

Research on Synthesizing the Phosphono-PTA-AA Copolymer Scale Inhibitors and Performance Evaluation of It

Xi Fang¹, Wen Yang²

¹International Engineering Company, CNPC Chuanqing Oilfield Service Co. Ltd, Chengdu Sichuan

²PetroChina Changqing Oilfield Company Oil Production Plant No. 1, Yan'an Shanxi

Email: daragonfx_1983@hotmail.com

Received: Mar. 2nd, 2015; accepted: Mar. 19th, 2015; published: Mar. 26th, 2015

Copyright © 2015 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

Scale formation does great harm to the implementation of the technology of waterflooding and dewatering in the oil-gas field development. Carbonate scale is the most common inorganic scale during the production operation. There is great theoretical and practical significance in developing advanced carbonate scale inhibitor. Maleic anhydride, ethanolamine, acrylic acid and $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ are selected as the monomers of polymerization reaction to synthesise the phosphono-PTA-AA copolymer scale inhibitors by free radical initiated aqueous system polymerization. The effects of scale inhibition performance of the polymer inhibitors on different synthetic conditions (reaction time, reaction temperature, reactant ratio etc.) are discussed by means of the single factor experimental technique and the orthogonal test. The molecular structures of the polymer inhibitors are ascertained through infrared absorption spectrum method. The functioning factors of scale inhibition performance about carbonate (calcium carbonate, magnesium carbonate and barium carbonate) scale such as the dose of the scale inhibitors, evaluation temperature and time, the pH of the liquor system and the salinity are discussed.

Keywords

Calcium Carbonate Scale, Scale Inhibitor, Acidylation Reaction, Free Radical Polymerization

膦基PTA-AA共聚物防垢剂的合成及其性能评价研究

方 曦¹, 杨 文²

¹川庆钻探工程有限公司国际工程公司, 四川 成都

²长庆油田公司第一采油厂, 陕西 延安

Email: daragonfx_1983@hotmail.com

收稿日期: 2015年3月2日; 录用日期: 2015年3月19日; 发布日期: 2015年3月26日

摘 要

结垢对于油气田开采、注水及排水工艺的实施危害极大。碳酸盐垢是油气田开发生产中最常见的无机垢, 研制新型碳酸盐垢防垢剂, 有极重大的理论和实际意义。本文采用马来酸酐、乙醇胺、丙烯酸以及次亚磷酸钠为原料, 按照一定的配比, 采用自由基水溶液聚合, 制备出膦基PTA-AA共聚物防垢剂。利用正交试验和单因素分析方法, 研究了反应条件(反应时间、反应温度、反应物配比等)对产品防垢性能的影响; 采用红外光谱法表征了产品的分子结构; 探讨了防垢剂加量、防垢温度、防垢时间、溶液pH值、溶液矿化度等因素对产品防碳酸钙垢性能的影响, 以及防垢剂对碳酸镁垢、碳酸钡垢的防垢性能。

关键词

碳酸钙垢, 防垢剂, 酰化反应, 自由基聚合

1. 引言

碳酸钙垢是油气井开采中最常遇到的结垢问题之一。有机多元膦酸是目前广泛使用的一类水处理剂, 能较好解决碳酸钙垢的问题, 但是不能有效地抑制磷系水处理配方中产生的磷酸钙垢, 且含磷量过高还可导致富磷化现象, 不利于环保。考虑到羧基、酰胺基团含有带孤对电子的 N、O 可以与成垢离子 Ca^{2+} 等起到螯合作用; 而且羧基、酰胺基团在水中因解离作用而显电负性, 能吸附在垢晶的晶核或微晶颗粒上, 以静电斥力起到分散作用, 抑制微晶聚集长大。因此向聚合物分子中引入大量羧基、酰胺基团, 有利于提高防垢剂的防垢性能。同时, 将膦基 $[-\text{PO}(\text{OH})_2]$ 引入到水溶性有机羧酸共聚物分子中, 除了具有高分子的分散作用外, 还兼具有有机膦酸的强螯合作用。这样一来, 合成的有机聚膦羧酸型防垢剂 PTA-AA, 集缓蚀、防垢于一身, 能达到一剂多能的效果[1], 当防垢剂加量为 20 mg/L, 70℃下恒温 25 h 时对 MgCO_3 防垢率为 92.08%, 对 BaCO_3 防垢率为 70.2%。

