

文章编号:1674-2869(2014)012-0016-06

丙烯酸系高吸水性树脂的合成及其阻垢性能

黎俊波,张 翩,张碧玉,吴杰辉,余响林*

武汉工程大学化工与制药学院,湖北 武汉 430074

摘要:针对油田领域中钙离子、钡离子垢的问题,以丙烯酸、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸和丙烯酰胺为原料,N,N'-亚甲基双丙烯酰胺为交联剂,过硫酸钾为引发剂,采用水溶液聚合法制备了一种新型聚合物树脂油田阻垢剂.用红外光谱、扫描电镜对合成的聚合物进行结构表征,探讨了不同阻垢剂用量、金属离子溶液浓度和金属离子溶液 pH 对丙烯酸系聚合物树脂的阻垢性能的影响.结果表明:丙烯酸系聚合物阻垢剂对钙、钡和镁离子具有较好的阻垢性能,吸附量分别为 282 mg/g、330 mg/g 和 340 mg/g,脱除率分别为 90%、85%和 80%,溶液吸附时最佳用量分别为 0.2 g、0.3 g 和 0.3 g,最佳浓度分别为 0.5 g/L、0.4 g/L 和 0.4 g/L,最佳 pH 分别为 6、6 和 8.

关键词:高吸水性树脂;丙烯酸;阻垢剂

中图分类号:O632.51

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2014.012.004

0 引言

在国民经济中,石油是一种战略性资源,占有十分重要的地位.在油田生产过程中,由于压力、温度等条件的变化以及水的热力学不稳定性和化学不相溶性,造成了地层、井筒和管道的结垢,导致油气产量下降、降低传热设备效率、缩短油井的使用寿命,甚至还会导致油气井停产和报废,造成严重的经济损失,因此,关于油田阻垢的研究越来越重要,通过向油层中加入阻垢性能良好的阻垢剂是油田阻垢最为方便和经济的方法,油田阻垢剂已逐渐成为研究的焦点^[1-3].

常用的油田阻垢剂有聚磷酸盐、有机磷酸、有机磷酸酯和聚羧酸^[4].有机多元磷酸及其盐,因其拥有化学性能稳定、明显的溶限效应和协同效应等特点而得到广泛使用,但磷酸盐类阻垢剂在起到阻垢缓蚀作用时不仅容易产生磷酸钙沉积^[5-7],还易引起水源的富营养化造成水资源的污染^[8-10],因此开发低磷或无磷阻垢剂已成为研究的主要方向^[11].共聚物阻垢剂是继有机磷酸后开发的一类新型阻垢剂,它对 Ba²⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Fe³⁺等具有较强的螯合能力,通过分散作用和晶格畸变效应来实现阻垢,是一种性能良好的阻垢分散剂.丙烯酸共聚物兼具高分子和表面活性剂两者的特点,无毒

且易于合成和改性,被用于石油领域驱油剂、阻垢剂与水煤浆的分散剂.

本研究以丙烯酸(AA)、丙烯酰胺(AM)和 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)为原料,过硫酸钾(KPS)为引发剂和 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)为交联剂的条件下,用水溶液聚合法合成丙烯酸系聚合物树脂^[12],系统研究其对油田废水金属离子的吸附性能,该阻垢剂的阻垢原理主要是在形成金属盐垢之前,通过对金属离子的吸附来阻止金属盐垢的形成,相对市场上其它阻垢剂而言,具有提前防垢、吸收油田污水的优势,有较好的经济效益和环境效益.

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

丙烯酰胺(AM)、N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)、过硫酸钾(KPS)、无水氯化钙,分析纯,国药集团;丙烯酸(AA),分析纯,常州新硕泉化工有限公司;2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS)、氯化锶(六水),分析纯,上海晶纯试剂有限公司;无水乙醇,氢氧化钠,分析纯,天津博迪化工有限公司;盐酸,分析纯,开封东大化工有限公司;沸石分子筛,分析纯,上海宇洲干燥剂有限公司;对苯二酚,分析纯,郑州天邦化工有限公司;硝酸钡,分析纯,

收稿日期:2014-11-26

基金项目:国家自然科学基金(51203127,20901063);绿色化工过程教育部重点实验室科研基金(GCP201003);

