

油田采出水模拟溶液中咪唑啉类 缓蚀剂残余浓度检测技术

周祥¹, 逢建鑫², 叶正荣¹, 武冬明², 伊然¹,
崔晓东¹, 刘翔¹, 孙建波², 孙冲²

(1. 中国石油勘探开发研究院, 北京 100083;

2. 中国石油大学(华东) 材料科学与工程学院, 山东 青岛 266580)

摘要: 目的 确立一种用于油田采出水中咪唑啉类缓蚀剂残余浓度检测的技术方法。方法 采用紫外-可见分光光度法测量了咪唑啉类缓蚀剂的紫外吸收光谱和吸光度, 研究了油田采出水模拟溶液中矿化度、pH 值及 Fe^{3+} 等对缓蚀剂吸光度的影响, 分析了不同因素影响下缓蚀剂浓度与吸光度之间的相关性。结果 采出水矿化度的变化及 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 等离子的存在对缓蚀剂的吸光度值影响很小, 对缓蚀剂浓度检测的影响轻微。然而, 采出水中可能存在的悬浮物对缓蚀剂吸光度的测量具有显著影响, 检测之前需要对采出水进行过滤处理。在碱性环境中 pH 值的变化 (7~11) 对缓蚀剂的吸光度基本无影响, 而在酸性介质中 pH 值的变化 (2.5~7) 导致缓蚀剂的吸光度在 -0.02~0.02 范围内波动, 引起的缓蚀剂浓度检测误差约为 $\pm 5 \text{ mg/L}$ 。采出水中可能存在的 Fe^{3+} 对缓蚀剂吸光度的测量影响很大, 在缓蚀剂浓度检测过程中需要消除 Fe^{3+} 对吸光度测量的干扰。结论 提出了油田采出水中咪唑啉类缓蚀剂残余浓度检测技术方案: 取缓蚀剂样品配制至少 2 种浓度的缓蚀剂溶液, 测定特征吸收峰波长 λ 和吸光度 A , 确定缓蚀剂浓度与吸光度的关系式 $A=kC$; 取未知浓度缓蚀剂采出水样; 过滤处理; 采用紫外-可见分光光度法在波长 λ 处测量水样吸光度 A ; Fe^{3+} 检测及浓度 $C_{\text{Fe}^{3+}}$ 测定; 不含 Fe^{3+} 时, 依据 $C_R=A/k$ 计算缓蚀剂残余浓度 C_R , 含有 Fe^{3+} 时, 依据 $C_R=(A-0.0565C_{\text{Fe}^{3+}})/k$ 计算缓蚀剂残余浓度 C_R 。

关键词: 咪唑啉类缓蚀剂; 残余浓度检测; 紫外-可见分光光度法; 矿化度; pH; Fe^{3+}

中图分类号: TG174 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2022)09-0188-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2022.09.019

Residual Concentration Detection of Imidazoline Corrosion Inhibitor in Simulated Formation Water of Oilfield

ZHOU Xiang¹, PANG Jian-xin², YE Zheng-rong¹, WU Dong-ming², YI Ran¹,
CUI Xiao-dong¹, LIU Xiang¹, SUN Jian-bo², SUN Chong²

收稿日期: 2021-08-17; 修订日期: 2022-04-15

Received: 2021-08-17; Revised: 2022-04-15

基金项目: 国家科技重大专项 (2016ZX05016-004); 中央高校基本科研业务费专项资金项目 (20CX06075A)

Fund: The National Science and Technology Major Project of China (2016ZX05016-004); the Fundamental Research Funds for the Central Universities (20CX06075A)

作者简介: 周祥 (1987—), 男, 博士, 工程师, 主要研究方向为采油采气工程。

Biography: ZHOU Xiang (1987-), Male, Doctor, Engineer, Research focus: oil and gas production engineering.

通讯作者: 孙冲 (1988—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为材料的腐蚀与防护。

Corresponding author: SUN Chong (1988-), Male, Doctor, Professor, Research focus: corrosion and protection of materials.

引文格式: 周祥, 逢建鑫, 叶正荣, 等. 油田采出水模拟溶液中咪唑啉类缓蚀剂残余浓度检测技术[J]. 表面技术, 2022, 51(9): 188-196.

ZHOU Xiang, PANG Jian-xin, YE Zheng-rong, et al. Residual Concentration Detection of Imidazoline Corrosion Inhibitor in Simulated Formation Water of Oilfield[J]. Surface Technology, 2022, 51(9): 188-196.

- (1. Research Institute of Petroleum Exploration and Development, PetroChina, Beijing 100083, China;
2. School of Materials Science and Engineering, China University of Petroleum (East China), Shandong Qingdao 266580, China)

ABSTRACT: The corrosion inhibitor has been widely used to mitigate the corrosion of carbon steel in oil and gas industry. The effective concentration of corrosion inhibitor inevitably decreases with the prolongation of its service time in oilfield environment, thereby affecting its anti-corrosion effect. It, thus, puts forwards an urgent demand for the residual concentration detection technology of corrosion inhibitor in oilfield. The primary objective of this study is to determine a feasible method used for the residual concentration detection of imidazoline corrosion inhibitor in oilfield. In this regard, the ultraviolet absorption spectrum and absorbance of imidazoline corrosion inhibitor were measured by ultraviolet-visible spectrophotometry in the solution with various salinity, pH and Fe^{3+} concentration. The effects of the salinity of the simulated formation water, pH and Fe^{3+} on the absorbance of corrosion inhibitor were investigated and meanwhile, how the above factors affecting the relationship between inhibitor concentration and absorbance were analyzed.

The results show that the variation of the salinity of produced water as well as the presence of ions such as Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} and HCO_3^- rarely affects the absorbance of corrosion inhibitor, which does not disturb the detection on the inhibitor concentration. However, the potential suspended substance in produced water has significant influence on the absorbance measurement of corrosion inhibitor. Therefore, the produced water needs to be filtered prior to the detection on inhibitor concentration. The change of pH in the range of 7 to 11 has no obvious effect on the absorbance of corrosion inhibitor while that in the range of 2.5 to 6 results in the fluctuation of absorbance within -0.02 - 0.02 , which can cause the small detection error of about ± 5 mg/L for the corrosion inhibitor. The influence of the possible Fe^{3+} in produced water on the absorbance measurement of corrosion inhibitor is very huge. It is necessary to eliminate the interference of Fe^{3+} on the absorbance measurement of corrosion inhibitor when conducting the inhibitor concentration detection on the produced water containing Fe^{3+} .

