第13卷 第33期 2013年11月
1671—1815(2013)33-9927-04

科 学 技 术 与 工 程
Science Technology and Engineering

Vol. 13 No. 33 Nov. 2013
ⓒ 2013 Sci. Tech. Engrg.

石油技术

磷基马来酸-丙烯酸共聚缓蚀剂DZ-1的合成与应用

陈大钧 杜紫诚 任春宇 邓英江

(西南石油大学化学化工学院,成都 610500)

摘 要 用马来酸酐、丙烯酸及次亚磷酸钠合成了一种磷基马来酸-丙烯酸共聚物缓蚀剂DZ-1,并采用正交试验方法研究了合成该缓蚀剂的最佳条件。红外光谱分析表明合成产物与实验设计的相符。合成缓蚀剂在缓速酸中有较好的缓蚀效果,添加0.5% KI及0.2%非离子表面活性剂的DZ-1在90℃下对缓速酸的缓蚀率可达到99.95%。

关键词 酸化 缓速酸 缓蚀剂 缓蚀率

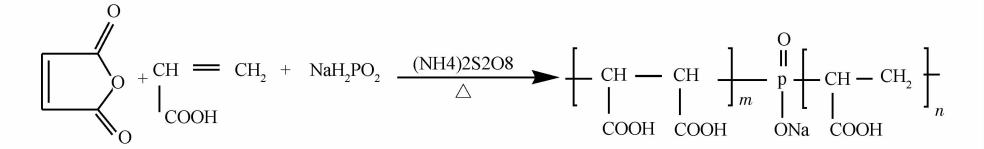
中图法分类号 TE39; **文献标志码** A

酸化是油气田增产,注水井增注的常用重要措施,然而酸液对钻采设备、输油管线有严重的腐蚀,会大大缩短其使用寿命。缓蚀剂能有效降低酸液对采油设备的腐蚀速率,大幅降低设备维修更换费用,在油气田酸化中有重要应用[1,2]。近几十年,国内外对缓蚀机理做了深入研究,并合成出了很多新型高效酸化用缓蚀剂,但目前仍没有一种能应用于各种酸液体系的高效普适性缓蚀剂。对特定的酸液需要研发有针对性的高效缓蚀剂[3]。近年来,缓速酸发展迅速,在低渗非均质油气储层酸化中发挥重要作用,但适用于缓速酸体系的缓蚀剂品种较少。实验用马来酸酐、丙烯酸等共聚合成出一种新的缓蚀剂DZ-1,该缓蚀剂在缓速酸液体系中,较常用的几种缓蚀剂有更好的缓蚀效果。配合适当的缓蚀增效剂,可使DZ-1在90 ℃下4 h缓蚀率高达99.95%,表现出优良的缓蚀性能。

1 磷基马来酸-丙烯酸共聚物的合成与结构分析

1.1 磷基马来酸-丙烯酸合成方法

向装有冷凝器、搅拌器、两只滴液漏斗的四颈烧瓶中加入马来酸酐(MA)固体,于50~60 ℃水浴中搅拌至溶解。然后加入次亚磷酸钠固体和少量蒸馏水,将水浴温度调至反应所需温度,同时通过滴夜漏斗向溶液中缓慢滴加丙烯酸(AA)和新制的过硫酸铵引发剂水溶液,保温反应一段时间,即可得到磷基马来酸—丙烯酸共聚物。



1.2 合成条件优化

选择丙烯酸、马来酸与次亚磷酸钠摩尔比,马来酸与丙烯酸摩尔比,引发剂加量以及反应温度为主要影响因素[4],设计了一组4因素4水平的正交

2013年7月2日收到,7月25日修改

第一作者简介:陈大钧(1948—),教授,博士研究生导师。研究方向:钻井完井、采油工作液及化学助剂。E-mail: 1035311804@qq.com。

试验,因素及水平如表 1 所示。

表 1 正交试验水平及因素

因素	水平			
	1	2	3	4
$n(MA+AA)/n(NaH_2PO_4)$	4	6	8	10
$n(MA)/n(AA)$	1∶1	1∶2	1∶3	1∶4
w(引发剂)/%	4	6	8	10
反应温度/℃	80	85	90	95

w(引发剂)为过硫酸铵引发剂占($MA+AA+NaH_2PO_4$)的质量分数。

以加有 0.3% 不同合成条件下合成缓蚀剂的缓速酸为介质,以产物的缓蚀率(实验温度 60℃,缓速酸酸液配方:3% 有机酸Ⅰ +3% MHS-1 +6% NH_4F,腐蚀反应时间 1 h)为主要指标,正交实验结果如表 2。