武汉工程大学科学研究基金(10092012.10092021);湖北省自然科学基金(2011CDB221);湖北省教育厅优秀中青年项目(Q20121509)

作者简介:黎俊波(1979-),男,湖北监利人,副教授,博士.研究方向:有机功能材料.*通信联系人

天津海晶精细化工厂。

集热式恒温加热磁力搅拌器,DF-101S,武汉科尔仪器设备有限公司;增力电动搅拌仪,DC-1,上海瑞兹仪器设备有限公司;真空干燥箱,DZF-6021,上海瑞兹仪器设备有限公司;电子天平,CP64C,苏州赛恩斯仪器有限公司;电子天平,HZT-A+300,福州华志科学仪器有限公司;超声波加湿器,S30U-L,广东美的电器制造有限公司;超纯水机,RU-N,上海同田生物技术有限公司;原子吸收分光光度计,SOLAAR.M6,美国热电公司;傅里叶变换红外光谱仪,Impact420,美国尼高力公司;扫描电子显微镜,S30U-L,德国LEO公司。

1.2 实验方法

在装有机械搅拌器的 250 mL 三口烧瓶中,加入 25 mL 中和度为 0.7 (被氢氧化钠溶液中和)的 AA 和 30 mL 蒸馏水,在冰水浴条件下搅拌并通氮气半小时,再加入 4.98 g AM 和 10% AMPS (单体 AA、AM 总质量分数计,下同)的水溶液,继续通氮气,再加入一定量的 2% KPS 和 0.5% MBA 的水溶液,逐步升温至 70 °C 反应 2 h。最终,液体浓度变大,产生爬杆现象,继续反应半个小时再停止反应。冷却,将凝胶状产品取出,无水乙醇洗涤,80 °C 下真空干燥,磨碎得到最终产品。

1.3 阻垢性能评价

丙烯酸系聚合物阻垢剂主要利用两种主要的方法评价阻垢性能:吸附容量和脱除率^[13]。

1.3.1 吸附容量 把计量的吸附剂和标定浓度的溶液均匀混合,静置 24 h,达到吸附平衡,后测定吸附前后溶液浓度,能由溶液浓度改变量算出吸附容量,运用下式计算:

$$A = \frac{(C_0 - C)V}{m} \quad (1-1)$$

式中:A——吸附容量,g/g;

V——溶液的体积,L;

C_0 ——溶液的初始浓度,g/L;

C——吸附后溶液浓度,g/L;

m——吸附剂质量,g。

1.3.2 脱除率 运用原子吸收分光光度法能测定重金属离子被吸附前后的溶液里的浓度,用脱除率表示吸附一定时间后金属离子的吸附百分率。用下式计算:

$$Q = \frac{C_0 - C}{C_0} \quad (1-2)$$

式中:Q——脱除率,%;

C_0 ——溶液的初始浓度,g/L;

C——吸附后溶液质量浓度,g/L。

2 结果与讨论

2.1 样品的表征

2.1.1 红外光谱 如图 1 所示是 PAA-AM-AMPS 高吸水树脂共聚物的红外光谱图,可知共聚单体中的各官能团均出现在图中:与-OH 和-NH₂ 相连的羰基分别出现 1 627.48 cm⁻¹ 和 1 407.63 cm⁻¹ 处,而羧基上的-OH 的伸缩振动出现在 3 448.27 cm⁻¹ 处。-S=O 键的对称和不对称振动显示在 1 055.74 cm⁻¹ 和 1 162.84 cm⁻¹ 处,这说明实验成功的合成了 PAA-AM-AMPS 共聚物。

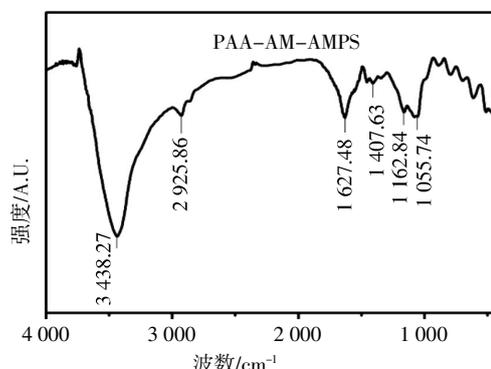
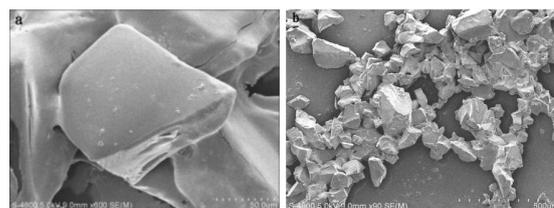


