



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103820098 B

(45) 授权公告日 2016.01.20

(21) 申请号 201410062836.4

(22) 申请日 2014.02.24

(73) 专利权人 中国石油大学(华东)

地址 266580 山东省青岛市经济技术开发区
长江西路 66 号

(72) 发明人 王彦玲 徐超 王增宝 金家锋

(74) 专利代理机构 济南金迪知识产权代理有限
公司 37219

代理人 杨磊

(51) Int. Cl.

C09K 8/74(2006.01)

(56) 对比文件

CN 102952536 A, 2013.03.06,

CN 103301780 A, 2013.09.18,

CN 103086909 A, 2013.05.08,

US 2003119680 A1, 2003.06.26,

审查员 朱颖

权利要求书1页 说明书8页 附图1页

(54) 发明名称

一种无伤害自转向酸及其制备方法与应用

(57) 摘要

本发明涉及一种无伤害自转向酸及其制备方法与应用。该自转向酸组分为：羟基磺酸盐型两性表面活性剂 3-10%，多元羧酸螯合剂 1-5%，酸 10-28%，其余为水；其制备方法为按比例将酸与水混合均匀，加入羟基磺酸盐型两性表面活性剂、多元羧酸螯合剂，混合均匀即得。本发明无伤害自转向酸用于碳酸盐岩油藏、砂岩油藏的酸化酸压增产。该自转向酸不易生成不溶性的钙镁盐，对地层无伤害；产物流动性好，施工方便。

1. 一种无伤害自转向酸,其特征在于由以下质量百分比的组分组成:

羟基磺酸盐型两性表面活性剂 3-10%,

多元羧酸螯合剂 1-5%,

酸 10-28%,以纯酸计;

其余为水;

所述的羟基磺酸盐型两性表面活性剂为 2-羟基-3-(N,N-二甲基-N-油酸酰胺丙基)丙磺酸钠、2-羟基-3-(N,N-二甲基-N-硬脂酸酰胺丙基)丙磺酸钠或 2-羟基-3-(N,N-二甲基-N-芥子酸酰胺丙基)丙磺酸钠;

所述的多元羧酸型螯合剂为乙二胺四乙酸二钠(EDTA)、乙二醇二乙醚二胺四乙酸二钠(EGTA)或氨基三乙酸(NTA);

所述的酸是盐酸或盐酸与氟氢酸的组合。

2. 如权利要求 1 所述的无伤害自转向酸,其特征在于所述盐酸为质量浓度为 10-37% 的盐酸。

3. 如权利要求 1 所述的无伤害自转向酸,其特征在于,所述盐酸与氟氢酸的组合是,以纯酸计,盐酸与氟氢酸(9-15):(2-4)质量比。

4. 如权利要求 1 所述的无伤害自转向酸,其特征在于,所述盐酸与氟氢酸的组合是,以纯酸计,盐酸与氟氢酸 4:1 质量比。

5. 如权利要求 1 所述的无伤害自转向酸,其特征在于所述的羟基磺酸盐型两性表面活性剂是按以下方法制得:

在反应釜中,定量加入脂肪酸;再加入 N,N-二甲基丙二胺,所述脂肪酸与 N,N-二甲基丙二胺的摩尔比 1:1~1.1,边加边搅拌,保持温度 80-90℃;加完后升温至 150-180℃,并在 150-180℃温度下回流反应 5-7 小时,反应过程中保持真空度 0.2-1MPa;

将反应釜中的温度降至 40-60℃,加入乙醇,加量为反应物总重量的 15-40%,搅拌均匀后,加入 2-羟基-3-氯丙磺酸钠,所述脂肪酸与 2-羟基-3-氯丙磺酸钠的摩尔比 1:1.1~1.2,搅拌均匀,用浓度 20%wt 的 NaOH 水溶液调节 pH 值 =7-8;再升温至 80℃±5℃,回流反应 4-6 小时,得羟基磺酸盐型两性表面活性剂;

所述的脂肪酸为油酸、硬脂酸或芥子酸。

6. 如权利要求 1 或 5 所述的无伤害自转向酸,其特征在于由以下质量百分比的组分组成:

羟基磺酸盐型两性表面活性剂 5~6%;

多元羧酸型螯合剂 3~3.5%;

以纯酸计,盐酸 20%,或盐酸 12%与氢氟酸 3%的组合;