A feasible method to implement the residual concentration detection of imidazoline corrosion inhibitor in the formation water of oilfield is proposed as follows: taking the corrosion inhibitor sample to prepare at least two solution with different inhibitor concentrations, measuring the wavelength (λ) of characteristic absorption peak and the absorbance (A) to determine the relationship between inhibitor concentration and absorbance ($A=kC$); taking the produced water sample with unknown concentration of corrosion inhibitor; filtering the water sample; measuring the A of water sample at λ by means of ultraviolet-visible spectrophotometry; detecting Fe^{3+} and measuring its concentration ($C_{\text{Fe}^{3+}}$); calculating the residual concentration of corrosion inhibitor (C_R) according to the formula of $C_R=A/k$ in produced water without Fe^{3+} or determining C_R according to the formula of $C_R=(A-0.056\ 5C_{\text{Fe}^{3+}})/k$ in produced water with Fe^{3+} . The detection error of the proposed method is less than 10 mg/L in the inhibitor concentration range of 0-300 mg/L, especially the lower the residual concentration of corrosion inhibitor in the produced water, the smaller the errors of the detected results. This work provides a potential strategy for the residual concentration detection of corrosion inhibitor in the formation water of oilfield.

KEY WORDS: imidazoline corrosion inhibitor; residual concentration detection; ultraviolet-visible spectrophotometry; salinity; pH; Fe^{3+}

在油气开采过程中, 油气管材往往面临严重的 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ 腐蚀问题^[1-3]。在众多腐蚀防护措施中, 缓蚀剂具有成本低、操作简单、不影响金属材料的机械性能、使用灵活等优点, 被认为是抑制碳钢腐蚀最为经济有效的方法^[4-6]。咪唑啉及其衍生物是高效的有机缓蚀剂, 尤其是在酸性介质 (CO_2 或 H_2S 环境) 中具有优良的缓蚀性能。因此, 在国内外油田使用的有机缓蚀剂中咪唑啉的用量最大^[7-10]。但是, 咪唑啉类缓蚀剂在高温条件下易发生水解开环反应, 生成酰胺类物质, 进而导致缓蚀剂失效^[11]。随着缓蚀剂在油田环境中服役时间的延长, 其有效质量浓度将会降低, 进而影响其防腐效果^[12]。因此, 需要对油田采出水中缓

蚀剂的残余浓度进行检测, 以便制定更合理有效的加药周期, 确定最为经济的加药量, 从而确保缓蚀剂的防护效果^[13-14]。

目前, 有关缓蚀剂浓度的检测方法已有众多研究报道, 包括交流阻抗法、液相色谱法、荧光光谱法、两相滴定法、萃取显色法、红外分光光谱法、紫外-可见分光光度法等^[15-24]。交流阻抗法适合测定的缓蚀剂范围广, 但测试结果受采出水中氧含量、油含量等因素影响较大, 测定不准确^[15-16]。液相色谱法测灵敏度高, 但其只适合痕量分析, 且对油田采出水的预处理要求高, 一般也不具备实现油田现场缓蚀剂浓度快速检测的仪器条件^[15,17]。荧光光谱法操作简便, 但是

荧光剂的加入量不同对试验结果有很大的影响^[18-19]。两相滴定法对测试人员的化学试验技能要求较高^[20-21]。而萃取显色法则需要添加特殊显色剂^[18,22-24]，对水溶液预处理要求较高。红外分光光谱法^[16]测定速度较快，试样的用量较少，但是咪唑啉类缓蚀剂在红外光区无明显吸收峰，因此红外分光光谱法并不能用于检测咪唑啉类缓蚀剂浓度。这也一定程度上限制了这些方法在油田用缓蚀剂浓度检测中的应用。紫外-可见分光光度法具有谱图简单、灵敏度高、检出限低、操作简便快速等优点。相比上述几种方法，其能够满足油田采出水中缓蚀剂浓度准确快速检测的需求，被普遍认为是适用于油田用咪唑啉类缓蚀剂浓度检测的有效方法之一^[15-16,20-21]。然而，紫外-可见分光光度法的检测精度受到众多因素的影响。相关研究表明，油田采出水中常见的 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 等离子，pH 值的变化以及管材腐蚀产生的 Fe^{2+} 或 Fe^{3+} 等均会影响咪唑啉类缓蚀剂的吸光度值，进而影响缓蚀剂浓度的检测精度^[15,20,25]。

本文采用紫外-可见分光光度法研究了油田采出水矿化度、pH 值及 Fe^{3+} 等对咪唑啉类缓蚀剂吸光度的影响，探究了不同因素影响下咪唑啉类缓蚀剂的浓度与其吸光度之间的相关性。基于试验结果，消除了各种因素对缓蚀剂浓度检测的干扰，提出了适用于咪唑啉类缓蚀剂浓度检测的技术方法，为油田采出水中缓蚀剂残余浓度检测提供了一种潜在的策略。

1 试验

1.1 试验原理及方法

有机化合物的吸收峰是由于分子中某些基团的存在而产生的，每一种基团都具有特征的吸收峰。咪唑啉分子结构中含有 2 个 N 原子的五元杂环，其中 $\text{C}=\text{N}$ 双键在紫外区 200~300 nm 波段有较强的特征吸收峰^[21]。在特征吸收峰值处的物质对光的吸收值与物质的浓度相关。根据朗伯-比尔定律，溶液的吸光度与溶液浓度和液层厚度的乘积成正比，见式(1)。即在特定的溶液层厚度下，缓蚀剂浓度 c 与吸光度 A 呈线性关系。基于上述原理，采用紫外-可见分光光度法测定咪唑啉类缓蚀剂残余浓度的基本方法为：

(1) 测量缓蚀剂溶液的紫外吸收光谱，根据图谱确定缓蚀剂特征吸收峰的波长；(2) 在特征吸收峰波长处测量不同浓度缓蚀剂溶液的吸光度值，基于线性关系式(1)，对不同缓蚀剂浓度下的吸光度测量数据进行线性拟合，得到吸光度与缓蚀剂浓度的线性方程；(3) 在特征吸收峰波长处测定未知缓蚀剂浓度样品溶液的吸光度，代入(2)中所得线性方程，计算样品的缓蚀剂浓度。

$$A = \epsilon bc \quad (1)$$

式中： A 为吸光度，无因次量； ϵ 为吸光物质在

特征波长、溶剂和温度条件下的特征常数， $\text{L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ ； b 为液层厚度， cm ； c 为咪唑啉类缓蚀剂浓度， mol/L 。

1.2 缓蚀剂吸光度测量

本文采用的缓蚀剂为国内某油田应用的 KTY-A1 型和 KTY-X2 型咪唑啉类缓蚀剂。采用去离子水配制不同浓度缓蚀剂溶液，即标准溶液。采用岛津-UV1800 型紫外-可见分光光度计测定标准溶液的紫外吸收光谱，扫描波长范围为 200~600 nm。测量不同浓度缓蚀剂的吸光度，研究标准溶液中缓蚀剂浓度与其吸光度的相关性，缓蚀剂质量浓度范围为 0~300 mg/L。