图 1 PAA-AM-AMPS 红外光谱图

Fig. 1 The IR spectra of PAA-AM-AMPS

2.1.2 扫描电镜 从图 2 可知,树脂经真空干燥粉碎后,颗粒粒径集中在 50~200 μm,并且颗粒表面比较均匀。



(a)放大前;

(b)放大后

图 2 树脂粉末的扫描电镜图

Fig. 2 The SEM photos of resin powder

2.2 阻垢性能研究

2.2.1 树脂用量对阻垢性能的影响 由图 3 至图 5 可知,树脂对 Ca²⁺、Mg²⁺ 和 Ba²⁺ 的吸附量都随加入溶液中树脂的用量的增加而减少,而脱除率随加入溶液中树脂的用量的增加而增加并逐渐趋近于一个稳定值,对 Ca²⁺ 的吸附率趋近于 78.3%,对 Mg²⁺ 的吸附率趋近于 98.7%,对 Ba²⁺ 的吸附率趋近于 89.6%。为了使树脂对金属离子的吸附量和脱除率都较理想,因此,对于 Ca²⁺、Mg²⁺ 和 Ba²⁺ 溶液,最佳的树脂用量分别为 0.2、0.3 g 和 0.3 g。由 Langmuir 等温吸附可知,在其吸附的过程中,吸附

剂各表面处均一,使得吸附的能力一样,金属离子被随机的吸附分散到树脂表面,但在吸附的过程中,会有树脂团聚现象的发生.金属离子相对于树脂的活性基增加而影响有效的活性点,降低了树脂的吸附量,可随着加入溶液中树脂的量的增加,金属离子相对于树脂的绝对活性基增加,因而脱除率随着树脂的量的增加而增大.

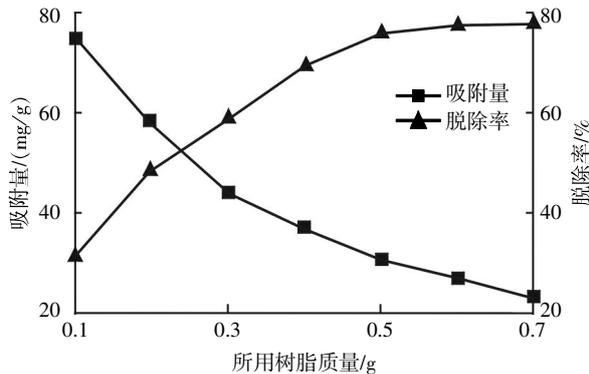


图 3 树脂用量对树脂吸附 Ca^{2+} 性能的影响 (溶液浓度为 0.1 g/L)

Fig. 3 Effect of the resin amount on absorption properties of Ca^{2+} (The concentration of solution is 0.1 g/L)

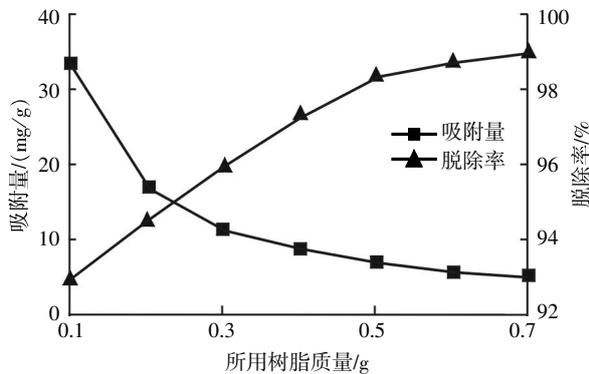


图 4 树脂加入量对吸附 Mg^{2+} 性能的影响 (溶液浓度为 0.1 g/L)

Fig. 4 Effect of the dosage of superabsorbent polymer on absorption properties of Mg^{2+} (The concentration of solution is 0.1 g/L)

