

多羟基阻垢剂 PTMAS 的研制与应用

程仲富¹ 杨祖国¹ 曹 畅¹ 罗 霄²

(1.中国石化西北油田分公司工程技术研究院,乌鲁木齐 830013;

2.西南石油大学石油与天然气工程学院,成都 610500)

摘 要 为解决塔河油田在注水开发过程中因地层水不配伍而出现的碳酸垢和硫酸垢结垢问题,以自制三羟乙基烯丙基溴化铵(THAAB)、马来酸酐(MA)和 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)为反应单体,采用水溶液聚合,制得了多羟基聚合物型阻垢剂聚三羟乙基烯丙基溴化铵/马来酸酐/2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(PTMAS)。对产物进行红外光谱与凝胶色谱分析,结果表明其分子结构符合预期设计且分子量大小适中,分子量在 $2 \times 10^4 \sim 5 \times 10^4$ 之间,适于作为聚合物阻垢剂。热重分析证明其抗温性能较强,在 250°C 之前质量保留率高达 80%,并未出现大的质量损失。在碳酸钙阻垢实验中,PTMAS 添加量不低于 25mg/L,适用温度为 $20 \sim 80^\circ\text{C}$,pH 不超过 10,有效阻垢时间不小于 18h,阻垢率可高达 92%,表明 PTMAS 的适用工况极为宽泛。室内实验结果表明对于硫酸钙、硫酸钡与硫酸锶垢的析出成垢亦有良好阻垢效果。

关键词 多羟基,阻垢剂,阻垢性能,水溶液聚合

Application and development of polyhydroxy scale inhibitor PTMAS

Cheng Zhongfu¹ Yang Zuguo¹ Cao Chang¹ Luo Xiao²

(1.Northwest Oilfield Company Engineering Technology Research Institute,SINOPEC,
Urumqi 830013;2.School of Oil and Nature Gas Engineering,Southwest Petroleum University,
Chengdu 610500)

Abstract In order to solve the problem of scale in the process of water flooding development in Tahe oilfield due to incompatibility of formation water. A polyhydroxy polymer scale inhibitor trihydroxyethyl allyl ammonium bromide/maleic anhydride/2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid (PTMAS) was prepared *vis* aqueous solution by using trihydroxyethyl allyl ammonium bromide (THAAB), maleic anhydride (MA) and 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid (AMPS) as reaction monomers. The product was characterized by FT-IR and gel chromatography. The results showed that the molecular structure was in accordance with the expected design and the molecular weight was moderate. The molecular weight was between $2 \times 10^4 \sim 5 \times 10^4$, and was suitable as a polymer scale inhibitor. Thermogravimetric analysis showed that the temperature resistance was strong, and the mass retention rate was as high as 80% before 250°C , and there was no heavy weight loss occurred. In the calcium carbonate scale inhibition experiment, PTMAS dosage was not less than 25mg/L, temperature was $20 \sim 80^\circ\text{C}$, pH value does not exceed 10, effective scale inhibition time was not less than 18h, and the scale inhibition rate can be up to 92%, indicating the extremely broad application of PTMAS. The results of laboratory experiments showed that there was a good scale inhibition effect on the precipitation of calcium sulfate, barium sulfate and strontium sulfate scale.

Key words polyhydroxy group, scale inhibitor, scale inhibitive property, aqueous solution polymerization

塔河油田在注水开发过程中,随着 pH、温度与地层压力的变化,地层水中原有的化学平衡遭到破坏,无机离子在水中常以结晶成垢形式析出。并在储层、井筒与管线等处形成垢物,严重阻碍了生产作业的正常进行。无机离子形成的井筒垢物多为溶度

积极小的无机难溶盐,主要包括碳酸钙、硫酸钙、硫酸钡与硫酸锶等^[1-3]。国内油田通常综合运用阻垢与除垢技术解决生产中的结垢问题。受制于环保、实际操作条件等因素,除垢技术的使用受限颇多,故以预防为主的阻垢技术更受青睐^[4-7]。

基金项目:“十三五”国家科技重大专项(2016ZX05053)