采用去离子水和分析纯试剂分别配制不同浓度的缓蚀剂溶液，即非标准溶液。模拟国内某油田地层采出水组成，配制不同矿化度的水溶液，其化学组成如表 1 所示。采用 NaOH 、 HCl 、 $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 及去离子水配制不同 pH 的水溶液，pH 值范围为 2.5~11。采用 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和去离子水配制不同 Fe^{3+} 浓度的水溶液， Fe^{3+} 质量浓度范围为 0~280 mg/L。采用紫外-可见分光光度计测定上述非标准溶液的紫外吸收光谱和吸光度，研究采出水矿化度、pH 及 Fe^{3+} 等因素对缓蚀剂浓度检测的影响。

表 1 国内某油田地层采出水的模拟水溶液化学组成
Tab.1 Chemical composition of the simulated formation water extracted from a carbonate oilfield in China
mg/L

NaCl	CaCl ₂	MgCl ₂	KCl	NaSO ₄	NaHCO ₃	Total salinity
165 813	30 120	10 046	2 578	597	0	209 154
97 626	17 313	4 524	0	1 490	2 520	123 473

2 结果与分析

2.1 标准溶液中缓蚀剂浓度与吸光度的相关性

图 1 为标准溶液中 KTY-A1 型缓蚀剂的紫外吸收光谱。不含缓蚀剂的标准溶液的紫外吸收光谱在测试波长范围内无特征峰出现。当添加不同浓度 KTY-A1 型缓蚀剂后，在 234 nm 波长处出现 1 个特征峰，即为 KTY-A1 型缓蚀剂的特征吸收峰。特征吸收峰的位置不随缓蚀剂浓度变化，但其峰值（即吸光度）受缓蚀剂浓度影响显著。因此，需在 234 nm 波长处测定 KTY-A1 型缓蚀剂的吸光度。图 2 示出了在 234 nm 波长处不同浓度 KTY-A1 缓蚀剂的吸光度测量值。显然，KTY-A1 缓蚀剂浓度与吸光度之间存在良好的线性关系。根据朗伯-比尔定律，拟合测量数据得：

$$A_{\text{SI}} = 0.00335C_1 \quad (2)$$

式中: C_1 为 KTY-A1 型缓蚀剂浓度, mg/L; A_{S1} 为标准溶液中 KTY-A1 型缓蚀剂的吸光度, 无因次量。上述经验公式为标准状态下 KTY-A1 型缓蚀剂浓度与其吸光度的关系式。后文中不同影响因素试验的测量数据均以标准态数据作为参考标准, 从而确定不同因素对缓蚀剂浓度检测的影响。

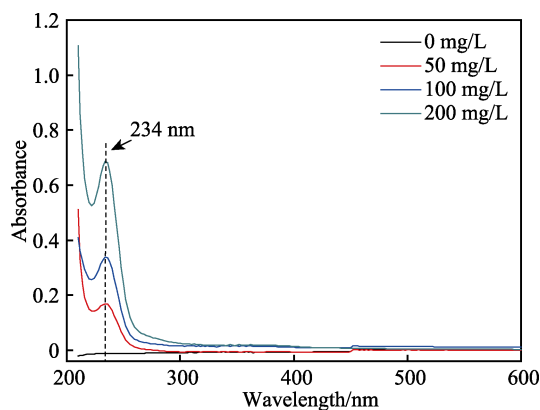


图 1 在标准溶液中不同浓度 KTY-A1 型缓蚀剂的紫外吸收光谱

Fig.1 Ultraviolet absorption spectra of KTY-A1 corrosion inhibitor with different concentrations in standard solution

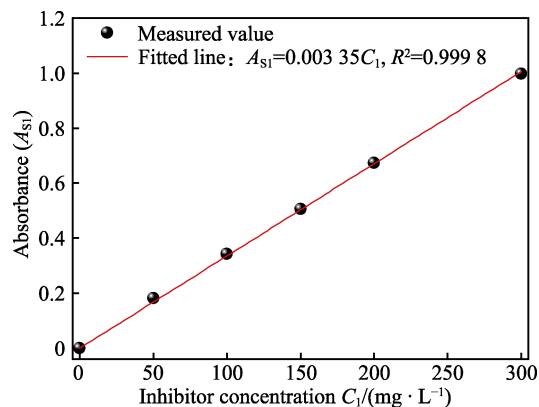


图 2 在标准溶液中 KTY-A1 型缓蚀剂浓度与吸光度的关系

Fig.2 Relationship between the concentration of KTY-A1 corrosion inhibitor and the absorbance in standard solution

2.2 不同因素对缓蚀剂浓度检测的影响

2.2.1 介质矿化度的影响

图 3 为不同矿化度溶液中 100 mg/L KTY-A1 型缓蚀剂的紫外吸收光谱。可见, 介质矿化度变化及各种离子的存在不会改变 KTY-A1 型缓蚀剂的特征峰波长。图 4 是不同矿化度溶液中不同 KTY-A1 型缓蚀剂浓度对应的吸光度。与标准溶液(矿化度 0 mg/L)相比, 在 209 154 mg/L 矿化度溶液中 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 和 SO_4^{2-} 的存在几乎不改变吸光度的大小以及缓蚀剂浓度与吸光度的线性关系, 说明其对缓蚀剂浓度检测的影响不大。在 123 473 mg/L 矿化度水环境

中, 各种离子的存在不改变缓蚀剂浓度与吸光度的线性关系, 且线性变化斜率基本与标准溶液相同, 但是该介质环境的吸光度显著增加。

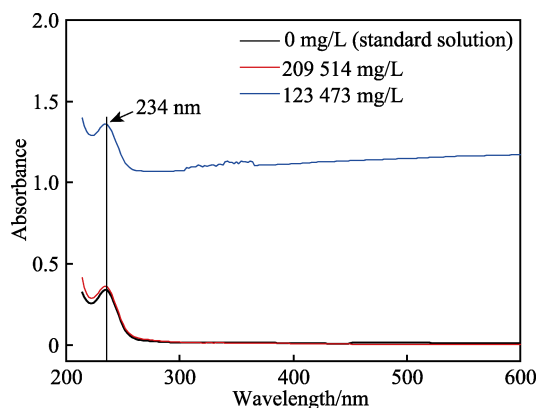


图 3 不同矿化度溶液中 100 mg/L KTY-A1 型缓蚀剂的紫外吸收光谱

Fig.3 Ultraviolet absorption spectra of 100 mg/L KTY-A1 corrosion inhibitor in simulated solution with different salinities

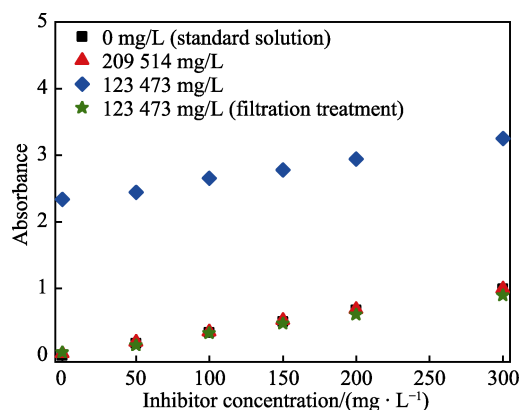


图 4 在不同矿化度溶液中 KTY-A1 型缓蚀剂浓度与吸光度的关系

Fig.4 Relationship between the concentration of KTY-A1 corrosion inhibitor and the absorbance in simulated solution with different salinities

