子运动速度加快,界面膜强度降低,乳状小液滴易聚集。乳状小液滴半径增加,其上浮、沉降速

表2 界面移动速率 ($\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$)

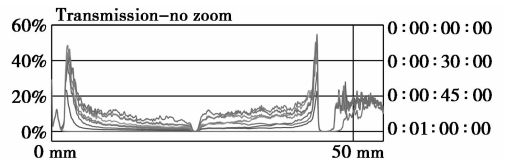
温度/ °C	水-乳化液界面				
	0 ~ 30 min	30 ~ 60 min	60 ~ 90 min	90 ~ 120 min	平均 速率
20	569.923	31.188	10.945	4.521	163.652
30	599.989	9.146	2.715	3.502	164.567
40	610.937	4.4183	2.515	2.130	165.970
50	619.504	3.87972	1.494	2.799	168.163
温度/ °C	乳化液-油界面				
	0 ~ 30 min	30 ~ 60 min	60 ~ 90 min	90 ~ 120 min	平均 速率
20	409.670	153.313	85.656	6.742	163.004
30	615.915	45.139	14.038	2.989	174.553
40	640.039	18.345	5.609	2.174	178.112
50	642.838	18.140	5.873	2.030	178.789

率增加;水相黏度随温度变化影响较小,其析出速率变化较小;油相黏度随温度变化影响较大,乳状小液滴沉降速率加快,其析出速率加快。在以上因素影响下,体系随温度升高稳定性变差,乳化减弱。

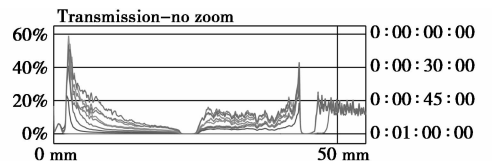
2.2 缓蚀剂体积分数的影响



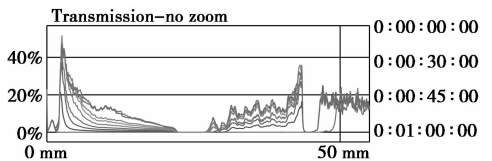
(a) φ 为 0% 时测试结果



(b) φ 为 0.05% 时测试结果

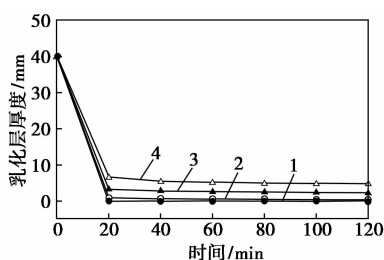


(c) φ 为 0.1% 时测试结果



(d) φ 为 0.20% 时测试结果

图4 体积百分数对乳化影响



1—0% ;2—0.05% ;3—0.10% ;4—0.20

图5 缓蚀剂体积分数对乳化层厚度影响

40℃时,不同体积分数缓蚀剂溶液乳化测试结果如图4所示,其分析方法同2.1。由图4可知,随时间推移,曲线由疏变密,说明整体变化由快变慢;缓蚀剂体积分数增加,乳化层厚度增加。通过Turbiscan Easysoft软件计算乳状液厚度,结果如图5所示。由图5可知,体积分数增加,乳化层厚度从0 mm增加到4.8 mm;随着时间推移,整体变化减慢,前20 min变化较快,后100 min变化较慢。

加入咪唑啉型缓蚀剂会形成乳化层,其原因是咪唑啉型缓蚀剂含表面活性成分,会降低增大界面面积所需要的功,在界面上形成起稳定作用的阻碍膜^[15-16]。随着体积分数降低,乳化层厚度减少,乳化减弱。分析其原因主要为当表面活性成分浓度较低时,不足以形成一个连续膜,乳状小液滴易聚集^[17]。Ivanov等根据乳状液热力学和水力学原理推导出界面膜寿命公式^[18]:

$$\tau = (9\eta/2gR_d\Delta\rho)/\ln(h_m/h_f) \quad (2)$$

其中, τ 为界面膜寿命, η 为界面膜黏度, R_d 为分散相液滴半径, $\Delta\rho$ 为油水两相密度差, h_m 为分散相液滴初始作用膜厚, h_f 为开始变形膜厚。