作者简介:程仲富(1980-),男,工程师,主要从事稠油开采研究。

阻垢技术的关键在于研发适用阻垢剂。在种类繁多的阻垢剂中,合成聚合物类阻垢剂具有原料来源与合成方法多样、分子量范围可控、阻垢率高且适用水质范围广等诸多优点,适于用作现场作业^[8-10]。基于分子设计及塔河油田水样分析,本研究以自制三羟乙基烯丙基溴化铵(THAAB)为关键聚合单体,通过与马来酸酐(MA)和 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)进行三元共聚,制备了兼具良好水溶性与环保性的多羟基聚合物阻垢剂聚三羟乙基烯丙基溴化铵/马来酸酐/2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(PTMAS),并对其性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 主要材料与仪器

亚硫酸氢钠、过硫酸钾,均为分析纯,成都科龙化工试剂厂;马来酸酐(MA)、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS),均为分析纯,萨恩化学技术(上海)有限公司;三羟乙基烯丙基溴化铵(THAAB),实验室自制;塔河油田现场采出水样,分别取自 TK509 井与 YJ3 井。

磁力搅拌器(DF-101S 型),上海东玺制冷仪器公司;多功能离子色谱仪(ICS-5000 型),美国赛默飞世尔公司;红外光谱仪(FT-IR, WQF-520 型),北京瑞利分析仪器公司;凝胶色谱分析仪(Waters e2695 型),美国沃特世公司;差热-热重同步分析仪(DSC/TG, STA-409 型),德国 NETZSCH 公司。

1.2 THAAB 的合成

THAAB 根据参考文献合成^[11-12]:量取三乙醇胺(0.20mol)、溴丙烯(0.20mol)和无水乙醇(150mL)置于三口瓶中,通氮 10min 后于 50℃ 条件下密封反应 24h。产物用乙酸乙酯和无水乙醇混合液[V(乙酸乙酯):V(无水乙醇)=8:2,体积比]重结晶提纯,得白色固体 THAAB,产率为 91.2%。

1.3 PTMAS 的制备

将亚硫酸氢钠与过硫酸钾按照 1:1 的摩尔比溶于过量去离子水中,待其充分溶解后倒入恒压分液漏斗中,将恒压分液漏斗、温度计和回流装置装配于三口烧瓶瓶口并固定在恒温磁力搅拌器内;按一定配比加入蒸馏水、MA 和 AMPS 单体,待其充分溶解后加入 THAAB 单体;升温至预定反应温度后,在搅拌条件下开启恒压滴液漏斗滴加引发剂溶液,并将滴加时间控制在 1h 左右;待引发剂滴加完毕后,在反应温度下继续搅拌 3~4h,使聚合反应完

全;待反应结束后,冷却至室温,所得淡黄色液体即为产物阻垢剂 PTMAS。

1.4 PTMAS 的理化性能测定

采用 FT-IR 分析 PTMAS 的结构, KBr 压片制样;凝胶色谱分析以水为洗脱溶剂,凝胶柱尺寸为 50cm × 25cm;采用差热-热重同步分析仪对 PTMAS 进行热失重分析,高纯氮气保护,升温速率 10℃/min,温度范围为 30~500℃。

1.5 PTMAS 的阻垢性能测定

依据中华人民共和国石油天然气行业标准 SY/T 5673—1993“油田用阻垢剂性能评价方法”中规定的静态阻垢法,对 PTMAS 的阻垢性能进行评价,其中 Ca^{2+} 浓度测定依据 GB 7476—1987“水质钙的滴定 EDTA 滴定法”和 GB 7477—1987“钙和镁总量的测定 EDTA 滴定法”进行, Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 浓度测定依据中华人民共和国石油天然气行业标准 SY/5523—2000“油气田水分析方法”的络合滴定方法进行。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

PTMAS 的 FT-IR 谱图见图 1。

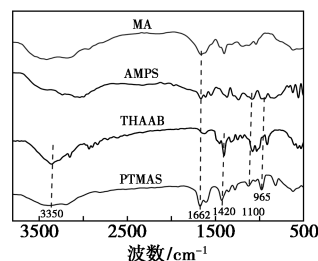


图 1 PTMAS 的 FT-IR 谱图

由图可知,3350 cm^{-1} 处为 THAAB 中羟基的伸缩振动吸收峰;在 1860~1740 cm^{-1} 范围内未见酸酐的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动特征峰,证明产物分子主链上不存在 MA 结构;1662 cm^{-1} 处为 MA 水解后 $-\text{COOH}$ 的伸缩振动吸收峰;1420 cm^{-1} 处为 THAAB 中 $\text{C}-\text{N}$ 的伸缩振动吸收峰;1100 和 965 cm^{-1} 处为磺酸基团的伸缩振动吸收峰。FT-IR 分析结果表明:所合成的聚合物中具备了分子设计时所引入的所有特征官能团,即通过合成实验制得了分子结构符合预期的产物 PTMAS。