与 209 154 mg/L 矿化度溶液相比, 123 473 mg/L 矿化度溶液中不含 K^+ , 含有 HCO_3^- , 且 SO_4^{2-} 浓度有所增加, 而主要离子 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Cl^- 的浓度大大降低(表 1)。上述差异不足以说明吸光度的变化与离子种类及浓度的差异有关。值得注意的是, 室内配制的 209 154 mg/L 矿化度溶液是清澈透明的, 而 123 473 mg/L 矿化度溶液为悬浊液, 这可能影响紫外光的透过性, 进而干扰缓蚀剂的吸光度的检测。为了证实该推测, 对 123 473 mg/L 矿化度溶液进行过滤处理, 并测量过滤后溶液的吸光度, 如图 4 所示。显然, 过滤后溶液的吸光度显著降低, 这证实混浊介质对于缓蚀剂吸光度的测试结果具有显著影响。不同缓蚀剂浓度条件下过滤后溶液的吸光度与标准溶液及 209 154 mg/L 矿化度溶液的吸光度近似相同, 这表明 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 等离子的存

在以及其浓度的变化不改变 KTY-A1 型缓蚀剂的吸光度, 即对缓蚀剂浓度检测的干扰程度低。

上述结果表明, 在采用紫外-可见分光光度法对采出水进行缓蚀剂浓度检测之前, 需要对采出水进行过滤处理, 去除水中悬浮固体颗粒、浮油等影响吸光度测定的干扰物质。

2.2.2 pH 的影响

图 5 示出了在含 150 mg/L KTY-A1 型缓蚀剂溶液中 pH 值对缓蚀剂吸光度的影响。在碱性环境中 pH 值的变化 (7~11) 对 KTY-A1 型缓蚀剂吸光度基本无影响。当溶液由中性转变为弱酸性时, 吸光度值发生变化。例如, 在 pH=6.15 (采出水 pH=6.13~6.18) 时, 缓蚀剂的吸光度相对于标准溶液降低约 0.03。随着 pH 进一步降低, 吸光度呈近似线性增加。根据线性变化规律, 大约在 pH=3.5 左右, 缓蚀剂的吸光度回归到中性或碱性条件下的水平 (即标准溶液条件下的水平)。总体上看, 酸性介质 pH 的变化对缓蚀剂吸光度会产生一定影响。在 pH=2.5~7 的测试范围内, 缓蚀剂的吸光度在 -0.02~0.02 内波动。基于标准状态下缓蚀剂浓度与吸光度关系经验公式 (2), 计算可得上述波动造成的检测误差约为 ± 5 mg/L。相比测试条件下 150 mg/L 的缓蚀剂浓度, 上述误差非常小。

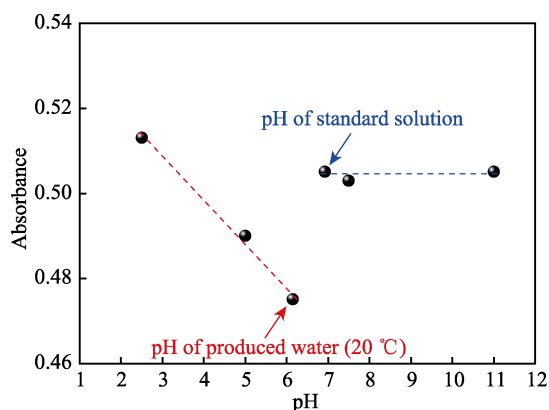


图 5 在含 150 mg/L KTY-A1 型缓蚀剂溶液中 pH 值对吸光度的影响
Fig.5 Effect of pH value on the absorbance in the solution with 150 mg/L KTY-A1 corrosion inhibitor

鉴于 pH=6.15 的弱酸性环境对吸光度的影响相对较大, 进一步测量了该环境条件下含不同浓度缓蚀剂溶液的吸光度, 并与标准溶液 (pH=6.93) 作比较, 如图 6 所示。尽管在较高缓蚀剂浓度下弱酸性环境对缓蚀剂吸光度的影响较大, 但是随着缓蚀剂浓度的降低, 其与标准溶液的吸光度偏差越来越小。总体上看, 介质 pH 对于缓蚀剂浓度检测的影响较小。

2.2.3 铁离子的影响

含不同浓度的 Fe^{3+} 溶液中 100 mg/L KTY-A1 型缓蚀剂的紫外吸收光谱, 如图 7 所示。当 Fe^{3+} 浓度较低时, 仍可在 234 nm 波长处检测到 KTY-A1 型缓蚀

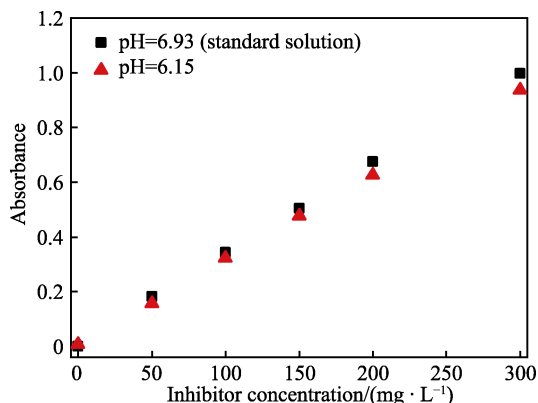


图 6 在不同 pH 环境中 KTY-A1 型缓蚀剂浓度与吸光度的关系

Fig.6 Relationship between the concentration of KTY-A1 corrosion inhibitor and the absorbance in simulated solution with different pH

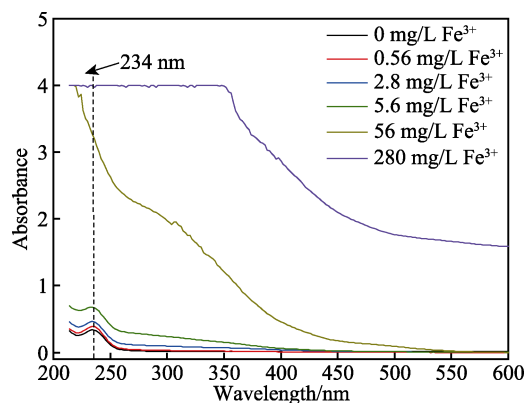


图 7 在含不同浓度 Fe^{3+} 溶液中 100 mg/L KTY-A1 型缓蚀剂的紫外吸收光谱
Fig.7 Ultraviolet absorption spectra of 100 mg/L KTY-A1 corrosion inhibitor in the solution with different Fe^{3+} concentrations