其余为水。

7. 如权利要求 1-6 任一项所述的无伤害自转向酸的制备方法,按比例,将酸与水混合均匀,再加入羟基磺酸盐型两性表面活性剂、多元羧酸螯合剂,混合后,搅拌均匀,即得。

8. 如权利要求 1-6 任一项所述的无伤害自转向酸的应用,用于碳酸盐岩油藏、砂岩油藏的酸化酸压增产。

一种无伤害自转向酸及其制备方法与应用

技术领域

[0001] 本发明涉及用于酸化酸压的一种无伤害自转向酸的制备方法及其应用,属于储层酸化酸压增产改造表面活性剂自转向酸技术领域。

背景技术

[0002] 在对储层进行基质酸化改造时,由于高渗透层阻力小,在相同的压力系统下,酸液是首先进入高渗透层,只有少量进入渗透性中等的储层,而对于低渗和污染严重的层段储层,酸液则很难进入。而酸液基质酸化酸压的目的是要求酸液能够对储层进行全面的改造,特别是对低渗和污染严重的层段储层的改造。因此,要实现基质酸化对所有非均质储层的高效改造,在基质酸化中需要引进酸液在非均质性储层间的有效转向,从而实现酸液对所有层段的改造。

[0003] 为了提高储层的酸化酸压的效果,一般采用各类化学转向剂。其中采用表面活性剂材料在酸性环境下实现交联,随着酸液与岩石有效成分的反应,pH升高在3-5左右时,出现峰值粘度,随着pH的进一步升高,粘度逐渐降低,残酸粘度可以降到10mPa·s以内。由于酸液体系没有固相聚合物,因此降低了对储层的伤害,能够起到很好的转向和降低滤失作用。主要用于碳酸盐岩油藏的深部酸化,实现酸液在高渗层的自转向功能。粘弹性表面活性剂的自转向机理是:碳酸盐岩油藏主要是由方解石(主要成分为 CaCO_3)、白云石(主要成分为 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$)、菱镁矿(主要成分为 MgCO_3)等矿物成分构成,其中方解石含量高于50%的称为石灰岩,白云石含量高于50%的成为白云岩。碳酸盐岩地层酸化使用盐酸,其具有溶蚀能力强,价格低的特点。进入地层后酸液中的盐酸与碳酸盐岩矿物质反应,除了生成二氧化碳和水之外,与方解石反应还生成 CaCl_2 ,与菱镁矿反应生成 MgCl_2 ,与白云石反应生成 CaCl_2 和 MgCl_2 ,随着酸-岩反应的进行,酸液体系中生成大量二价金属阳离子(Ca^{2+} 、 Mg^{2+}),在pH值和二价金属阳离子的共同作用下,酸液体系中的活性剂单体卷曲、缠绕,由球状胶束转变成蠕虫状胶束,胶束间互相交织构成三维空间网状结构,酸液表观粘度迅速增加,实现变粘过程,达到降滤失和转向的作用。

[0004] 目前,研究较多的粘弹性表面活性剂是酰胺丙基甜菜碱。如郑云川等人,“两性表面活性剂酸液体系在基质酸化及酸压中的应用”,《天然气工业》2005年,第25卷第12期第71-73页,将基于粘弹性表面活性剂芥子酰胺丙基甜菜碱的变粘分流酸应用于基质酸化和酸压。2009年,马代鑫等人在《特种油气藏》第3卷第11期第90-91页上发表了“变粘分流酸主剂油酸酰胺丙基甜菜碱的合成”的文章,提出了一种表观粘度随pH值升高而增大的新型两性表面活性剂—油酸酰胺丙基甜菜碱,利用油酸酰胺丙基甜菜碱配制的变粘分流酸在pH值为0.63~1.0时,具有最大的表观粘度,且活性剂浓度越大,体系粘度越高,在储层中能够实现分流转向的作用。上述表面活性剂的分子结构上带有羧酸根,因此会与酸-岩反应生成的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 离子反应,生成相应的羧酸盐,而且此类表面活性剂一般是芥子酸或者油酸为原料制备的,带有较长的碳链(C18以上),自身的分子量较大,生成的羧酸钙、羧酸镁容易在地层中沉淀下来,从而伤害地层,减弱了酸化酸压的效果。

发明内容

[0005] 针对现有的粘弹性表面活性剂自转向酸在地层中生成羧酸盐沉淀而伤害地层的问题,本发明提供一种无伤害自转向酸及其制备方法与应用,该自转向酸中的表面活性剂不会在地层酸化时生成沉淀。