2.2 凝胶色谱分析

分子量的大小影响着聚合物的性能,使用凝胶色谱分析仪对 PTMAS 的重均分子量进行测定,结

果见图 2。

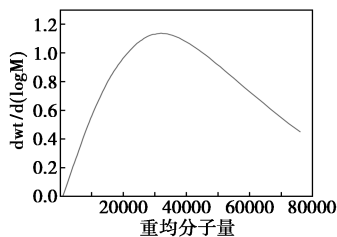


图 2 PTMAS 的凝胶色谱图

由图可知,PTMAS 重均分子量分布较为集中,主要分布在 $2\times 10^4\sim 5\times 10^4$ 范围内,其大小适中,可适于作为聚合物阻垢剂。

2.3 DSC/TG 分析

为防止深部地层与井筒中的垢物生成,以免在高温环境因分子链断裂而失去阻垢性能,阻垢剂应具备较强的抗温性能。聚合物分子结构在高温作用下发生热降解,其宏观表现为聚合物质量持续下降,故对 PTMAS 进行 DSC/TG 分析,以评价其耐温性能,结果见图 3。

由图可知,在 DSC 曲线中,聚合物在 150°C 左右有一个强烈的吸收峰存在,此时的质量损失是聚

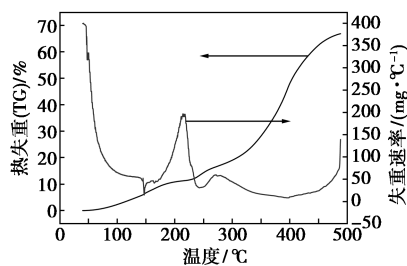


图 3 PTMAS 的 DSC/TG 曲线图

合物吸附水的挥发。在温度达到 250°C 时,聚合物有质量损失,此阶段的热损失对应于聚合物中季铵盐的分解或者羟基的脱氢化反应。在 250°C 之前聚合物的质量并未出现显著下降,表明 PTMAS 的分子结构不易受高温作用而发生热降解,此时聚合物的质量保留率高达 80% 左右,故其抗温性能可满足井下作业需求。

2.4 塔河油田水样成分分析

为有针对性除去塔河油田注水开发中生成的垢物,需了解其地层采出水的具体矿物成分,分别对 TK509 井与 YJ3 井的采出水样品进行了成分分析,分析结果分别见表 1 和表 2。

表 1 TK509 井水样成分分析

阳离子组分及含量/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)						阴离子组分及含量/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)				pH	水型
K^{+}	Na^{+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Ba^{2+}	Sr^{2+}	Cl^{-}	SO_4^{2-}	CO_3^{2-}	HCO_3^{-}		
765	97843	25889	59	331	84	99751	207	4479	924	6.8	NaCl

由表可见,所测 TK509 井水样为偏中性的 NaCl 型,其中 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 和 Sr^{2+} 等成垢阳离子的含量较高,分别为 25889、331 和 84mg/L ;成垢阴离子

中 CO_3^{2-} 、 HCO_3^{-} 含量较大,分别为 4479 和 924mg/L ,故预测此处水样形成的垢物将以碳酸盐垢为主,而难溶性硫酸盐垢物不多。

表 2 YJ3 井水样成分分析

阳离子组分及含量/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)						阴离子组分及含量/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)				pH	水型
K^{+}	Na^{+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Ba^{2+}	Sr^{2+}	Cl^{-}	SO_4^{2-}	CO_3^{2-}	HCO_3^{-}		
869	119559	19013	242	296	372	119372	432	0	95	6.4	NaCl