2. 膦基 PTA-AA 共聚物的合成原理及方法

通过酰化反应[2], 由马来酸酐与乙醇胺制得马来酸乙醇胺 PTA, 采用丙烯酸 AA 与之共聚, 合成了防垢剂 PTA-AA。选择次亚磷酸钠为原料引入膦基 $[-\text{PO}(\text{OH})_2]$, 按一定的配比, 以双氧水为引发剂, 在蒸馏水中进行溶液聚合, 反应原理如图 1 所示。

在装有冷凝管、搅拌器以及温度计的 250 mL 的三颈烧瓶中, 加入一定量的马来酸酐和蒸馏水, 70℃

下加热搅拌,待马来酸酐完全溶解后,滴加一定量的 NaOH 溶液调节溶液 pH 值为 6 左右,量取一定量乙醇胺(马来酸酐与乙醇胺摩尔比为 1.02:1.00)缓慢滴加到三颈烧瓶中,然后缓慢升温至 90℃ 保温反应 2.5 h。再在三颈烧瓶中加入一定量的催化剂(氯化锌和氯化钴以质量比 3:1 配制的水溶液),分别将一定量浓度为 30% 的过氧化氢水溶液和一定比例的丙烯酸与次亚磷酸钠的混合液滴加到三颈烧瓶中,控制一定反应温度,继续反应一段时间,冷却得黄褐色透明液体,即膦基 PTA-AA 共聚物溶液。

3. 共聚反应影响因素分析

3.1. 正交试验分析[3] [4]

根据初步试验结果,将单体配比(A)、引发剂用量(B)、次亚磷酸钠用量(C)、反应温度(D)、反应时间(E)设为考察因素。正交试验的变量设计见表 1 所示:

表 1 中,单体配比为 PTA:丙烯酸(摩尔比);引发剂用量和次亚磷酸钠用量为占单体总质量的百分数;单体浓度 36%(占溶液总质量的百分数)。

由表 2 分析可知,最佳的反应条件是 A₄B₃C₃D₃E₂;通过极差分析,确定了各因素对合成产物防垢率的影响大小,见表 3 所示:

由表 3,根据各因素的极差大小可得出各因素对合成产物防垢率的影响的次序为:单体配比 > 引发剂用量 > 反应时间 > 次亚磷酸用量 > 反应温度。

3.2. 单因素分析

3.2.1. 单体配比的确定

引发剂用量 12%(占单体总质量的百分数),次亚磷酸钠用量 20%(占单体总质量的百分数),反应温度

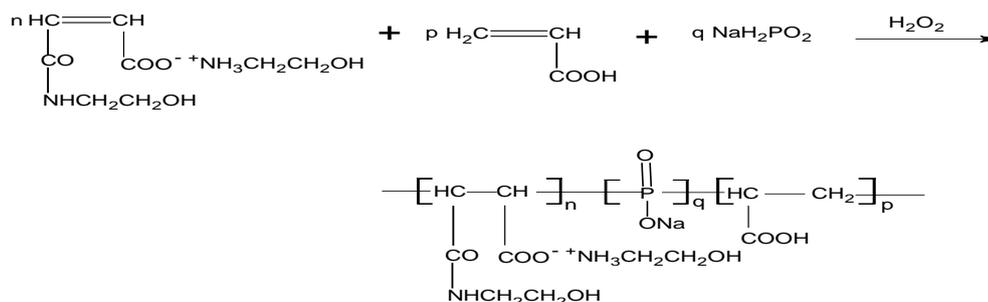


Figure 1. Synthesis theory of the phosphono-PTA-AA copolymer

图 1. 膦基 PTA-AA 共聚物的合成原理

Table 1. The factor design of the orthogonal test

表 1. 正交试验因子设计 L₁₆(4⁵)

水平	因素				
	A	B	C	D	E
	单体配比	引发剂用量/%	次亚磷酸钠用量/%	反应温度/℃	反应时间/h
1	1:0.4	8	10	80	2
2	1:0.6	10	15	85	3
3	1:0.8	12	20	90	4
4	1:1.0	14	25	95	5

Table 2. The result and analysis of the orthogonal test
表 2. $L_{16}4^5$ 正交试验结果与分析