表 2 正交试验结果

试验号	$n(MA+AA)/n(NaH_2PO_4)$	$n(MA)/n(AA)$	$w(NH_4)S_2O_8$/%	反应温度/℃	缓蚀率/%
1	4	1∶1	4	80	71.01
2	4	1∶2	6	85	53.15
3	4	1∶3	8	90	55.76
4	4	1∶4	10	95	73.10
5	6	1∶1	6	90	37.13
6	6	1∶2	4	95	51.46
7	6	1∶3	10	80	51.40
8	6	1∶4	8	85	70.39
9	8	1∶1	8	95	51.46
10	8	1∶2	10	90	42.97
11	8	1∶4	4	85	67.85
12	8	1∶3	6	80	66.19
13	10	1∶1	10	85	36.28
14	10	1∶2	8	80	40.51
15	10	1∶3	6	95	55.27
16	10	1∶4	4	90	58.60
K_1	63.26	48.97	62.23	49.78	
K_2	52.60	47.02	52.94	56.92	
K_3	57.87	57.16	54.53	48.62	
K_4	47.67	67.49	50.94	55.82	
最佳水平	4 (水平 1)	1∶4 (水平 4)	4% (水平 1)	85℃ (水平 2)	

分析正交试验结果数据表可知合成磷基马来酸-丙烯酸共聚物的最优条件为:$n(MA+AA)/n(NaH_2PO_4)=4$,$n(MA)/n(AA)=1∶4$,$w(NH_4)S_2O_8=4\%$,反应温度 85 ℃。

1.3 合成产物结构分析

对合成产物作红外光谱分析,谱图如图 1。从图中可以看出,在 1 710.55 cm^{-1},3 558.02 cm^{-1}处出现吸收峰;在 1 187.94 cm^{-1},1 276.65 cm^{-1}处出现吸收峰;在 1 045.23 cm^{-1},998.95 cm^{-1},1 415.49 cm^{-1}处出现吸收峰。

1 710 cm^{-1}左右为羧基中羰基伸缩振动吸收峰,3 650 ~ 3 300 cm^{-1}为羧基中羟基振动吸收峰;1 300 ~ 1 100 cm^{-1}为—PO_3H_2 中 P═O 伸缩振动吸收峰,950 ~ 1 100 cm^{-1}为—PO_3H_2 中 P—O 伸缩振动吸收峰,1 415 cm^{-1}左右为 P—C 伸缩振动吸收峰,说明—PO_3H_2 是与 C 相连的。综上得出,合成的缓蚀剂主要基团为—COOH,含有—PO_3H_2,合成产物即为目标产物。

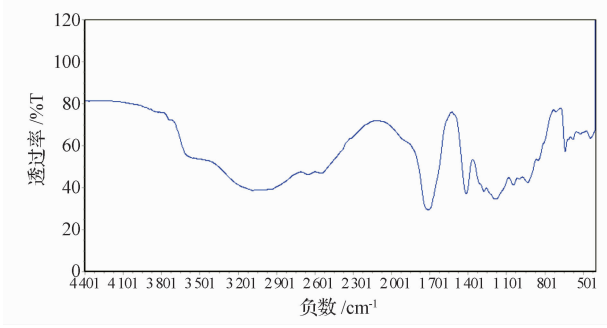


图 1 磷基马来酸酐-丙烯酸共聚物 IR 光谱图

2 磷基马来酸-丙烯酸共聚物在缓速酸液中的应用与评价

2.1 磷基马来酸-丙烯酸共聚缓蚀剂 DZ-1 与常用缓蚀剂比较

缓蚀剂 HSJ-2、HSJ-3 为现场酸化作业时常用的缓蚀剂。参照石油天然气行业标准 SY/T 5405—1996《酸化用缓蚀剂性能试验方法及评价指标》,酸液腐蚀试件为 N80 钢片[5]。在 60 ℃,一个大气压下,HSJ-2、HSJ-3 及合成缓蚀剂对缓速酸的缓蚀实验结果如下表(酸液配方为 3% 有机酸Ⅰ +3% MHS-1 +6% NH_4F +0.5% 缓蚀剂)。从表中数据可得,HSJ-2、HSJ-3 对缓速酸液体系的缓蚀效果很差,HSJ-3 的缓蚀率最高为 11.96%,HSJ-2 的缓蚀率最高仅为 25.60%,而合成缓蚀剂 DZ-1 的缓蚀率最低值超过 70%,其对缓速酸液体系的缓蚀效果明显优于常用缓蚀剂 HSJ-2 和 HSJ-3。