剂的特征吸收峰。随着 Fe^{3+} 浓度的增加, 紫外吸收光谱发生明显变化, 在较广的波长范围内紫外吸收光谱强度显著增加。当 Fe^{3+} 质量浓度的增加到 56 mg/L 时, KTY-A1 型缓蚀剂的特征吸收峰被 Fe^{3+} 产生的高强度紫外吸收光谱掩盖。当溶液中 Fe^{3+} 增加至 280 mg/L 时, 在缓蚀剂特征吸收峰周围一定波长范围内, 光谱强度超过了紫外-可见分光光度法的最大检测极限 (吸光度极限值为 4)。上述结果证实 Fe^{3+} 会对缓蚀剂浓度检测产生严重干扰。因此, 在缓蚀剂浓度检测过程中需要去除 Fe^{3+} 的影响。

图 8 示出了 Fe^{3+} 浓度对 KTY-A1 型缓蚀剂吸光度的影响。 Fe^{3+} 浓度与缓蚀剂吸光度存在良好的线性相关性, 缓蚀剂浓度变化不改变两者的线性变化斜率。此外, 在 KTY-A1 型缓蚀剂质量浓度为 200 mg/L 和 Fe^{3+} 质量浓度为 56 mg/L 时, 吸光度达到了极限值, 其处于两者线性关系曲线上, 说明进一步提高 Fe^{3+} 浓度将无法测量缓蚀剂溶液的吸光度。结合图 7, 可以认为采用紫外-可见分光光度法检测 KTY-A1 型缓蚀剂残余浓度的临界 Fe^{3+} 质量浓度为 56 mg/L。

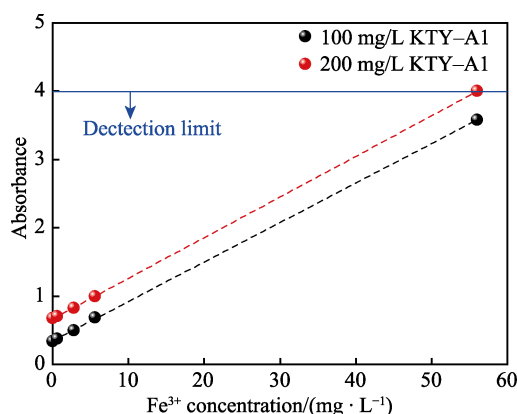


图 8 Fe^{3+} 浓度对 KTY-A1 型缓蚀剂吸光度的影响

Fig.8 Effect of Fe^{3+} concentration on the absorbance of KTY-A1 corrosion inhibitor

含不同浓度 Fe^{3+} 环境中缓蚀剂浓度与吸光度的关系曲线, 如图 9 所示。可见, Fe^{3+} 不改变缓蚀剂浓度与吸光度的线性关系。在不同 Fe^{3+} 浓度下, 缓蚀剂浓度与吸光度的线性变化斜率基本与不含 Fe^{3+} 的标准溶液相同。显然, 在某一固定 Fe^{3+} 浓度下 Fe^{3+} 导致吸光度的增量 (即 Fe^{3+} 的吸光度) 为定值, 与缓蚀剂的浓度变化无关。根据图 8 中 Fe^{3+} 浓度与吸光度的线性关系, 可以确定 Fe^{3+} 的吸光度与其浓度之间存在线性相关性。为了证实上述推论, 从图 9 中测量的含 Fe^{3+} 的缓蚀剂溶液的吸光度 (Fe^{3+} 和缓蚀剂的吸光度之和) 中将通过标准溶液测得的缓蚀剂吸光度去除, 即可获得不同浓度 Fe^{3+} 的吸光度, 如图 10 所示。可见, Fe^{3+} 浓度与其吸光度存在良好的线性相关性。对测量数据进行线性拟合可得:

$$A_{\text{Fe}^{3+}} = 0.056 5 C_{\text{Fe}^{3+}} \quad (3)$$

式中: $C_{\text{Fe}^{3+}}$ 为 Fe^{3+} 质量浓度, mg/L ; $A_{\text{Fe}^{3+}}$ 为 Fe^{3+} 的吸光度。在特定缓蚀剂类型下, $A_{\text{Fe}^{3+}}$ 不受缓蚀剂浓度的影响, 仅与 Fe^{3+} 有关。

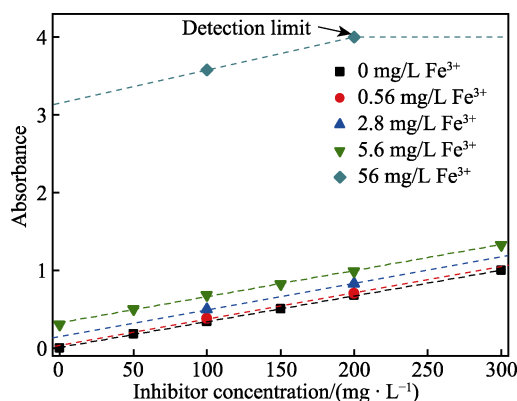


图 9 含 Fe^{3+} 溶液中 KTY-A1 型缓蚀剂浓度与吸光度的关系

Fig.9 Relationship between the concentration of KTY-A1 corrosion inhibitor and the absorbance in the solution with different Fe^{3+} concentrations

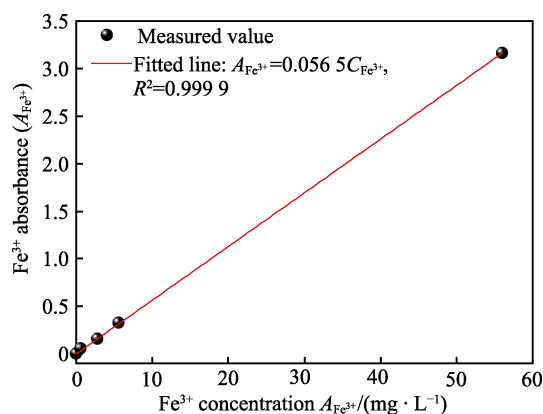


图 10 Fe^{3+} 浓度与其吸光度的关系
Fig.10 Relationship between Fe^{3+} concentration and its absorbance

2.3 非标准溶液中缓蚀剂浓度与吸光度的相关性

前文研究结果显示, 介质矿化度 (或介质中各种离子及浓度变化) 和 pH 对于缓蚀剂吸光度的影响轻微, 其对缓蚀剂浓度检测的影响可以忽略。因此, 可以采用标准溶液中 KTY-A1 型缓蚀剂浓度与吸光度的关系式 (2) 计算确定缓蚀剂的残余浓度。为了进一步证实上述推论, 通过对不同矿化度和 pH 条件下测量的数据进行线性拟合 (图 11), 得到式 (4)。

$$A_{\text{NSI}} = 0.003 4 C_1 \quad (4)$$

式中: C_1 为 KTY-A1 型缓蚀剂质量浓度, mg/L ; A_{NSI} 为不含 Fe^{3+} 非标准溶液中 KTY-A1 型缓蚀剂浓度的吸光度。在不含 Fe^{3+} 的情况下, A_{NSI} 与水质组成及 pH 无关, 仅与缓蚀剂浓度有关。对比式 (2) 和式 (4) 可见前者的斜率 (0.003 35) 近似等于后者的斜率 (0.003 4), 即标准溶液与非标准溶液 (不含 Fe^{3+}) 中缓蚀剂浓度与其吸光度的关系式相同。这证明在对采出水中缓蚀剂浓度检测时可以忽略采出水成分 (Fe^{3+} 除外) 及 pH 等因素的影响。