从式(2)可以看出,界面膜越厚,膜寿命越长。因此缓蚀剂降低一定体积分数,其活性成分减少,膜寿命减少,乳状小液滴易聚集,其稳定性减弱,乳化减弱。

3 结语

(1)温度增加,乳化液-油界面移动速率增加较快,水-乳化液界面移动速率增加较慢。当缓蚀剂体积分数为0.20%,温度从20℃升高到50℃时,乳化层厚度从9.0 mm减少到2.4 mm,TSI从25.75增加到29.69,乳化液-油界面移动速率从163.004 $\mu\text{m}/\text{min}$ 增加到178.789 $\mu\text{m}/\text{min}$,水-乳化液界面移动速率从163.652 $\mu\text{m}/\text{min}$ 增加到168.163 $\mu\text{m}/\text{min}$ 。

(2)40℃时,缓蚀剂体积分数从0.20%降低到0.05%,乳化层厚度从4.8 mm降低到0.30 mm。

参考文献

- [1] Hong T, Sun Y H, Jepson W P. Study on corrosion inhibitor in large pipelines under multiphase flow using EIS[J]. Corrosion Science, 2002, 44(1): 101-112.
- [2] 刘瑕, 郑玉贵. 流动条件下两种不同亲水基团咪唑啉型缓蚀剂的缓蚀性能[J]. 物理化学学报, 2009, 25(4): 713-718.
- [3] Perrin F X, Pagetti J. Characterization and mechanism of direct film formation on a Cu electrode through electro-oxidation of 2-mercaptobenzimidazole[J]. Corrosion Science, 1998, 40(10): 1647-1662.
- [4] Chen Y, Hong T, Gopal M, et al. EIS studies of a corrosion inhibitor behavior under multiphase flow conditions[J]. Corrosion Science, 2000, 42(6): 979-990.
- [5] 肖红飞, 邓云丽. 重油掺水乳化油稳定性的实验研究[J]. 燃料化学学报, 2000, 28(2): 180-184.
- [6] Huck-Iriart C, Rincón-Cardona J A, Herrera M L. Stability of whey protein concentrate/sunflower oil emulsions as affected by sucrose and xanthan gum[J]. Food and Bioprocess Technology, 2014, 7(9): 2646-2656.
- [7] Huck-Iriart C, Ruiz-Henestrosa V M P, Candal R J, et al. Effect of aqueous phase composition on stability of sodium caseinate/sunflower oil emulsions[J]. Food and Bioprocess Technology, 2013, 6(9): 2406-2418.
- [8] Gan L J, Wang X Y, Yang D, et al. Emulsifying properties of lecithin containing different fatty acids obtained by immobilized lecithase ultra-catalyzed reaction[J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2014, 91(4): 579-590.
- [9] 李朋伟, 杨东杰, 楼宏铭, 等. 利用分散稳定性分析仪研究水煤浆的稳定性[J]. 燃料化学学报, 2008, 36(5): 524-529.
- [10] 孙术国, 高彦祥, 麻成金, 等. Turbiscan 分析仪快速评价 β -胡萝卜素乳状液的稳定性[J]. 食品科学, 2008, 29(10): 93-96.
- [11] Bordes C, Snabre P, Frances C, et al. Optical investigation of shear and time-dependent microstructural changes to stabilized and depletion-flocculated concentrated latex sphere suspensions[J]. Powder Technology, 2003, 130(1): 331-337.
- [12] Kaombe D D, Lenes M, Toven K, et al. Turbiscan as a tool for studying the phase separation tendency of pyrolysis oil[J]. Energy & Fuels, 2013, 27(3): 1446-1452.
- [13] 冯国琳, 刘有智, 焦纬洲, 等. 乳化剂对乙醇乳化柴油稳定性的影响[J]. 化学反应工程与工艺, 2012, 28(1): 19-23.
- [14] 余国贤, 周晓龙, 余立平, 等. 非离子乳化剂的HLB值和油包水乳化燃料油性质的关系[J]. 石油学报(石油加工), 2006, 22(4): 99-103.
- [15] 肖进新, 赵振国. 表面活性剂应用原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [16] 焦纬洲, 刘有智, 上官民, 等. 甲醇乳化柴油分散特性的研究[J]. 燃料化学学报, 2011, 39(4): 311-314.
- [17] Ivanov I B, Kralchevsky P A. Stability of emulsions under equilibrium and dynamic conditions[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1997, 128(1): 155-175. ■