实验号	因素					防垢率/%(CaCO ₃)
	A	B	C	D	E	
1	1	1	1	1	1	68.20
2	1	2	2	2	2	75.73
3	1	3	3	3	3	80.08
4	1	4	4	4	4	63.12
5	2	1	2	3	4	72.50
6	2	2	1	4	3	71.61
7	2	3	4	1	2	76.00
8	2	4	3	2	1	62.33
9	3	1	3	4	2	82.46
10	3	2	4	3	1	79.20
11	3	3	1	1	4	72.89
12	3	4	2	2	3	77.60
13	4	1	4	2	3	80.42
14	4	2	3	1	4	83.91
15	4	3	2	4	2	82.25
16	4	4	1	3	1	73.01
1 水平平均值 k_1	0.7178	0.7589	0.7143	0.7253	0.7069	
2 水平平均值 k_2	0.7061	0.7761	0.7702	0.7402	0.7911	
3 水平平均值 k_3	0.7804	0.7781	0.7719	0.7620	0.7743	
4 水平平均值 k_4	0.7990	0.6901	0.7469	0.7486	0.7311	
极差 R	0.0929	0.0880	0.0576	0.0367	0.0842	
优方差	A ₄	B ₃	C ₃	D ₃	E ₂	

注：防垢率是在产品加量为 20 mg/L 时按照中华人民共和国石油天然气行业标准 SY/T5673-93《油田用防垢剂性能评定方法》[5]测定的。

Table 3. The single factor experiment on the effect of scale inhibition performance
表 3. 各因素对合成产物防垢率的影响

因素	A	B	C	D	E
极差	0.0929	0.0880	0.0576	0.0367	0.0842

90℃，反应时间 3 h。改变单体配比，将不同单体配比下的产物对防 CaCO₃ 垢的性能进行评价，具体操作按标准 SY/T5673-93《油田用防垢剂性能评定方法》进行，共聚物加量定为 20 mg/L，实验结果见图 2 所示：

由图 2 可见，最佳单体配比 PTA:AA 为 1:2.0。

3.2.2. 引发剂用量的确定

固定反应单体配比 PTA:AA 为 1:2.0，单体总浓度 36%，次亚磷酸钠用量 20%，反应温度 90℃，反应

时间 3 h。改变引发剂用量，参照 2.1 的实验方法进行评价，实验结果见图 3 所示。

从图 3 中可见，最佳引发剂用量为 12%。

3.2.3. 反应时间的确定

固定反应单体配比 PTA:AA 为 1:2.0，单体总浓度 36%，引发剂用量 12%，次亚磷酸钠用量 20%，反应温度 90℃。改变反应时间，参照 2.1 的实验方法进行评价，实验结果见图 4 所示。

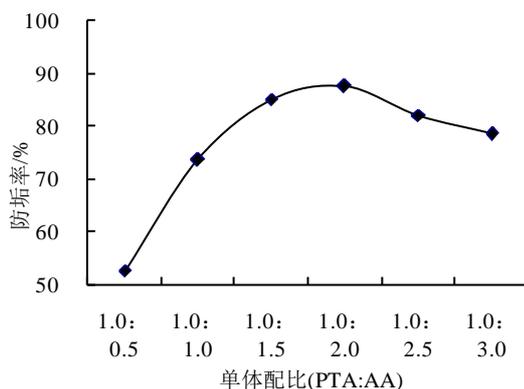


Figure 2. The effect of scale inhibition performance of the polymer inhibitors on reactant ratio

图 2. 单体比对共聚物防垢率的影响

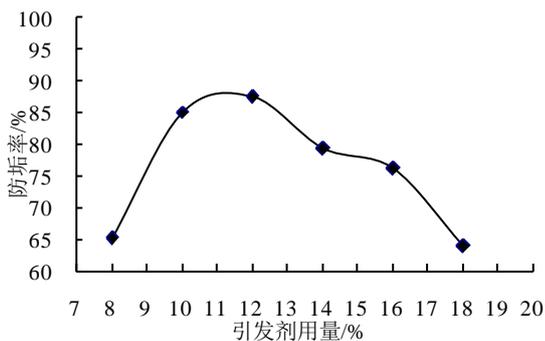


Figure 3. The effect of scale inhibition performance of the polymer inhibitors on the amount of initiator