由表可见,所测 YJ3 井水样为弱酸性的 NaCl 型,其中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ba^{2+} 和 Sr^{2+} 等成垢阳离子的含量较高,含量分别为 19013、242、296 和 372mg/L ;成垢阴离子中 CO_3^{2-} 、 HCO_3^{-} 的含量较低,而 SO_4^{2-} 的含量较高,达 432mg/L ,加之水样显弱酸性,故预测此处水样形成的垢物将以难溶性硫酸盐垢物为主。

综上,塔河油田采出水富含结垢阴、阳离子,当来自不同增压点的产液在井筒混合时,极易导致严

重结垢,根据具体的采出井水样成分,所形成的垢物类型也有不同,既有以 CaCO_3 为主的碳酸盐垢,亦可能出现以 CaSO_4 、 BaSO_4 和 SrSO_4 等难溶性硫酸盐为主的垢物,故 PTMAS 需同时阻止 CaCO_3 、 CaSO_4 、 BaSO_4 和 SrSO_4 等垢物的形成。

2.5 阻垢剂防碳酸钙性能测试

由于垢物的形成在很大程度上受 pH、温度与时间等因素影响,故所制备的阻垢剂应可在各种工况条件下有效阻止垢物结晶、析出。垢物为 CaCO_3

时,阻垢剂添加量、温度、pH 与阻垢时间对 PTMAS 阻垢性能的影响分别见图 4—图 7。其中,图 4 测试条件为:溶液 pH=7,温度 70℃,阻垢时间 5h;图 5 测试条件为:溶液 pH=7,除垢剂添加量为 25mg/L,阻垢时间 5h;图 6 测试条件为:溶液温度 70℃,防垢剂加量为 25mg/L,阻垢时间 5h;图 7 测试条件为:溶液 pH=7,除垢剂添加量为 25mg/L,温度为 70℃。

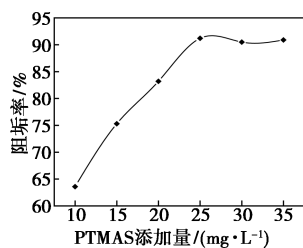


图 4 阻垢剂添加量对阻垢性能的影响

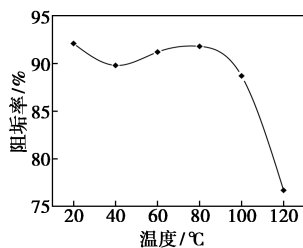


图 5 温度对阻垢性能的影响

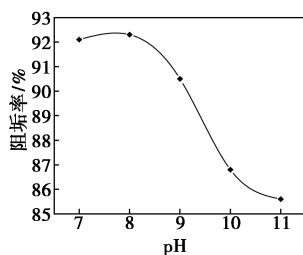


图 6 pH 对阻垢性能的影响

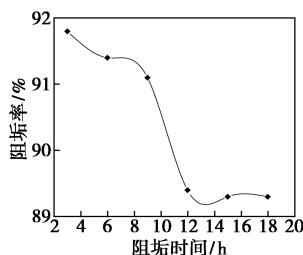


图 7 阻垢时间对阻垢性能的影响

由图 4 可见,当 PTMAS 添加量为 25mg/L 时,阻垢率已达 90% 以上,表明 PTMAS 在较低添加量下即可有效阻止 CaCO_3 的结晶析出;由图 5 可知,当温度低于 80℃ 时,PTMAS 的阻垢率均超过 90%,当温度高于 100℃ 后,阻垢率开始下降;由图 6 可知,阻垢率随溶液 pH 的增加而缓慢下降,当 pH 大于 10 时,阻垢率降至 86.6%;由图 7 可见,阻垢率大体随时间延长而降低,但阻垢时间长达 18h 时,PTMAS 的阻垢率依旧接近 90%。

综上,适于 PTAMS 发挥阻垢性能的条件为:添加量不低于 25mg/L,适用温度在 20~80℃ 之间,pH 不超过 10,有效阻垢时间不小于 18h 阻垢率可高达 92%。实验表明 PTMAS 的适用工况极为宽泛,在各种施工条件下均可有效阻止 CaCO_3 垢物的形成。