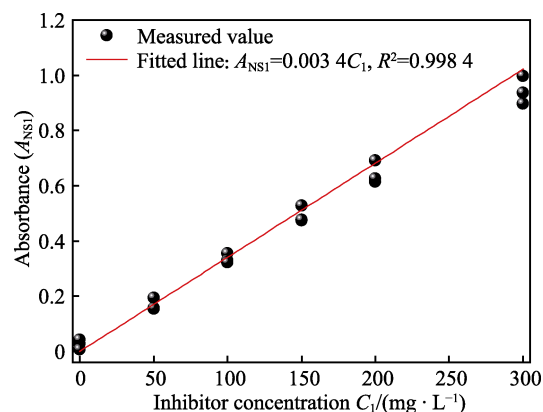


图 11 在不含 Fe^{3+} 的非标准水溶液中 KTY-A1 型缓蚀剂浓度与吸光度的关系

Fig.11 Relationship between the concentration of KTY-A1 corrosion inhibitor and the absorbance in nonstandard solution without Fe^{3+}

根据上述研究结果,当采出水样中不含 Fe^{3+} 时,可以直接采用式(2)计算 KTY-A1 型缓蚀剂的残余浓度 C_{R1} ,将在 234 nm 波长处测得含 KTY-A1 型缓蚀剂水样的吸光度 A_{M1} 代入式(2)中,可得:

$$C_{R1}=294.12A_{M1} \quad (5)$$

当采出水中含有 Fe^{3+} 时,则要考虑 Fe^{3+} 的影响,需将其产生的吸光度从测得的水样吸光度 A_{M1} 中去除,即:

$$C_{R1}=294.12 \times (A_{M1} - A_{\text{Fe}^{3+}}) \quad (6)$$

联立式(3)和式(6),整理可得式(7)。将测得的水样吸光度 A_{M1} 和水样 Fe^{3+} 浓度 $C_{\text{Fe}^{3+}}$ 代入式(7)中,可得含 Fe^{3+} 水样的 KTY-A1 型缓蚀剂残余浓度 C_{R1} :

$$C_{R1}=294.12A_{M1}-16.62C_{\text{Fe}^{3+}} \quad (7)$$

2.4 缓蚀剂残余浓度检测方法的适用性

由于缓蚀剂的特征吸收峰位置(波长)以及缓蚀剂与吸光度的相关系数随缓蚀剂类型的变化而改变。因此,基于 KTY-A1 型缓蚀剂提出的缓蚀剂残余浓度具体计算公式(5)和公式(7)不适用于其他咪唑啉类缓蚀剂的残余浓度检测。基于前文研究结果,当缓蚀剂类型改变后,首先需要确定该缓蚀剂的特征吸收峰波长以及缓蚀剂浓度与吸光度的经验公式。基于 KTY-A1 型缓蚀剂浓度与吸光度的线性相关性(图2和图11),至少需要测量2个未知缓蚀剂浓度的吸光度,即可得到未知缓蚀剂浓度与吸光度的关系式,进而计算在不含 Fe^{3+} 溶液中缓蚀剂的浓度。当溶液中含有 Fe^{3+} 时,将式(7)与式(3)联立,即可计算得到在含有 Fe^{3+} 溶液中缓蚀剂的浓度。

为了验证上述方法的可行性,测量了另一种 KTY-X2 型咪唑啉缓蚀剂的紫外吸收光谱,确定其特征吸收峰波长为 207 nm。在 207 nm 波长处测得不同浓度缓蚀剂的吸光度,如图12所示。通过线性拟合,获得 KTY-X2 型缓蚀剂与吸光度的关系式,如图12所示。通过测量未知 KTY-X2 型缓蚀剂浓度水样(不含 Fe^{3+})的吸光度,利用式(5)则可确定缓蚀剂的浓度。为了验证式(5)的计算精确性,测量了含 300 mg/L KTY-X2 型缓蚀剂标准溶液(不含 Fe^{3+})的吸光度,计算的缓蚀剂质量浓度为 300.5 mg/L。由此可见,在不含 Fe^{3+} 的标准溶液中 KTY-X2 型缓蚀剂的检测浓度与真实浓度之间误差很小。进一步测量了含

Fe^{3+} 的模拟地层水溶液中 150 mg/L KTY-X2 型缓蚀剂的吸光度,并计算得到缓蚀剂的检测浓度,如表3所示。可见,在含 2.24 mg/L 和 22.4 mg/L Fe^{3+} 的地层水溶液中 KTY-X2 型缓蚀剂的检测质量浓度分别为 148.1 mg/L 和 158.5 mg/L,检测值与缓蚀剂的真实质量浓度 150 mg/L 之间的误差低于 10 mg/L。显然,采用上述方法确定未知缓蚀剂样品浓度与吸光度的关系式是可行性。

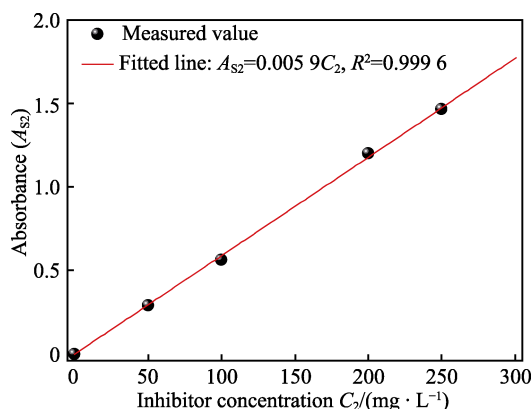


图12 在不含 Fe^{3+} 的标准溶液中 KTY-X2 型缓蚀剂浓度与吸光度的关系

Fig.12 Relationship between the concentration of KTY-X2 corrosion inhibitor and the absorbance in standard solution without Fe^{3+}

2.5 咪唑啉类缓蚀剂残余浓度检测技术

综合考虑前文研究结果,提出了一种咪唑啉类缓蚀剂残余浓度检测的方法及流程,具体技术方案如下。

1) 取缓蚀剂样品,配制至少2种不同浓度的缓蚀剂溶液,采用紫外-可见分光光度计测量缓蚀剂溶液的紫外吸收光谱。确定特征吸收峰波长 λ ,并在波长 λ 处测定至少2个缓蚀剂浓度对应的吸光度。绘制缓蚀剂浓度与吸光度标准曲线,拟合确定二者线性关系式,即确定相关系数 k 值:

$$A=kC \quad (8)$$

2) 提取含未知浓度缓蚀剂的采出水样品,对水样进行过滤处理,去除水样中的悬浮颗粒等影响吸光度测定的干扰性物质。提取过滤后的水样 2 mL,采用便携式紫外-可见分光光度计在波长 λ 处测量水样的吸光度 A 。