图 3. 引发剂用量对共聚物防垢率的影响

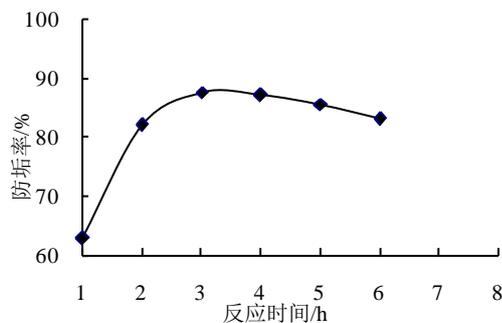


Figure 4. The effect of scale inhibition performance of the polymer inhibitors on reaction time

图 4. 反应时间对共聚物防垢率的影响

从图 4 中可见，最佳反应时间为 3 h。

3.2.4. 次亚磷酸钠用量的确定

固定反应单体配比 PTA:AA 为 1:2.0，单体总浓度 36%，引发剂用量 12%，反应温度 90℃。改变次亚磷酸钠用量，参照 2.1 的实验方法进行评价，实验结果见图 5 所示。

从图 5 中可见，最佳次亚磷酸钠用量为 25%

3.2.5. 反应温度的确定

固定反应单体配比 PTA:AA 为 1:2.0，单体总浓度 36%，引发剂用量 12%，次亚磷酸钠用量 25%，反应时间 3 h。改变反应温度，参照 2.1 的实验方法进行评价，实验结果见图 6 所示。

由图 6 可见，最佳反应温度为 90℃。

3.3. 合成反应最佳条件

综合正交试验和单因素的分析结果，优选出防垢剂的最佳合成条件见表 4 所示：

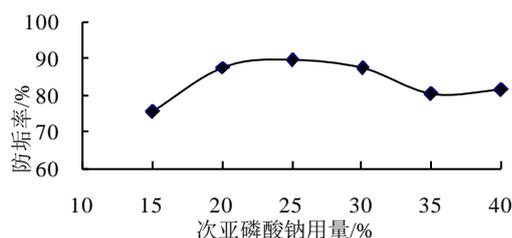


Figure 5. The effect of scale inhibition performance of the polymer inhibitors on the amount of $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
图 5. 次亚磷酸钠用量对共聚物防垢率的影响

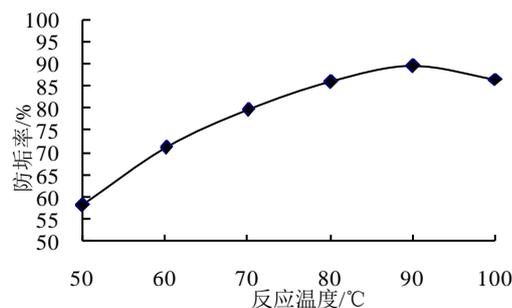


Figure 6. The effect of scale inhibition performance of the polymer inhibitors on reaction temperature
图 6. 反应温度对共聚物防垢率的影响

Table 4. The optimal synthesis conditions

表 4. 合成反应最佳条件

单体摩尔比(PTA:AA)	1:2.0
引发剂浓度(%)	12
反应时间(h)	3
次亚磷酸钠用量(%)	25
反应温度(°C)	90

4. 磷基 PTA-AA 共聚物分子结构表征

按照合成反应的最佳条件,合成最佳产品磷基 PTA-AA 共聚物,通用红外光谱法[6]-[8]研究提纯后产品的其分子结构,谱图见图 7:

分析 IR 谱图,存在: 3422.02 cm^{-1} 为非缔合-NH 的伸缩振动吸收峰; 2967.03 cm^{-1} 为 $-\text{CH}_2-$ 伸缩振动吸收峰; 1718.10 cm^{-1} 、 1654.12 cm^{-1} 为 $-\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰 (其中 1718.10 cm^{-1} 为羧酸基团 $-\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰; 1654.12 cm^{-1} 为酰胺基团 $-\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰); 1400.00 cm^{-1} 为 $-\text{CH}_2-$ 剪式弯曲振动吸收峰; 1171.50 cm^{-1} 为 $-\text{P}=\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰; 1044.66 cm^{-1} 为 $-\text{P}-\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰; 778.41 cm^{-1} 为 $-\text{P}-\text{C}$ 的伸缩振动吸收峰。在 1171.50 cm^{-1} 、 1044.66 cm^{-1} 、 778.41 cm^{-1} 处的伸缩振动吸收峰说明主链上存在磷基。在 $1740\text{ cm}^{-1}\sim 1860\text{ cm}^{-1}$ 没有酸酐的 $-\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动特征峰,故可证明主链上是马来酸结构而非马来酸酐结构。显然,证明了合成方案的成功。