表 3　不同缓蚀剂缓蚀效果对比

缓蚀剂	时间/h	1	2	3	4
HSJ-2	腐蚀速率/[g·(m²·h)⁻¹]	23.635	23.891	23.954	24.011
	缓蚀率/%	25.60	24.79	24.59	24.41
HSJ-3	腐蚀速率/[g·(m²·h)⁻¹]	27.965	28.106	28.439	28.856
	缓蚀率/%	11.96	11.52	10.47	9.16
DZ-1	腐蚀速率/[g·(m²·h)⁻¹]	6.271	6.272	6.499	6.741
	缓蚀率/%	80.26	80.26	79.54	78.78

2.2　DZ-1 加量与缓蚀率关系

在一个标准大气压,60℃下,以不同加量缓蚀剂 DZ-1 的缓速酸为介质,腐蚀 1 h,计算腐蚀速率及缓蚀率。不同加量 DZ-1 对缓速酸液缓蚀率影响图如下。由图可见,缓蚀率随 DZ-1 加量增加而逐渐增大。DZ-1 加量低于 0.5% 时,缓蚀率增加幅度较大;DZ-1 加量超过 0.5% 后,缓蚀率增加幅度明显减小。由此可见,合成缓蚀剂 DZ-1 加量在 0.5% 时,对缓速酸液体系缓蚀效果相对最佳。

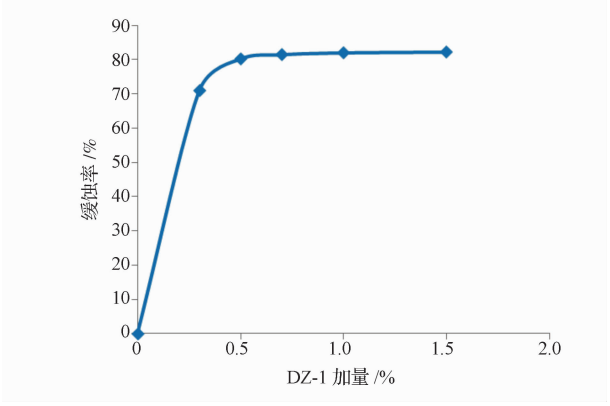


图 2　DZ-1 加量对缓蚀率的影响

2.3　缓蚀增效剂对 DZ-1 缓蚀性能的影响

缓蚀增效剂能对缓蚀剂的缓蚀性能产生明显的增效作用,并对缓蚀剂的抗温性能也有一定的辅助效果。常用的增效剂有碘化钾、氯化亚铜以及甲酸等,表面活性剂也能影响缓蚀剂的缓蚀效果[6,7]。在 60 ℃和 90 ℃、一个大气压下,测定不同加量缓蚀增效剂的缓速酸(3% 有机酸Ⅰ+3% MHS-1 +6% NH_4F +0.5% DZ-1 +缓蚀增效剂)对 N80 钢片的腐蚀速率并计算缓蚀率。表 4 为不同增效剂对腐蚀速率的影响实验结果。

表 4　缓蚀增效剂浓度与缓蚀率的关系

缓蚀增效剂加量/%	缓蚀率/%			
	60 ℃		90 ℃	
	1 h	4 h	1 h	4 h
0	80.26	78.78	74.72	74.16
0.5% KI	87.81	86.59	87.70	86.27
1.0% KI	64.92	63.16	64.81	63.58
0.5% KI +0.2% 非离子表面活性剂	99.98	99.97	99.98	99.95

从表 4 可知,加入 0.5% KI 后缓速酸酸液的缓蚀率增加到 80% 以上;在 60 ℃、90 ℃下缓蚀率也都在 80% 以上。继续增加 KI 的加量至 1.0%,缓蚀率呈下降趋势,分析原因主要是酸液与碘离子反应,消耗了碘离子生成了 I_2。在加有 0.5% 碘化钾的缓速酸酸液中加入 0.2% 非离子表面活性剂,在60 ℃、90 ℃下缓蚀率都增加到 99% 以上,分析原因主要为非离子表面活性剂在金属表面形成了一层吸附膜,有助于 KI 和缓蚀剂 DZ-1 在钢片表面吸附起到缓蚀的作用。

3　结论

(1)实验合成了一种新的磷基马来酸-丙烯酸共聚物缓蚀剂 DZ-1,研究得出合成最佳条件为:$n(MA+AA)/n(NaH_2PO_4)=4$,$n(MA)/n(AA)=1:4$,$w(NH_4)S_2O_8=4\%$,反应温度为 85 ℃。