[0006] 本发明的技术方案如下:

[0007] 一种无伤害自转向酸,由以下质量百分比的组分组成:

[0008] 羟基磺酸盐型两性表面活性剂 3-10%,

[0009] 多元羧酸螯合剂 1-5%,

[0010] 酸 10-28%,以纯酸计;

[0011] 其余为水;

[0012] 所述的羟基磺酸盐型两性表面活性剂为 2-羟基-3-(N,N-二甲基-N-油酸酰胺丙基)丙磺酸钠、2-羟基-3-(N,N-二甲基-N-硬脂酸酰胺丙基)丙磺酸钠或 2-羟基-3-(N,N-二甲基-N-芥子酸酰胺丙基)丙磺酸钠;

[0013] 所述的多元羧酸型螯合剂为乙二胺四乙酸二钠(EDTA)、乙二醇二乙醚二胺四乙酸二钠(EGTA)或氨基三乙酸(NTA);

[0014] 所述的酸是盐酸或盐酸与氟氢酸的组合。

[0015] 根据本发明优选的,所述盐酸为质量浓度为 10-37% 的盐酸。

[0016] 根据本发明优选的,盐酸与氟氢酸的组合是,以纯酸计,盐酸与氟氢酸(9-15):(2-4)质量比;进一步优选以纯酸计,盐酸与氟氢酸 4:1 质量比;

[0017] 根据本发明优选的,所述酸是盐酸,以纯酸计用量为 15-20%。

[0018] 根据本发明优选的,所述酸是盐酸和氟氢酸,以纯酸计用量为:盐酸 10-12%,氟氢酸 2-3%。

[0019] 本发明优选的特定的羟基磺酸盐型表面活性剂 2-羟基-3-(N,N-二甲基-N-油酸酰胺丙基)丙磺酸钠、2-羟基-3-(N,N-二甲基-N-硬脂酸酰胺丙基)丙磺酸钠或 2-羟基-3-(N,N-二甲基-N-芥子酸酰胺丙基)丙磺酸钠,可市场购买或按现有公知的方法制备。

[0020] 根据本发明优选的,所述的羟基磺酸盐型两性表面活性剂,是按以下方法制得:

[0021] (1) 在反应釜中,定量加入脂肪酸;再加入 N,N-二甲基丙二胺,所述脂肪酸与 N,N-二甲基丙二胺的摩尔比 1:1 ~ 1.1,边加边搅拌,保持温度 80-90℃;加完后升温至 150-180℃,并在 150-180℃ 温度下回流反应 5-7 小时,反应过程中保持真空度 0.2-1MPa;

[0022] (2) 将反应釜中的温度降至 40-60℃,加入乙醇,加量为反应物总重量的 15-40%,搅拌均匀后,加入 2-羟基-3-氯丙磺酸钠,所述脂肪酸与 2-羟基-3-氯丙磺酸钠的摩尔比 1:1.1 ~ 1.2,搅拌均匀,用浓度 20%wt 的 NaOH 水溶液调节 pH 值 =7-8;再升温至 80℃ ± 5℃,回流反应 4-6 小时,得羟基磺酸盐型两性表面活性剂。

[0023] 上述步骤(1)所述的脂肪酸优选油酸、硬脂酸或芥子酸。分别得到产物:2-羟基-3-(N,N-二甲基-N-油酸酰胺丙基)丙磺酸钠、2-羟基-3-(N,N-二甲基-N-硬脂酸酰胺丙基)丙磺酸钠或 2-羟基-3-(N,N-二甲基-N-芥子酸酰胺丙基)丙磺酸钠。

[0024] 上述步骤(1)所述的脂肪酸,使用固体原料时需要将其加热至完全熔化。

[0025] 上述步骤(1)所述的反应过程中,定时取样,用盐酸标准溶液测定混合物的胺值,当反应物的胺值不再改变时可停止反应。

[0026] 上述方法制备的羟基磺酸盐型两性表面活性剂,常温下黏度不高于 100mPaS,流动性好。

[0027] 根据本发明,进一步优选的,一种无伤害自转向酸,由以下质量百分比的组分组成:

[0028] 羟基磺酸盐型两性表面活性剂 5 ~ 6%;

[0029] 多元羧酸型螯合剂 3 ~ 3.5%;

[0030] 以纯酸计,盐酸 20%,或盐酸 12% 与氢氟酸 3% 的组合;