表2 在含 Fe^{3+} 的模拟地层水溶液中 KTY-X2 型缓蚀剂检测浓度

Tab.2 Detected concentration of KTY-X2 corrosion inhibitor in simulated formation water with Fe^{3+}

True inhibitor concentration/(mg·L ⁻¹)	Salinity/(mg·L ⁻¹)	Fe^{3+} concentration/(mg·L ⁻¹)	Measured absorbance	Detected inhibitor concentration/(mg·L ⁻¹)
150	209 154	2.24	1.02	148.1
150	209 154	22.4	2.36	158.5

3) 采用便携式铁离子分析仪检测水样中是否含有 Fe^{3+} , 并测量其含量 $C_{\text{Fe}^{3+}}$ 。

4) 缓蚀剂残余浓度计算。根据 (3) 中检测结果, 通过步骤 (5) 或步骤 (6) 中方法计算缓蚀剂残余浓度。

5) 当采出水样中不含 Fe^{3+} 时, 将测得的水样吸光度 A 代入式 (8), 即可获得现场缓蚀剂残余浓度 C_R :

$$C_R = A/k \quad (9)$$

6) 当采出水中含有 Fe^{3+} 时, 需将其 Fe^{3+} 产生的吸光度从测得的水样吸光度 A 中去除, 并联立式 (3), 即可获得缓蚀剂残余浓度 C_R :

$$C_R = (A - 0.056 5 C_{\text{Fe}^{3+}}) / k \quad (10)$$

上述缓蚀剂残余浓度检测技术方案, 在本文测试的缓蚀剂浓度范围内 (0~300 mg/L), 缓蚀剂残余浓度检测误差低于 10 mg/L, 而且采出水样中缓蚀剂的残余浓度越低, 检测结果的误差越小。此外, 当 Fe^{3+} 质量浓度高于 56 mg/L 时, 受限于紫外-可见分光光度法的吸光度范围 (吸光度极限值为 4), 将无法采用该方法对缓蚀剂浓度进行检测。本文的研究结果可为油田现场咪唑啉类缓蚀剂残余浓度检测提供一种潜在的方法。但是, 上述缓蚀剂残余浓度检测方法是基于模拟地层水试验结果提出的, 而油田现场采出水通常比模拟地层水更加复杂。因此, 仍需要通过进一步的研究确定其在油田实际采出水环境中的适用性和可靠性。

3 结论

1) 油田采出水矿化度 (或 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 等离子及其浓度变化) 和 pH 值对咪唑啉类缓蚀剂的吸光度影响轻微, 可以忽略其对缓蚀剂残余浓度检测的影响。

2) 采出水中可能存在的悬浮物 (浮油、固体颗粒等) 及 Fe^{3+} 对咪唑啉类缓蚀剂吸光度的测量影响很大, 在缓蚀剂残余浓度检测过程中需要对采出水进行过滤处理, 并去除 Fe^{3+} 的干扰。

3) 油田采出水中咪唑啉类缓蚀剂的残余浓度检测技术方案 (理论检测误差 < 10 mg/L) 如下: 取缓蚀剂样品配制至少 2 种浓度的缓蚀剂溶液, 测定特征吸收峰波长 λ 和吸光度 A , 确定缓蚀剂浓度与吸光度关系式 $A=kC$; 取未知浓度缓蚀剂采出水样; 过滤处理; 采用紫外-可见分光光度法在波长 λ 处测量水样吸光度 A ; Fe^{3+} 检测及浓度 $C_{\text{Fe}^{3+}}$ 测定; 不含 Fe^{3+} 时, 依据 $C_R = A/k$ 计算缓蚀剂残余浓度 C_R , 含有 Fe^{3+} 时, 依据 $C_R = (A - 0.056 5 C_{\text{Fe}^{3+}}) / k$ 计算缓蚀剂残余浓度 C_R 。

参考文献:

[1] ZHANG Chen, ZAHEDI ASL V, LU Yuan, et al. Inves-

tigation of the Corrosion Inhibition Performances of Various Inhibitors for Carbon Steel in CO_2 and $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ Environments[J]. Corrosion Engineering, Science and Technology, 2020, 55(7): 531-538.

[2] TIU B D B, ADVINCULA R C. Polymeric Corrosion Inhibitors for the Oil and Gas Industry: Design Principles and Mechanism[J]. Reactive and Functional Polymers, 2015, 95: 25-45.

[3] ZHENG You-gui, NING Jing, BROWN B, et al. Electrochemical Model of Mild Steel Corrosion in a Mixed $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ Aqueous Environment in the Absence of Protective Corrosion Product Layers[J]. Corrosion, 2015, 71(3): 316-325.

[4] 任铁钢, 苏慧双, 刘月, 等. 金属缓蚀剂的研究进展[J]. 化学研究, 2018, 29(4): 331-342.

REN Tie-gang, SU Hui-shuang, LIU Yue, et al. Research Progress of Metal Corrosion Inhibitors[J]. Chemical Research, 2018, 29(4): 331-342.

[5] VERMA D K, FANTAZI A A, VERMA C, 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: 4896.

[6] GUTIÉRREZ E, RODRÍGUEZ J A, CRUZ-BORBOLLA J, et al. Development of a Predictive Model for Corrosion Inhibition of Carbon Steel by Imidazole and Benzimidazole Derivatives[J]. Corrosion Science, 2016, 108: 23-35.

[7] 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.

[8] 郭文姝, 程丽华, 丛玉凤, 等. 磷酸酯基咪唑啉化合物的合成及其在 HCl 水溶液中的腐蚀抑制机理[J]. 表面技术, 2018, 47(5): 188-194.

GUO Wen-shu, CHENG Li-hua, CONG Yu-feng, et al. Synthesis of Phosphate-Based Imidazoline Compound and Its Corrosion Inhibition Mechanism in HCl Aqueous Solution[J]. Surface Technology, 2018, 47(5): 188-194.

[9] 陆原, 张国欣, 刘保山, 等. 丙炔醇改性硫脲基咪唑啉在 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ 共存体系中对 X65 钢的腐蚀抑制作用[J]. 表面技术, 2021, 50(7): 345-350.

LU Yuan, ZHANG Guo-xin, LIU Bao-shan, et al. The Corrosion Inhibition Effect of Propargynol-Modified Imidazolin on X65 Steel in $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$ Co-Existence System[J]. Surface Technology, 2021, 50(7): 345-350.