2.6 Ca^{2+} 浓度对 PTMAS 阻垢性能的影响

为更好研究阻垢剂对 CaCO_3 的阻垢性能,测试了 PTMAS 在具有不同 Ca^{2+} 浓度(3200、5500 和

6500mg/L)的结垢体系中的阻垢效能,结果见图 8。

由图可知,PTMAS 的阻垢性能随 Ca^{2+} 浓度增大而减小,在 Ca^{2+} 浓度为 3200mg/L 时,PTMAS 浓度为 20mg/L 时阻垢率即超过 90%,而 Ca^{2+} 浓度为 6500mg/L 的结垢体系中,为实现 90% 的阻垢

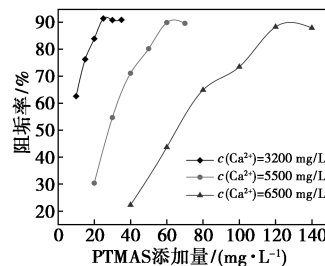


图 8 Ca^{2+} 浓度对 PTMAS 阻垢性能的影响

率,PTMAS 浓度需达到 120mg/L。综上,PTMAS 阻止 CaCO_3 成垢的性能较强,在较低添加量下即可阻止高浓度的 Ca^{2+} 成盐析出,在 3 种浓度的 CaCO_3 结垢体系中,阻垢剂的最优添加量分别为 25、60 和 120mg/L。

2.7 PTMAS 防硫酸垢性能测试

水样成分分析的结果要求阻垢剂除了阻止 CaCO_3 结垢以外,也应对硫酸盐垢物的形成有较好阻垢效能,测定了 PTMAS 添加量对 CaSO_4 、 BaSO_4 和 SrSO_4 3 种结垢体系的阻垢性能,测试条件为:溶液 pH=7,温度为 70℃,阻垢时间 5h,实验结果分别见图 9 和图 10。

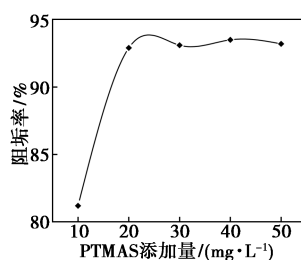


图 9 PTMAS 添加量对 CaSO_4 结垢体系的影响

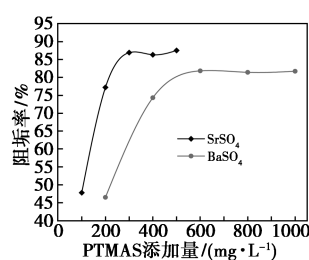


图 10 PTMAS 添加量对 BaSO_4 和 SrSO_4 结垢体系的影响

由图 9 可知,当 PTMAS 添加量超过 20mg/L 时,对 CaSO_4 体系阻垢率即可达 90% 以上。由图 10 可见,当 PTMAS 添加量超过 600mg/L 时,对 BaSO_4 体系的阻垢率超过 80%,添加量超过 300mg/L 时,对 SrSO_4 体系的阻垢率超过 85%。综上,PTMAS 对于 3 种硫酸盐的结垢体系均有良好的抑制性能,可满足现场对硫酸盐垢物的阻垢需求。

3 结论

(1)以 THAAB、MA 与 AMPS 为反应单体,通过自由基三元共聚反应,制得了多羟基聚合物阻垢剂 PTMAS, FT-IR 与凝胶色谱分析结果表明 PTMAS 分子结构符合预期设计,且分子量大小适于作为阻垢剂,差热-热重分析证明其具备良好的抗温性能。

(2)室内阻垢实验结果表明 PTMAS 在不同 pH、温度下与较长时间内均可有效阻止 CaCO_3 垢物的形成,当 Ca^{2+} 浓度高达 6500mg/L 时依旧具备良好阻垢性能,亦可有效阻止 CaSO_4 、 BaSO_4 与 SrSO_4 等硫酸盐形成垢物,可满足现场阻垢需求。