[0031] 其余为水。

[0032] 根据本发明,进一步优选的,一种无伤害自转向酸,由以下质量百分比的组分组成:

[0033] 2-羟基-3-(N,N-二甲基-N-油酸酰胺丙基)丙磺酸钠 5%,EGTA3%,以纯酸计盐酸 20%,其余为水。

[0034] 根据本发明,进一步优选的,一种无伤害自转向酸,由以下质量百分比的组分组成:

[0035] 2-羟基-3-(N,N-二甲基-N-油酸酰胺丙基)丙磺酸钠 5%,NTA3%,以纯酸计盐酸 20%,其余为水。

[0036] 根据本发明,进一步优选的,一种无伤害自转向酸,由以下质量百分比的组分组成:

[0037] 2-羟基-3-(N,N-二甲基-N-芥子酸酰胺丙基)丙磺酸钠 5%,EDTA3%,以纯酸计盐酸 20%,其余为水。

[0038] 根据本发明,进一步优选的,一种无伤害自转向酸,由以下质量百分比的组分组成:

[0039] 2-羟基-3-(N,N-二甲基-N-硬脂酸酰胺丙基)丙磺酸钠 5%,EDTA3%,以纯酸计盐酸 20%,其余为水。

[0040] 根据本发明,进一步优选的,一种无伤害自转向酸,由以下质量百分比的组分组成:

[0041] 2-羟基-3-(N,N-二甲基-N-油酸酰胺丙基)丙磺酸钠 5%,EDTA3%,以纯酸计盐酸 12% 和氢氟酸 3% 的组合,其余为水。

[0042] 根据本发明,进一步优选的,一种无伤害自转向酸,由以下质量百分比的组分组成:

[0043] 2-羟基-3-(N,N-二甲基-N-芥子酸酰胺丙基)丙磺酸钠 5%,EDTA3%,以纯酸计盐酸 12% 和氢氟酸 3% 的组合,其余为水。

[0044] 根据本发明,一种无伤害自转向酸的制备方法,按比例,将酸与水混合均匀,再加入羟基磺酸盐型两性表面活性剂、多元羧酸螯合剂,混合后,搅拌均匀,即得。

[0045] 本发明的无伤害自转向酸的应用,用于油田酸化酸压增产,在应用现场,按比例配制本发明的自转向酸,然后打入井下。

[0046] 优选的,本发明的无伤害自转向酸,用于碳酸盐岩油藏、砂岩油藏的酸化酸压增产

措施。

[0047] 本发明的无伤害自转向酸能避免使用时底层发生钙镁沉淀,主要从两个方面解决了抗盐性的问题,一是选用特定的表面活性剂,其分子结构中带有磺酸基、羟基,是提高抗盐性的关键因素,二是添加了多元羧酸螯合剂,进一步强化了其抗钙镁离子的能力,使得本发明的自转向酸具有良好的抗盐性,在地层高温下不会产生钙镁沉淀,不会因此伤害地层。

[0048] 本发明的无伤害自转向酸与现有技术相比具有以下优良效果:

[0049] 1、本发明采用的表面活性剂为羟基磺酸型两性表面活性剂,不易生成不溶性的钙镁盐。

[0050] 2、本发明的表面活性剂的制备方法所得到的产物流动性好,常温下黏度低于100mPaS,使用方便;表面活性剂分子结构上带有羟基,亲水性好,在水中容易分散,配制时稍加搅拌即可迅速完全溶解。

[0051] 3、本发明的无伤害自转向酸加入了多元羧酸螯合剂(钙镁离子螯合),强化了其抗钙镁离子的能力。

[0052] 4、本发明的无伤害自转向酸在配制过程中,即使是剧烈搅动,也无泡沫,方便施工应用。

附图说明

[0053] 图1是实施例4的无伤害自转向酸与碳酸钙反应后的状态,仍然澄清透明,没有水不溶物。

具体实施方式

[0054] 以下实施例仅用于进一步说明本发明,但不限制本发明。实施例中的浓度及含量%均为质量百分比。

[0055] 【实施例1】2-羟基-3-(N,N-二甲基-N-油酸酰胺丙基)丙磺酸钠的合成

[0056] 在合成釜中,加入460Kg油酸,然后加入183Kg N,N-二甲基丙二胺,边加边搅拌,加完后升温至150℃±5℃,回流反应6hr左右,反应过程中定时取样,用盐酸标准溶液测定混合物的胺值,当反应物的胺值不再改变时,降温至60℃,加入20Kg乙醇,搅拌均匀。加入450Kg2-羟基-3-氯丙磺酸钠,用20wt%的NaOH水溶液调节反应物的pH值在7-8,升温至80℃±5℃,回流反应5hr,得2-羟基-3-(N,N-二甲基-N-油酸酰胺丙基)丙磺酸钠。