5. 磷基 PTA-AA 共聚物的防垢性能评价

5.1. 防垢剂加量对防垢率的影响

合成磷基 PTA-AA 共聚物,其他条件不变,改变防垢剂加量,对防 CaCO_3 垢的性能进行评价,具体操作按标准 SY/T5673-93《油田用防垢剂性能评定方法》进行, 70°C 恒温 25 小时后得实验结果见图 8 所示。

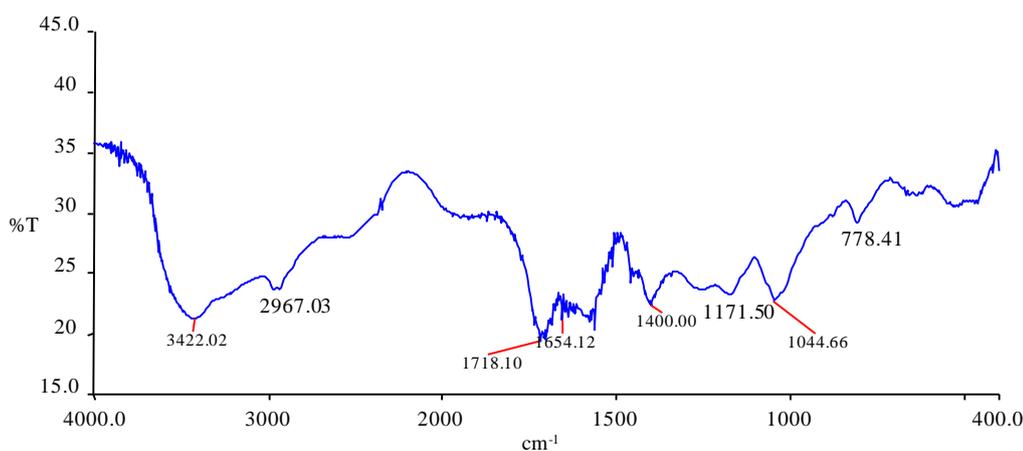


Figure 7. The infrared absorption spectrum map of phosphono-PTA-AA copolymer
图 7. 磷基 PTA-AA 共聚物红外光谱图

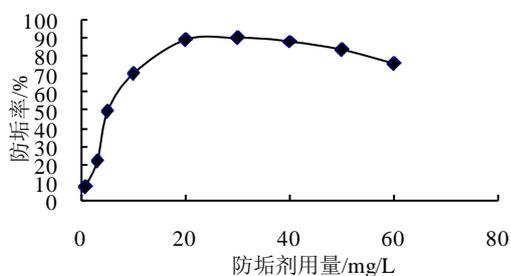


Figure 8. The effect of calcium carbonate scale inhibition performance on the dose of the scale inhibitors
图 8. 防垢剂用量对产品防垢率的影响

由图 8 可见，当防垢剂用量为 30 mg/L 时防垢率可达 90.29%。

5.2. 防垢温度对防垢率的影响

固定防垢剂加量 20 mg/L，改变防垢温度，参照五-1 的实验方法进行评价，实验结果见图 9 所示：
由图 9 可见，产品在 90℃时防垢率仍能达 80%以上。

5.3. 防垢时间对防垢率的影响

固定防垢剂加量 20 mg/L，防垢温度 70℃，改变防垢时间，参照五-1 的实验方法进行评价，实验结果见图 10 所示：

由图 10 可见，当防垢时间延长到 50 h 时，防垢率仍能维持在 85%以上。

5.4. 溶液 pH 值对防垢率的影响

固定防垢剂加量 20 mg/L，防垢温度 70℃，恒温 25 小时，改变溶液 pH 值，参照五-1 的实验方法评价，结果见图 11 所示：

由图 11 可见，该产品在高 pH 值下的防垢性能显著降低。

5.5. 溶液矿化度对防垢率的影响

固定防垢剂加量 20 mg/L，防垢温度为 70℃，恒温 25 小时，成比例变化矿化度和成垢离子浓度，参照五-1 的实验方法进行评价，实验结果见表 5 所示：

由表 5 中可见，矿化度为 10,536 mg/L 时防垢率达到 95.68%，即在 Ca^{2+} 浓度为 413 mg/L 时，此防垢剂有较佳的防垢性能。随着矿化度及成垢离子浓度成比例的增加，防垢效果也是逐渐降低，但是矿化度达到 50,000 mg/L 时防垢率仍能维持在 70%左右。