参考文献

- [1] Li J B, Tang M J, Ye Z R, et al. Scale formation and control in oil and gas fields: a review[J]. J Disper Sci Technol, 2017, 38(5): 661-670.
- [2] Yi T, Jin Z, Li X C, et al. A bohai sea SZ36-1 oil field formation scaling experimental study and scale inhibitor optimization[J]. Petrol Sci Technol, 2014, 32(20): 2512-2519.
- [3] Gu T, Su P C, Liu X Y, et al. A composite inhibitor used in oil field: MA-AMPS and imidazoline[J]. J Petrol Sci Eng, 2013, 102(1): 41-46.
- [4] 金绍娣, 朱驯, 周秀芹. 一种磺化苯乙烯/*N*-马来酰-L-谷氨酸共聚物的合成及阻垢性能研究[J]. 化工新型材料, 2015, 43(3): 184-186.
- [5] Sanders L, Hu X M, Mavredaki E, et al. Assessment of combined scale/corrosion inhibitors-a combined jar test/bubble cell[J]. J Petrol Sci Eng, 2014, 118(3): 126-139.
- [6] Li M D, Dai C L, Yang B, et al. New and green multi-component scaling and corrosion inhibitor for the cooling water of central air conditioners[J]. J Mater Eng Perform, 2017, 26(2): 764-772.
- [7] Rahman F. Calcium sulfate precipitation studies with scale inhibitors for reverse osmosis desalination[J]. Desalination, 2013, 319(12): 79-84.
- [8] 黄伯芬. 水溶性高分子材料 ZG-3 丙烯酸共聚物阻垢分散剂[J]. 化工新型材料, 2002, 30(9): 33-34, 40.
- [9] Gu T, Liu X Y, Chai W B, et al. A preliminary research on polyvinyl alcohol hydrogel: a slowly-released anti-corrosion and scale inhibitor[J]. J Petrol Sci Eng, 2014, 122(1): 453-457.
- [10] Li G, Guo S H, Zhang J W, et al. Inhibition of scale buildup during produced-water reuse: optimization of inhibitors and application in the field[J]. Desalination, 2014, 351(3): 213-219.
- [11] 蒲晓林, 都伟超, 孙金声, 等. 多羟基有机铵黏土防膨剂的合成及应用[J]. 石油化工, 2016, 45(5): 595-600.
- [12] 都伟超. 黏土水化抑制剂 Gemini-DHEDB 和 PDWC 的合成及作用机理研究[D]. 成都: 西南石油大学, 2017.
- [24] Wanjale S, Birajdar M, Jog J, et al. Surface tailored PS/TiO₂ composite nanofiber membrane for copper removal from water[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2016, 469: 31-37.
- [25] Li C J, Zhang S S, Wang J N, et al. Preparation of polyamides 6 (PA6)/chitosan@Fe_xO_y composite nanofibers by electrospinning and pyrolysis and their Cr(VI)-removal performance[J]. Catalysis Today, 2014, 224(4): 94-103.
- [26] Wu S, Li F, Wu Y, et al. Preparation of novel poly(vinyl alcohol)/SiO₂ composite nanofiber membranes with mesostructure and their application for removal of Cu²⁺ from waste water[J]. Chemical Communications, 2010, 46(10): 1694-1696.
- [27] Jia B B, Wang J N, Wu J, et al. "Flower-like" PA6@Mg(OH)₂ electrospun nanofibers with Cr(VI)-removal capacity[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 254: 98-105.
- [28] 张凡, 汪滨, 王娇娜, 等. AOPAN@Mg(OH)₂ 多层次电纺纤维膜的制备及除铬性能[J]. 高等学校化学学报, 2016, 37(11): 2117-2124.
- [29] Lin Y X, Cai W P, He H, et al. Three-dimensional hierarchically structured PAN@γ-AIOOH fiber films based on a fiber templated hydrothermal route and their recyclable strong Cr(VI)-removal performance[J]. RSC Advances, 2012, 2(5): 1769-1773.
- [30] Sun B, Li X, Zhao R, et al. Hierarchical aminated PAN/γ-AIOOH electrospun composite nanofibers and their heavy metal ion adsorption performance[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2016, 62: 219-227.
- [31] 张闪闪, 王娇娜, 刘廷岳, 等. 电纺 PA6/Fe_xO_y 复合纳米纤维膜的制备及其除铬性能研究[J]. 化工新型材料, 2014, 42(2): 26-42.
- [32] Rad L R, Momeni A, Ghazani B F, et al. Removal of Ni²⁺ and Cd²⁺ ions from aqueous solutions using electrospun PVA/zeolite nanofibrous adsorbent[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 256(6): 119-127.

收稿日期: 2017-04-11

收稿日期: 2017-03-03