[0057] 【实施例2】2-羟基-3-(N,N-二甲基-N-芥子酸酰胺丙基)丙磺酸钠的合成

[0058] 在合成釜中,加入440Kg芥子酸,然后加入183Kg N,N-二甲基丙二胺,边加边搅拌,加完后升温至160℃±5℃,回流反应6hr左右,反应过程中定时取样,用盐酸标准溶液测定混合物的胺值,当反应物的胺值不再改变时,降温至60℃,加入20Kg乙醇,搅拌均匀。加入450Kg2-羟基-3-氯丙磺酸钠,用20%的NaOH水溶液调节反应物的pH值在7-8之间,升温至80℃±5℃,回流反应5hr,得产物2-羟基-3-(N,N-二甲基-N-芥子酸酰胺丙基)丙磺酸钠。

[0059] 【实施例3】2-羟基-3-(N,N-二甲基-N-硬脂酸酰胺丙基)丙磺酸钠的合成

[0060] 在合成釜中,加入460Kg硬脂酸,然后加入183Kg N,N-二甲基丙二胺,边加边搅拌,加完后升温至160℃±5℃,回流反应6hr左右,反应过程中定时取样,用盐酸标准溶液

测定混合物的胺值,当反应物的胺值不再改变时,降温至 60℃,加入 20Kg 乙醇,搅拌均匀。加入 450Kg 2-羟基-3-氯丙磺酸钠,用 20% 的 NaOH 水溶液调节反应物的 pH 值在 7-8 之间,升温至 80℃ ±5℃,回流反应 5hr,得产物 2-羟基-3-(N,N-二甲基-N-硬脂酸酰胺丙基)丙磺酸钠。

[0061] 【实施例 4】无伤害自转向酸

[0062] 按质量份:2-羟基-3-(N,N-二甲基-N-油酸酰胺丙基)丙磺酸钠 5%,EDTA 3%,浓度为 37% 的浓盐酸 55.56% (折合纯酸为 20%),其余为水。所用 2-羟基-3-(N,N-二甲基-N-油酸酰胺丙基)丙磺酸钠按实施例 1 合成。

[0063] 配制好自转向酸液,缓慢加入碳酸钙的同时使用搅拌器搅拌酸液,以保证 H⁺与碳酸钙充分反应,直至加入的碳酸钙不再被溶解。25℃,剪切速率 170s⁻¹,酸液反应前的粘度是 38mPa·S,与碳酸钙反应后粘度是 648mPa·S。

[0064] 抗盐实验:无伤害自转向酸具有良好的抗盐性。(1)无伤害自转向酸与碳酸钙反应后得到的溶液仍然澄清透明,未生成沉淀。(2)将无伤害自转向酸与碳酸钙反应后得到的溶液,分别加入 2000mg/L 氯化钙、氯化镁,搅拌 30min,静置后观察,未生成沉淀。

[0065] 【实施例 5】无伤害自转向酸

[0066] 按质量份:2-羟基-3-(N,N-二甲基-N-芥子酸酰胺丙基)丙磺酸钠(实施例 2 合成) 5%,EDTA 3%,浓度为 37% 的浓盐酸 55.56% (折合纯酸为 20%),其余为水。

[0067] 配制好酸液,缓慢加入碳酸钙的同时使用搅拌器搅拌酸液,以保证 H⁺与碳酸钙充分反应,直至加入的碳酸钙不再被溶解。25℃,剪切速率 170s⁻¹,酸液反应前的粘度是 52mPa·S,与碳酸钙反应后粘度是 827mPa·S,而且反应后溶液仍然澄清透明。

[0068] 抗盐实验:无伤害自转向酸具有良好的抗盐性。(1)无伤害自转向酸与碳酸钙反应后得到的溶液仍然澄清透明,未生成沉淀。(2)将无伤害自转向酸与碳酸钙反应后得到的溶液,分别加入 2000mg/L 氯化钙、氯化镁,搅拌 30min,静置后观察,未生成沉淀。