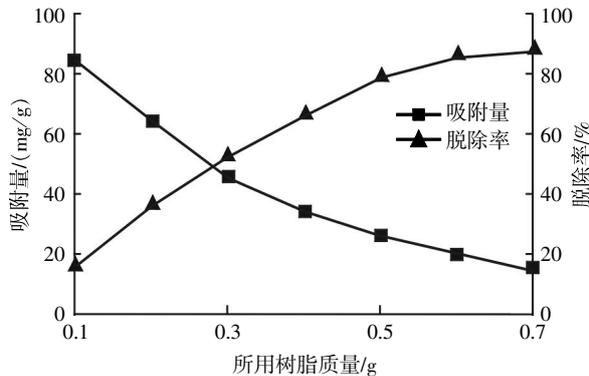


图 5 树脂用量对树脂吸附 Ba^{2+} 性能的影响 (溶液浓度为 0.1 g/L)

Fig. 5 Effect of the resin amount on absorption properties of Ba^{2+} (The concentration of solution is 0.1 g/L)

2.2.2 金属离子溶液浓度对阻垢剂性能的影响
由图 6 可知,树脂对 Ca^{2+} 的吸附量随着溶液浓度的增大而增加并趋于 282 mg/g,脱除率随着溶液浓度的增加先增大后减小,最佳质量浓度为 0.5 g/L;由图 7 可知,树脂对 Mg^{2+} 的吸附量随着溶液质量浓度的增大而增加并趋于 330 mg/g,脱除率随着溶液质量浓度的增加先增大后减小,最佳浓度为 0.4 g/L;由图 8 可知,树脂对 Ba^{2+} 的吸附量随着溶液浓度的增大而增加并趋于 340 mg/g,脱除率随着溶液浓度的增加先增大后减小,最佳质量浓度为 0.4 g/L.根据 Langmuir 吸附等温线模型,随着溶液浓度的增大,溶液中金属离子的量增加,当树脂的用量一定时,树脂表面的吸附活性点是一定的,在溶液浓度较小时,金属离子与活性基团结合容易并有多余的活性点,因此吸附量和脱除率随着溶液浓度的增加而增大.但是当溶液浓度增加到一定值时,没有足够的活性基团与金属离子结合,吸附量会趋于平衡而脱除率减小.

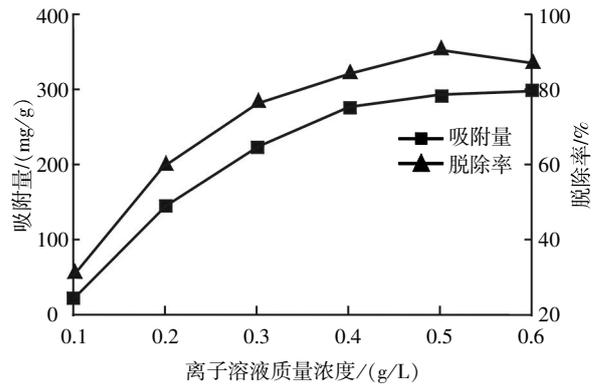


图 6 Ca^{2+} 离子溶液浓度对树脂吸附 Ca^{2+} 性能的影响 (树脂用量为 0.2 g)

Fig. 6 Effect of Ca^{2+} ion concentration amount on absorption properties of Ca^{2+} (The amount of resin is 0.2 g)

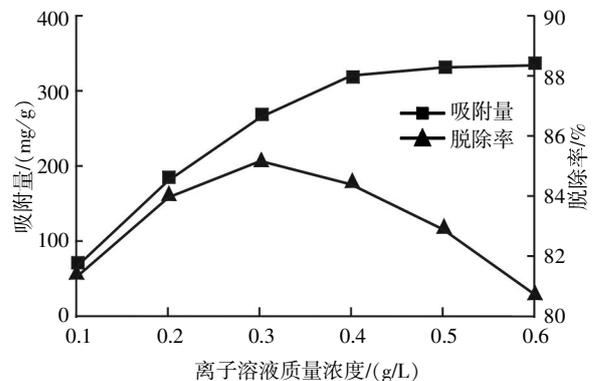


图 7 Mg^{2+} 离子溶液浓度对树脂吸附 Mg^{2+} 性能的影响 (树脂用量为 0.2 g)