(2)对合成缓蚀剂 DZ-1 的红外光谱分析表明,合成产物结构与实验设计相符,合成缓蚀剂结构中主要含有—COOH、$—PO_3H_2$ 等基团。

(3)合成缓蚀剂 DZ-1 在缓速酸液体系中的缓蚀效果明显优于常用缓蚀剂 HSJ-2、HSJ-3,其缓蚀率超过 HSJ-2、HSJ-3 的最高缓蚀率的三倍。少量碘化钾对缓蚀剂有一定增效作用,过量时对缓蚀剂的缓蚀性能有削减作用,0.5% 碘化钾和 0.2% 非离子表面活性剂对合成缓蚀剂有明显的缓蚀增效作用,能提高酸液缓蚀率至 99.9% 以上。

参　考　文　献

1　郭稚弧. 缓蚀剂及其应用. 武汉:华中工学院出版社,1987:206—208

2　张春城,王晓峰. 浅析当前油井管腐蚀现状及其防护措施. 中国石油,2011;09(11):2—3

(下转第 9953 页)

效为散射光强的有效值变换器输出稳定,用六位半数字电压表监测该散射光强值,在 2 V 量程内跳变 1 mV,满量程相对误差达 1‰;该系统经一周的使用观测和老化,该误差值稳定不变。

参 考 文 献

1 王季刚,李为民,宣　科,等. 合肥光源嵌入式高精度电源设备控制系统的研制. 中国科学技术大学学报,2007;37(4—5):493—496

2 王庆有. 光电传感器应用技术. 北京:机械工业出版社,2011:36—38

3 彭江得. 光电子技术基础. 北京:清华大学出版社,1988:253—255

4 夏江涛,花　城. 基于 PCI-9846H 的光电式双通道液体浊度测量系统. 仪表技术与传感器,2012;11:108—110

5 康华光. 模拟电子技术基础(第三版). 北京:高等教育出版社,2001

6 栾书平, 钟宜生. 半导体制冷器的模型辨识与温度控制. 测控技术,2010;29(10):43—46

Design of High-precision Launch System of Visibility Meter

ZHAO Jing, XIAO Shao-rong

(School of Physics and Optoelectronic Engineering, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044, P. R. China)

[**Abstract**] Stable light intensity output of high-power LED light source as the goal, a kind of high-precision visibility meter transmitter system is built to achieve the stability of the output of the high-power light source. A bunch of scattered light is the feedback signal of optical power control circuit. Integrated circuits and high-precision devices are used to compose the conditioning and controlling circuit to achieve the dynamic adjustment of the current. The thermostatic control circuit takes parallel connection, monitors and controls the temperature of the light source device and key circuit devices. The experimental results show that the system is stable, relative error of transmitter output intensity is close to 1‰.

[**Key words**] stable light intensity　scattered light　current source　thermostatic control

(上接第 9929 页)

3 邱海燕. 酸化缓蚀剂的合成及机理研究. 成都:西南石油学院,2004

4 李谦定,王京光,于洪江. 一种新型高效油气井酸化缓蚀剂的研制. 天然气工业,2008;28(2):96—98

5 唐　浩,李建波,刘　莉. 酸化用缓蚀剂制备及其性能. 精细石油化工进展,2007;9(3):4—6

6 张天胜. 缓蚀剂. 北京:化学工业出版社,2002:78—80

7 陈大钧,陈　馥. 油气田应用化学. 北京:石油工业出版社,2006:186—187

Synthesis and Application of L. O. A Maleic Acid-acrylic Copolymer Corrosion Inhibitor DZ-1

CHEN Da-jun, DU Zi-cheng, REN Chun-yu, DENG Ying-jiang

(College of Chemical Engineering and Chemistry, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, P. R. China)

[**Abstract**] A maleic acid-acrylic copolymer inhibitor DZ-1 was synthesized with maleic anhydride, acrylic acid and sodium phosphite phosphorus, and using the orthogonal experiment method to study the optimum condition for synthesis of the corrosion inhibitor. Infrared spectrum analysis shows that the synthetic product is in conformity with experimental design. Synthesis of corrosion inhibitor has good corrosion effects in the retarded acid, and when 0.5% KI and 0.2% of non-ionic surfactants are added in DZ-1, the corrosion rate can reach 99.95% in retarded acid under 90 ℃.

[**Key words**] acidification　retarded acid　corrosion inhibitor　corrosion rate