[0069] 【实施例 6】无伤害自转向酸

[0070] 按质量份:2-羟基-3-(N,N-二甲基-N-硬脂酸酰胺丙基)丙磺酸钠(实施例 3 合成) 5%,EDTA 3%,浓度为 37% 的浓盐酸 55.56% (折合纯酸为 20%),其余为水。

[0071] 配制好酸液,缓慢加入碳酸钙的同时使用搅拌器搅拌酸液,以保证 H⁺与碳酸钙充分反应,直至加入的碳酸钙不再被溶解。25℃,剪切速率 170s⁻¹,酸液反应前的粘度是 25mPa·S,与碳酸钙反应后粘度是 417mPa·S,而且反应后溶液仍然澄清透明。

[0072] 抗盐实验:无伤害自转向酸具有良好的抗盐性。(1)无伤害自转向酸与碳酸钙反应后得到的溶液仍然澄清透明,未生成沉淀。(2)将无伤害自转向酸与碳酸钙反应后得到的溶液,分别加入 2000mg/L 氯化钙、氯化镁,搅拌 30min,静置后观察,未生成沉淀。

[0073] 【实施例 7】无伤害自转向酸

[0074] 如实施例 4 所述,所不同的是 2-羟基-3-(N,N-二甲基-N-油酸酰胺丙基)丙磺酸钠 10%。

[0075] 所得自转向酸抗盐实验,缓慢加入碳酸钙的同时使用搅拌器搅拌酸液,以保证 H⁺与碳酸钙充分反应,直至加入的碳酸钙不再被溶解。于 25℃,剪切速率 170s⁻¹,酸液反应前的粘度是 46mPa·S,与碳酸钙反应后粘度是 783mPa·S,而且反应后溶液仍然澄清透明。

[0076] 【实施例 8】无伤害自转向酸

[0077] 如实施例 4 所述,所不同的是 2-羟基-3-(N,N-二甲基-N-油酸酰胺丙基)丙磺酸钠 3%。

[0078] 25℃,剪切速率 170s^{-1} ,酸液反应前的粘度是 $23\text{mPa}\cdot\text{S}$,与碳酸钙反应后粘度是 $328\text{mPa}\cdot\text{S}$,而且反应后溶液仍然澄清透明。

[0079] **【实施例 9】无伤害自转向酸**

[0080] 如实施例 4 所述,所不同的是 EDTA5%。

[0081] 25℃,剪切速率 170s^{-1} ,酸液反应前的粘度是 $31\text{mPa}\cdot\text{S}$,与碳酸钙反应后粘度是 $573\text{mPa}\cdot\text{S}$,而且反应后溶液仍然澄清透明。

[0082] 抗盐实验:无伤害自转向酸具有良好的抗盐性。(1)无伤害自转向酸与碳酸钙反应后得到的溶液仍然澄清透明,未生成沉淀。(2)将无伤害自转向酸与碳酸钙反应后得到的溶液,分别加入 2000mg/L 氯化钙、氯化镁,搅拌 30min,静置后观察,未生成沉淀。

[0083] **【实施例 10】无伤害自转向酸**

[0084] 如实施例 4 所述,所不同的是多元羧酸螯合剂是 EGTA3%。

[0085] 25℃,剪切速率 170s^{-1} ,酸液反应前的粘度是 $35\text{mPa}\cdot\text{S}$,与碳酸钙反应后粘度是 $671\text{mPa}\cdot\text{S}$,而且反应后溶液仍然澄清透明。

[0086] 抗盐实验:无伤害自转向酸具有良好的抗盐性。(1)无伤害自转向酸与碳酸钙反应后得到的溶液仍然澄清透明,未生成沉淀。(2)将无伤害自转向酸与碳酸钙反应后得到的溶液,分别加入 2000mg/L 氯化钙、氯化镁,搅拌 30min,静置后观察,未生成沉淀。

[0087] **【实施例 11】无伤害自转向酸**

[0088] 如实施例 4,所不同的是多元羧酸螯合剂是氨基三乙酸 (NTA) 3%。

[0089] 25℃,剪切速率 170s^{-1} ,酸液反应前的粘度是 $37\text{mPa}\cdot\text{S}$,与碳酸钙反应后粘度是 $697\text{mPa}\cdot\text{S}$,而且反应后溶液仍然澄清透明。