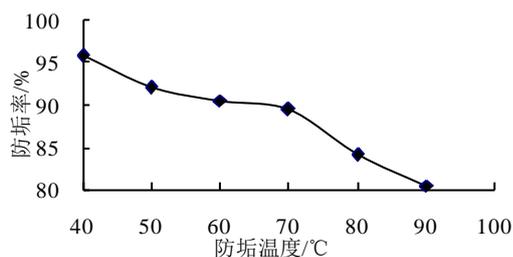


Figure 9. The effect of calcium carbonate scale inhibition performance on evaluation temperature

图 9. 防垢温度对防垢率的影响

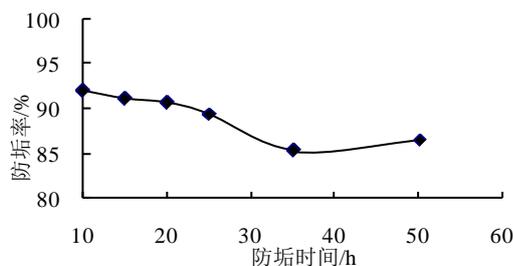


Figure 10. The effect of calcium carbonate scale inhibition performance on evaluation time

图 10. 防垢时间对防垢率的影响

5.6. 防垢剂对碳酸镁垢防垢性能研究

取成垢离子浓度为： Mg^{2+} 992 mg/L、 HCO_3^- 2673 mg/L，按照标准 SY/T5673-93 中 $CaCO_3$ 垢的防垢性能评价方法，对产品的碳酸镁垢防垢性能进行评价，结果见图 12：

从图 12 中可见，当防垢剂用量为 20 mg/L 时，防垢率达到 92.08%。

5.7. 防垢剂对碳酸钡垢防垢性能研究

取成垢离子浓度为： Ba^{2+} 992 mg/L、 HCO_3^- 2673 mg/L。按照标准 SY/T5673-93 中 $CaCO_3$ 垢的防垢性能评价方法，对产品的碳酸钡垢防垢性能进行评价，结果见图 13：

从图 13 中可见，当防垢剂用量为 20 mg/L 时，防垢率达到 70.25%。

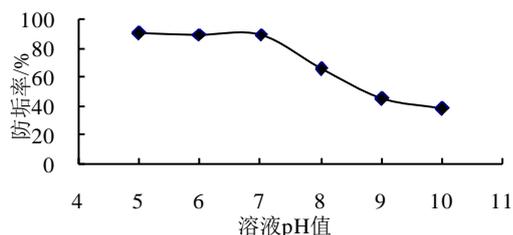


Figure 11. The effect of calcium carbonate scale inhibition performance on the pH
图 11. 溶液 pH 值对防垢率的影响

Table 5. The effect of calcium carbonate scale inhibition performance on the salinity
表 5. 溶液矿化度对防垢率的影响

矿化度(mg/L)	Ca^{2+} (mg/L)	HCO_3^- (mg/L)	防垢率(%) ($CaCO_3$)
10536	413	669	95.68
21072	827	1337	93.21
31608	1241	2005	91.77
42144	1654	2673	89.44
52680	2067	3341	71.13
63216	2484	4008	58.01

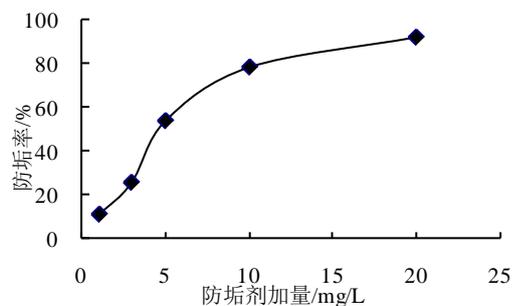


Figure 12. The effect of magnesium carbonate scale inhibition performance
图 12. 产品防垢率测定