[10] 刘然克, 王立贤, 刘智勇, 等. 咪唑啉类缓蚀剂对 P110 钢在 CO_2 注入井环空环境中应力腐蚀行为的影响[J]. 表面技术, 2015, 44(3): 25-30.

LIU Ran-ke, WANG Li-xian, LIU Zhi-yong, et al. Effect of Imidazoline Corrosion Inhibitor on Stress Corrosion Cracking Behavior of P110 Steel in Simulated Annulus Environment in CO_2 Injection Wells[J]. Surface Techno-

- logy, 2015, 44(3): 25-30.
- [11] 王宁, 杜敏, 张静. 紫外分光光度法测定较高温度下咪唑啉类缓蚀剂开环程度[J]. 理化检验-化学分册, 2009, 45(8): 987-990.
- WANG Ning, DU Min, ZHANG Jing. Determination of Degree of Opening of the Heterocyclic Ring of Imidazolinium Inhibitors at Elevated Temperatures by UV-Spectrophotometry[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2009, 45(8): 987-990.
- [12] 潘若生. CO₂ 驱采油井腐蚀监测技术研究[D]. 大庆: 东北石油大学, 2015.
- PAN Ruo-sheng. Corrosion Monitoring Wells CO₂ Flooding Technology[D]. Daqing: Northeast Petroleum University, 2015.
- [13] 张成果. CO₂ 驱油集输管线缓蚀剂性能评价及现场加注工艺研究[D]. 大庆: 东北石油大学, 2013.
- ZHANG Cheng-guo. Performance Evaluation and Research on Implantation Technique of Corrosion Inhibitor for Gathering Pipeline of CO₂-EOR[D]. Daqing: Northeast Petroleum University, 2013.
- [14] HEYDARI M, JAVIDI M. Corrosion Inhibition and Adsorption Behaviour of an Amido-Imidazoline Derivative on API 5L X52 Steel in CO₂-Saturated Solution and Synergistic Effect of Iodide Ions[J]. Corrosion Science, 2012, 61: 148-155.
- [15] 张云善, 徐晓峰, 周兴付, 等. 紫外分光光度法测定须家河组气井产出液中缓蚀剂的含量[J]. 石油与天然气化工, 2011, 40(3): 298-302, 308, 221.
- ZHANG Yun-shan, XU Xiao-feng, ZHOU Xing-fu, et al. Determination of Corrosion Inhibitor Content in Produced Fluid from Xojiahe Gas Well by UV Spectrophotometry[J]. Chemical Engineering of Oil & Gas, 2011, 40(3): 298-302, 308, 221.
- [16] 刘元清, 贾丽, 李志远, 等. 油田污水中咪唑啉缓蚀剂浓度检测技术研究[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2002, 19(4): 57-59, 64.
- LIU Yuan-qing, JIA Li, LI Zhi-yuan, et al. Study on Technique for Testing Imidazoline Inhibitor Concentration in Oil Field Waste Water[J]. Petrochemical Corrosion and Protection, 2002, 19(4): 57-59, 64.
- [17] 郭学辉, 赵远鹏, 石明杰, 等. 反相高效液相色谱法分析油溶性咪唑啉缓蚀剂的主要成分[J]. 石油与天然气化工, 2010, 39(1): 70-74, 99.
- GUO Xue-hui, ZHAO Yuan-peng, SHI Ming-jie, et al. Analysis of Principal Component of Oil-Soluble Imidazoline Corrosion Inhibitor via Reverse-Phase High Performance Liquid Chromatography[J]. Chemical Engineering of Oil & Gas, 2010, 39(1): 70-74, 99.
- [18] 熊新民, 南楠, 石鑫, 等. 应用显色萃取法测定塔里木油田采出液中残余缓蚀剂的浓度[J]. 油气田地面工程, 2019, 38(2): 12-14, 21.
- XIONG Xin-min, NAN Nan, SHI Xin, et al. Determination of the Residual Corrosion Inhibitor Concentration in the Produced Liquid of Tarim Oilfield by the Development-Extraction Method[J]. Oil-Gas Field Surface Engineering, 2019, 38(2): 12-14, 21.
- [19] 郭贤贤. 油田采出水介质中咪唑啉缓蚀剂残余浓度的检测[D]. 武汉: 华中科技大学, 2012.
- GUO Xian-xian. Detection of the Residual Concentration of Imidazoline Inhibitors in Oilfield Production Water[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2012.
- [20] 焦其正, 付朝阳, 王丽荣, 等. 油气田用咪唑啉类缓蚀剂浓度的检测方法[J]. 天然气工业, 2006, 26(6): 131-133, 172.
- JIAO Qi-zheng, FU Chao-yang, WANG Li-rong, et al. Concentration Measurement of Imidazoline Inhibitor Applied in Oil and Gas Field[J]. Natural Gas Industry, 2006, 26(6): 131-133, 172.
- [21] 刘建国, 李言涛, 郑凤. 紫外分光光度法咪唑啉残余质量浓度分析[J]. 装备环境工程, 2012, 9(3): 115-117, 124.
- LIU Jian-guo, LI Yan-tao, ZHENG Feng. Residual Mass Concentration Analysis of Imidazoline by Ultraviolet Spectrophotometry[J]. Equipment Environmental Engineering, 2012, 9(3): 115-117, 124.
- [22] 于剑祥, 王林海, 魏强. 显色反应法的改进——海上油田高硬污水缓蚀剂浓度检测[J]. 中国海上油气, 2009, 21(4): 264-266.
- YU Jian-xiang, WANG Lin-hai, WEI Qiang. Improvement of Color Reaction Method: The Concentration Test for Water-Soluble Corrosion Inhibitor in Highly Mineralized Industrial Wastewater on Offshore Oilfields[J]. China Offshore Oil and Gas, 2009, 21(4): 264-266.
- [23] 谢娟, 王虎, 段明, 等. 显色反应法检测双子季铵盐缓蚀剂残余浓度[J]. 油田化学, 2014, 31(4): 615-619.
- XIE Juan, WANG Hu, DUAN Ming, et al. Detecting Residual Concentration of Gemini Quaternary Ammonium Salt Corrosion Inhibitors by Color Reaction Method[J]. Oilfield Chemistry, 2014, 31(4): 615-619.
- [24] 高秋英, 渠蒲, 贺海洲, 等. 西北油田水处理系统缓蚀剂浓度检测技术研究与应用[J]. 油气田地面工程, 2021, 40(12): 16-20.
- GAO Qiu-ying, QU Pu, HE Hai-zhou, et al. Research and Application of Corrosion Inhibitor Concentration Detection Technology in Water Treatment System of Northwest Oilfield[J]. Oil-Gas Field Surface Engineering, 2021, 40(12): 16-20.
- [25] MALIK H. Effect of pH on the Corrosion Inhibition of Mild Steel in CO₂ Saturated Brine Solution[J]. Anti-Corrosion Methods and Materials, 2000, 47(2): 88-93.

责任编辑: 万长清