[0090] 抗盐实验:无伤害自转向酸具有良好的抗盐性。(1)无伤害自转向酸与碳酸钙反应后得到的溶液仍然澄清透明,未生成沉淀。(2)将无伤害自转向酸与碳酸钙反应后得到的溶液,分别加入 2000mg/L 氯化钙、氯化镁,搅拌 30min,静置后观察,未生成沉淀。

[0091] **【实施例 12】无伤害自转向酸**

[0092] 如实施例 4 所述,所不同的是盐酸的浓度是 15% 质量百分比。。

[0093] 25℃,剪切速率 170s^{-1} ,酸液反应前的粘度是 $43\text{mPa}\cdot\text{S}$,与碳酸钙反应后粘度是 $584\text{mPa}\cdot\text{S}$,而且反应后溶液仍然澄清透明。

[0094] 抗盐实验:无伤害自转向酸具有良好的抗盐性。(1)无伤害自转向酸与碳酸钙反应后得到的溶液仍然澄清透明,未生成沉淀。(2)将无伤害自转向酸与碳酸钙反应后得到的溶液,分别加入 2000mg/L 氯化钙、氯化镁,搅拌 30min,静置后观察,未生成沉淀。

[0095] **【实施例 13】无伤害自转向酸**

[0096] 如实施例 4 所述,所不同的是盐酸的浓度是 10% 质量百分比。。

[0097] 25℃,剪切速率 170s^{-1} ,酸液反应前的粘度是 $56\text{mPa}\cdot\text{S}$,与碳酸钙反应后粘度是 $584\text{mPa}\cdot\text{S}$,而且反应后溶液仍然澄清透明。

[0098] 抗盐实验:无伤害自转向酸具有良好的抗盐性。(1)无伤害自转向酸与碳酸钙反应后得到的溶液仍然澄清透明,未生成沉淀。(2)将无伤害自转向酸与碳酸钙反应后得到的溶液,分别加入 2000mg/L 氯化钙、氯化镁,搅拌 30min,静置后观察,未生成沉淀。

[0099] 【实施例 14】无伤害自转向酸

[0100] 如实施例 4 所述,所不同的是自转向酸液中酸的组成以纯酸计:盐酸 12%+ 氢氟酸 3%。

[0101] 25℃,剪切速率 170s^{-1} ,酸液反应前的粘度是 $47\text{mPa}\cdot\text{S}$,与碳酸钙反应后粘度是 $537\text{mPa}\cdot\text{S}$,而且反应后溶液仍然澄清透明。

[0102] 抗盐实验:无伤害自转向酸具有良好的抗盐性。(1)无伤害自转向酸与碳酸钙反应后得到的溶液仍然澄清透明,未生成沉淀。(2)将无伤害自转向酸与碳酸钙反应后得到的溶液,分别加入 2000mg/L 氯化钙、氯化镁,搅拌 30min,静置后观察,未生成沉淀。

[0103] 【实施例 15】无伤害自转向酸

[0104] 按质量份:2-羟基-3-(N,N-二甲基-N-芥子酸酰胺丙基)丙磺酸钠(实施例 2 合成) 5%, EDTA3%,浓度为 37% 的浓盐酸 55.56% (折合纯酸为 20%),其余为水。

[0105] 配制好酸液,缓慢加入碳酸钙的同时使用搅拌器搅拌酸液,以保证 H^+ 与碳酸钙充分反应,直至加入的碳酸钙不再被溶解。25℃,剪切速率 170s^{-1} ,酸液反应前的粘度是 $58\text{mPa}\cdot\text{S}$,与碳酸钙反应后粘度是 $976\text{mPa}\cdot\text{S}$,而且反应后溶液仍然澄清透明。

[0106] 抗盐实验:无伤害自转向酸具有良好的抗盐性。(1)无伤害自转向酸与碳酸钙反应后得到的溶液仍然澄清透明,未生成沉淀。(2)将无伤害自转向酸与碳酸钙反应后得到的溶液,分别加入 2000mg/L 氯化钙、氯化镁,搅拌 30min,静置后观察,未生成沉淀。

[0107] 【实施例 16】无伤害自转向酸

[0108] 如实施例 14 所述,所不同的是 2-羟基-3-(N,N-二甲基-N-芥子酸酰胺丙基)丙磺酸钠 10%。

[0109] 25℃,剪切速率 170s^{-1} ,酸液反应前的粘度是 $79\text{mPa}\cdot\text{S}$,与碳酸钙反应后粘度是 $1382\text{mPa}\cdot\text{S}$,而且反应后溶液仍然澄清透明。