Fig. 7 Effect of Mg^{2+} ion concentration amount on absorption properties of Mg^{2+} (The amount of resin is 0.2 g)

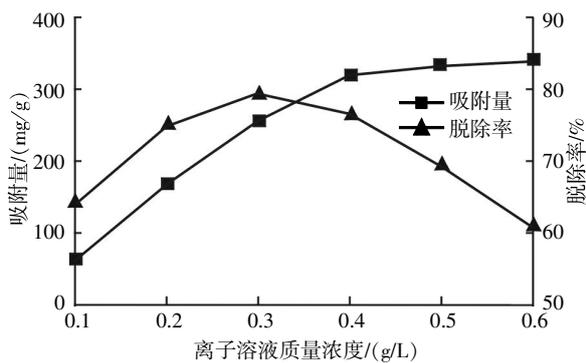


图 8 Ba²⁺离子溶液质量浓度对树脂吸附 Ba²⁺性能的影响 (树脂用量为 0.2 g)

Fig. 8 Effect of Ba²⁺ ion concentration amount on absorption properties of Ba²⁺ (The amount of resin is 0.2 g)

2.2.3 金属离子溶液 pH 对阻垢剂性能的影响
由图 9 可知,树脂对 Ca²⁺的吸附量和脱除率都随着溶液 pH 的增大先增加后减小,最佳 pH 为 6;由图 10 可知,树脂对 Mg²⁺的吸附量和脱除率都随着溶液 pH 的增大先增加后减小,最佳 pH 为 6;由图 11 可知,树脂对 Ba²⁺的吸附量和脱除率都随着溶液 pH 的增大先增加后趋近于平衡值,吸附量趋于 75 mg/g,脱除率趋于 62%。由于该阻垢剂是一种三维网络结构的高吸水树脂,可在水中高度溶胀。在其和金属离子水溶液接触后,便在水溶液里迅速膨胀,从而有了水-凝胶界面的浓度梯度,使得金属离子向凝胶里面扩散。当 pH 值较小,羧基在吸附剂里主要以 -COOH 存在,这时分子间同分子内的强烈氢键作用,降低了树脂溶胀度。在 pH 值较高时, -COOH 离解成为 -COO⁻, 负离子相互间的排斥作用使得溶液里的吸附剂高度溶胀,通过离子键,羧酸根离子对金属离子进行吸附,故吸附量和脱除率会增大。但是当 pH 增大到一定值时,对于 Ca²⁺和 Mg²⁺会形成氢氧化物的沉淀,而 Ba²⁺不会出现这种情况,因此对于 Ca²⁺和 Mg²⁺溶液的吸附量和脱除率会降低而对 Ba²⁺溶液会最终达到平衡值。

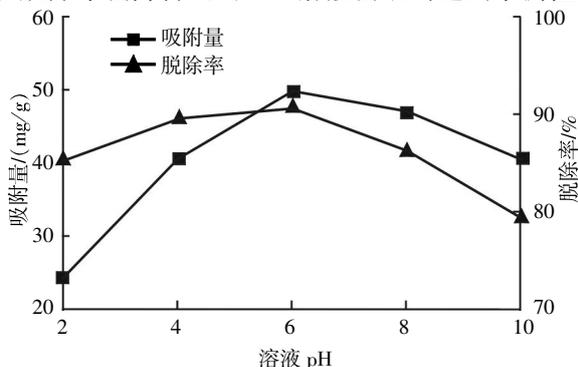


图 9 Ca²⁺离子溶液 pH 对树脂吸附 Ca²⁺性能的影响 (溶液质量浓度为 0.1 g/L,树脂用量为 0.2 g)

Fig. 9 Effect of pH of calcium ion solution on absorption properties of Ca²⁺(The concentration of solution is 0.1 g/L, the amount of resin is 0.2 g)