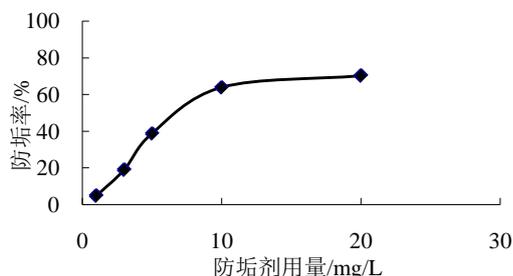


Figure 13. The effect of barium carbonate scale inhibition performance

图 13. 产品防垢率测定

6. 结论

采用无机单体次亚磷酸钠与丙烯酸及马来酸衍生物单体共聚，制备了膦基 PTA-AA 共聚物防垢剂。通过正交试验和单因素法对影响合成反应各因素进行了考察，确定了最佳的合成工艺条件。最后着重考察了在不同条件下，共聚物防垢剂对 CaCO_3 垢的防垢性能。通过研究，在防垢剂制备及应用方面取得以下成果：

1) 研究了合成膦基 PTA-AA 聚合物的反应条件对反应的影响，确定影响由大到小为：单体配比 > 引发剂用量 > 反应时间 > 次亚磷酸用量 > 反应温度。

2) 确定了合成膦基 PTA-AA 聚合物的最佳反应条件：以纯水为溶剂，双氧水为引发剂，单体配比 PTA:AA 为 1:2.0，引发剂用量为 12% (占单体总质量的百分数)，次亚磷酸钠用量 25% (占单体总质量的百分数)，温度 90°C 下保温反应 3h。

3) 按 SY/T5673-93 标准，对膦基 PTA-AA 聚合物的防 CaCO_3 垢性能进行评价：

① 防垢温度、防垢时间和溶液 pH 值不变，改变防垢剂的加量：当防垢剂加量为 30 mg/L 时防垢率可达 90.29%，此时具有较佳的防垢效果。但当加量超过 40 mg/L 时，防垢率有所下降。

② 防垢剂加量、防垢时间和溶液 pH 值不变，改变防垢温度：共聚物的防垢性能受温度影响较小，产品耐温性能较好， 90°C 时防垢率能达 80% 以上。

③ 防垢剂加量、防垢温度和溶液 pH 值不变，改变防垢时间：时间的延长对共聚物防垢率的影响不大。当防垢时间延长到 50 h 时，防垢率能维持在 85% 以上。

④ 防垢剂加量、防垢时间和防垢温度不变，改变溶液 pH 值：体系溶液呈中性时，防垢率为 89.44%，在高 pH 值下防垢剂的防垢性能显著降低。

⑤ 防垢剂加量、防垢时间、溶液 pH 值和防垢温度不变，变化矿化度和成垢离子浓度：矿化度为 10,536 mg/L、 Ca^{2+} 浓度为 413 mg/L 时，防垢率达到 95.68%。矿化度达到 50,000 mg/L 时防垢率仍能维持在 70% 左右。

4) 对膦基 PTA-AA 聚合物的防 MgCO_3 垢性能进行评价，当防垢剂加量为 20 mg/L， 70°C 下恒温 25 h 时防垢率为 92.08%。

5) 对膦基 PTA-AA 聚合物的防 BaCO_3 垢性能进行评价，当防垢剂加量为 20 mg/L， 70°C 下恒温 25 h 时防垢率为 70.2%。

参考文献 (References)

- [1] 胡晓斌 (2003) 绿色阻垢剂聚环氧磺酸酸的合成及其性能评定. 硕士学位论文, 南京工业大学, 南京.
- [2] 兰云军, 李临生, 等 (1999) 马来酸酐与乙醇胺的酰化反应的研究. *中国皮革*, **15**, 7-10.

- [3] 方开泰, 马长兴 (2001) 正交与均匀试验设计. 科学出版社, 北京.
- [4] 辛益军, 主编 (2001) 方差分析与实验设计. 中国财政经济出版社, 北京.
- [5] (1993) SY/T 5673-93, 油田用防垢剂性能评定方法. 2-3.
- [6] 陈集, 饶小桐, 蒋小惠 (2003) 波谱分析. 电子科技大学出版社, 成都, 37-101.
- [7] 常建华, 董绮功, 编著 (2005) 波谱原理及解析. 科学出版社, 北京.
- [8] 邓芹英, 刘岚, 邓慧敏, 编著 (2003) 波谱分析教程. 科学出版社, 北京.