[0110] 抗盐实验:无伤害自转向酸具有良好的抗盐性。(1)无伤害自转向酸与碳酸钙反应后得到的溶液仍然澄清透明,未生成沉淀。(2)将无伤害自转向酸与碳酸钙反应后得到的溶液,分别加入 2000mg/L 氯化钙、氯化镁,搅拌 30min,静置后观察,未生成沉淀。

[0111] 【实施例 17】无伤害自转向酸

[0112] 如实施例 14 所述,所不同的是 2-羟基-3-(N,N-二甲基-N-芥子酸酰胺丙基)丙磺酸钠 3%。

[0113] 25℃,剪切速率 170s^{-1} ,酸液反应前的粘度是 $51\text{mPa}\cdot\text{S}$,与碳酸钙反应后粘度是 $726\text{mPa}\cdot\text{S}$,而且反应后溶液仍然澄清透明。

[0114] 【实施例 18】无伤害自转向酸

[0115] 如实施例 14 所述,所不同的是 EDTA5%。

[0116] 25℃,剪切速率 170s^{-1} ,酸液反应前的粘度是 $47\text{mPa}\cdot\text{S}$,与碳酸钙反应后粘度是 $912\text{mPa}\cdot\text{S}$,而且反应后溶液仍然澄清透明。

[0117] 抗盐实验:无伤害自转向酸具有良好的抗盐性。(1)无伤害自转向酸与碳酸钙反应后得到的溶液仍然澄清透明,未生成沉淀。(2)将无伤害自转向酸与碳酸钙反应后得到的溶液,分别加入 2000mg/L 氯化钙、氯化镁,搅拌 30min,静置后观察,未生成沉淀。

[0118] 【实施例 19】无伤害自转向酸

[0119] 如实施例 14 所述,所不同的是多元羧酸整合剂是 EGTA3%。

[0120] 25℃, 剪切速率 170s^{-1} , 酸液反应前的粘度是 $47\text{mPa}\cdot\text{S}$, 与碳酸钙反应后粘度是 $912\text{mPa}\cdot\text{S}$, 而且反应后溶液仍然澄清透明。

[0121] 抗盐实验: 无伤害自转向酸具有良好的抗盐性。(1) 无伤害自转向酸与碳酸钙反应后得到的溶液仍然澄清透明, 未生成沉淀。(2) 将无伤害自转向酸与碳酸钙反应后得到的溶液, 分别加入 2000mg/L 氯化钙、氯化镁, 搅拌 30min , 静置后观察, 未生成沉淀。

[0122] 【实施例 20】无伤害自转向酸

[0123] 按质量份: 2-羟基-3-(N,N-二甲基-N-硬脂酸酰胺丙基)丙磺酸钠(实施例 3 合成) 5%, EDTA 3%, 浓度为 37% 的浓盐酸 55.56% (折合纯酸为 20%), 其余为水。

[0124] 配制好酸液, 缓慢加入碳酸钙的同时使用搅拌器搅拌酸液, 以保证 H^+ 与碳酸钙充分反应, 直至加入的碳酸钙不再被溶解。25℃, 剪切速率 170s^{-1} , 酸液反应前的粘度是 $25\text{mPa}\cdot\text{S}$, 与碳酸钙反应后粘度是 $387\text{mPa}\cdot\text{S}$, 而且反应后溶液仍然澄清透明。

[0125] 抗盐实验: 无伤害自转向酸具有良好的抗盐性。(1) 无伤害自转向酸与碳酸钙反应后得到的溶液仍然澄清透明, 未生成沉淀。(2) 将无伤害自转向酸与碳酸钙反应后得到的溶液, 分别加入 2000mg/L 氯化钙、氯化镁, 搅拌 30min , 静置后观察, 未生成沉淀。

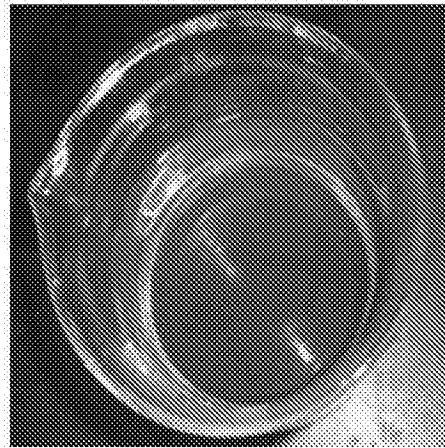


图 1