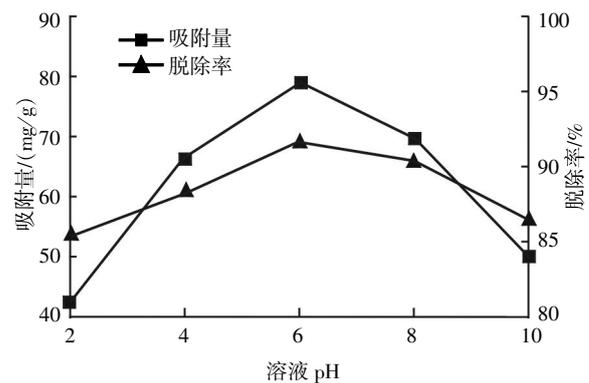


图 10 Mg²⁺离子溶液 pH 对树脂吸附 Mg²⁺性能的影响 (溶液质量浓度为 0.1 g/L,树脂用量为 0.2 g)

Fig. 10 Effect of pH of Magnesium ion solution on absorption properties of Mg²⁺ (The concentration of solution is 0.1 g/L, the amount of resin is 0.2 g)

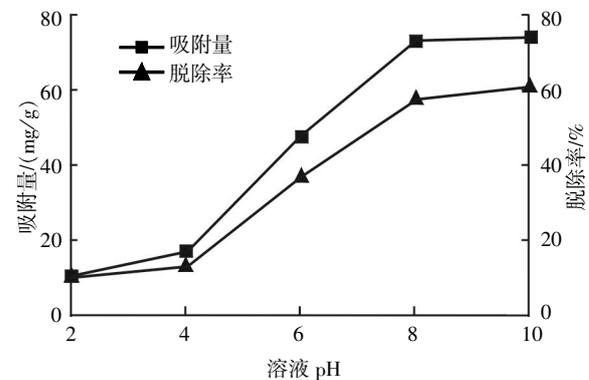


图 11 Ba²⁺离子溶液 pH 对树脂吸附 Ba²⁺性能的影响 (溶液质量浓度为 0.1 g/L,树脂用量为 0.2 g)

Fig.11 Effect of pH of Barium ion solution on absorption properties of Ba²⁺ (The concentration of solution is 0.1 g/L, the amount of resin is 0.2 g)

3 结 语

为了解决油田中 Ca²⁺、Mg²⁺和 Ba²⁺等金属离子结垢的问题,本实验利用水溶液聚合法合成丙烯酸系高吸水树脂,探讨聚合物的阻垢性能,同时研究了阻垢剂在实际应用过程中阻垢性能的影响因素,得到以下几点结论。

a. 通过分别在不同浓度的 Ca²⁺、Mg²⁺和 Ba²⁺的结垢体系中用量及其阻垢效果的评价测试,证实了丙烯酸系吸水树脂对 Ca²⁺、Mg²⁺和 Ba²⁺有良好的吸附效果,丙烯酸系聚合物阻垢剂对 Ca²⁺、Ba²⁺、Mg²⁺的吸附量分别可以达到 282、330 mg/g 和 340 mg/g,而脱除率分别可以达到 90%、85%和 80%。可以在原油开采过程中得到良好的应用,具有较好的经济效益。

b. 在应用过程中,对 Ca²⁺、Mg²⁺和 Ba²⁺溶液吸附时,最佳用量分别为 0.2、0.3 g 和 0.3 g;最佳质

量浓度分别为 0.5、0.4 g/L 和 0.4 g/L; 最佳 pH 分别为 6、6 和 8.

致 谢

感谢国家自然科学基金委、湖北省教育厅、绿色化工过程教育部重点实验室的资助.

参考文献:

- [1] 武平仓, 罗春勋, 任键, 等. 地层条件下硫酸盐结垢趋势实验研究 [J]. 油田化学, 1994, 11 (3): 205-208.
WU Ping-cang, LUO Chun-xun, RE Jian, et al. Experimental studies on tendency of barium, strontium and calcium sulfates to precipitate in water-flooded reservoir [J]. Oilfield Chemistry, 1994, 11 (3): 205-208. (in Chinese)
- [2] FORD W G F, GADEKIN L L, CALLAHAN T J, Jackson D. Solvent removes downhole NORM-contaminated BaSO₄ scale [J]. Oil and Gas Journal, 1996, 94(17): 65-68.
- [3] 余响林, 吴杰辉, 黎焯, 等. 可降解烧高吸水树脂的研究进展[J]. 材料导报, 2013, 27(15): 88-91.
YU Xiang-lin, WU Jie-hui, LI Ye, et al. Progress on degradable superabsorbent polymer [J]. Materials Review, 2013, 27(15): 88-91. (in Chinese)
- [4] WU Jih-uai, LIN Jian-ming, ZHOU Meng. Synthesis and properties of starch-graft-polyacrylamide/clay superabsorbent composite [J]. Macromol. Rapid Commun, 2000, 21, 1032-1034.
- [5] YU S H, COLFCN H, ANTONIETTI M. Polymer-controlled morphosynthesis and mineralization of metal carbonate superstructures [J]. J Phys Chem B, 2003, 107: 7396.
- [6] Marina P, Emilia O, Amedeo L, Dino M. Gypsum Scale Control by Nitrotrimethylenephosphonic Acid [J]. Ind Eng Chem Res, 2009, 48: 10877.
- [7] DANIEL B, SAMUEL I S. Adsorption of ionizable polymers on ionic surfaces: poly (acrylic acid) [J]. Macromolecules, 1983, 16: 1143.
- [8] KOELMANS A A, VANDER H A, KNIJFF L M. Integrated modelling of eutrophication and organic contaminant fate & effects in aquatic Ecosystems [J]. Water Research, 2001, 35: 3517
- [9] ANTONIA K, AGGELIKI S, Konstantinos D D. Being "green" in chemical water treatment technologies: issues, challenges and developments [J]. Desalination, 2008, 223: 487.
- [10] CHOI D, YOU S, KIM J. Development of an environmentally safe corrosion, scale, and microorganism inhibitor for open recirculating cooling systems [J]. Mater Sci Eng, Part A, 2002, 335: 228.
- [11] 熊蓉春, 周庆, 魏刚. 绿色阻垢剂聚环氧琥珀酸的缓蚀协同效应 [J]. 化工学报, 2003, 54 (9): 1323-1325.
XIONG Rong-chun, ZHOU Qing, WEI Gang. Corrosion inhibition and synergistic effect of green scale inhibitor polyepoxysuccinic acid [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2003, 54(9): 1323-1325. (in Chinese)
- [12] 余响林, 胡正杰, 程冬炳, 等. 高吸水树脂对重金属盐溶液的吸液及吸附性能 [J]. 湖北大学学报, 2011, 33(4): 529.
YU Xiang-lin, HU Zheng-jie, CHENG Dong-bing, et al. The absorbency and adsorption of the superabsorbent resin in salt solutions of heavy metal ions [J]. Journal of Hubei University: Natural Science, 2011, 33(4): 529. (in Chinese)
- [13] 马凤国. 羧甲基纤维素接枝共聚物的制备及对铜离子的吸附性能 [J]. 高分子材料科学与工程, 2008, 24(6): 46-49.
MA Feng-guo. The preparation of anionic super absorbent resin and its absorbing ability to Copper Ion [J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2008, 24(6): 46-49. (in Chinese)

Synthesis and scale inhibition performance of superabsorbent polymers of acrylic acid series

LI Jun-bo, ZHANG Pian, ZHANG Bi-yu, WU Jie-hui, YU Xiang-lin

School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China

Abstract: Aimed at calcium and barium scaling in oil field, a new type of copolymer with effective scale inhibition performance was synthesized by aqueous solution polymerization using acrylic (AA), acrylamid(AM) and 1-Acrylanmido-2-methylpropanesulfonic acid as raw materials, N,N'-methylenebisacrylamide as cross linking agent and potassium persulfate as initiator, respectively. The copolymer was characterized by the fourier transform infrared spectrometer and the scanning electron microscopy. The influences of ratio of scale inhibitor, concentrations of metal ions and pH values of metal ion solutions on the scale inhibition performance of the acrylic polymer resin were investigated. The results show that the acrylic polymer resin can obviously reduce the scale depositions of calcium, barium and magnesium ions with the absorption of 282 mg/g, 330 mg/g and 340 mg/g, the removal rates of 90%, 85% and 80%, the optimum dosage of 0.2 g, 0.3 g and 0.3 g, the optimum concentrations of 0.5 g/L, 0.4 g/L and 0.4 g/L, and the optimum pH values of 6, 6 and 8.

Keywords: super absorbent; acrylic acid; scale inhibitor

本文编辑:张 瑞