低伤害高温酸化缓蚀剂 AI－811 的开发及机理

王宝峰　胡恩安
（中国石油天然气集团公司石油勘探开发科学研究院廊坊分院 廊坊 065007）

摘要　低伤害、耐高温缓蚀剂 AI－811 是以咪唑啉季铵盐为主体，并复合含 S、含酮、含酰胺的混合成分，适用于 HCl、盐酸/氢氟酸(HCl/HF)及醋酸等有机混合酸液体系．其主要特点是高温缓蚀效果好，可预防或大大降低酸液对低渗储层的伤害，使用浓度低，气味极小，与酸液中的其他添加剂配伍性好，适用性强，与缓蚀增效剂 AI－800 协同使用可在高达 190℃下显示独特的优良缓蚀性能．

用 CC－10－S 高温高压动态腐蚀实验仪对 AI－811 的高温缓蚀性能进行了评价．结果表明：AI－811 及其 AI－800 在高温、高压、动态条件下对各种酸溶液具有很好的缓蚀效果，可使 N－80 油管钢在高达 190℃的储层温度下腐蚀速度大幅度降低，平均腐蚀速度＜100 g/m²·h．

关键词　酸化缓蚀剂　腐蚀　高温
中图分类号　TG174.42　　**文献标识码**　A　　**文章编号**　1002-6495(2001)05-0294-03

PERFORMANCE OF INHIBITOR AI－811 FOR HIGH TEMPERATURE ACIDIFICATION OF OIL WELL

WANG Baofeng, HU En'an
(*Langfang Branch of Research Institute of Petroleum Exploration and Development, CNPC*)

ABSTRACT　AI－811 is a good inhibitor for high temperature acidification of oil－well with featare of low degree of damage to the low permeability oil reservoir rock. It 's key component are imidazolium compounds with sulphur, ketone, and amides. AI－811 is suitable for acid systems of HCl, HCl/HF and the mixture of HAC. The principal property of the inhibitor is premium inhibition rates at high temperature. It can prevent or decrease the damage of acid fluid to the low－permeability oil reservoir rock. The mixture system of AI－811 inhibitor and AI－800 intensifier has good inhibition efficrency at 190℃.

The CC－10－S corrosion apparatus is used for evaluating AI－811 in dynamic condition in this paper. The results show that AI－811 inhibitor plus and AI－800 intensifier has quite good inhibition efficiency in different acid fluid types, the average corrosion rate ＜100 g/m²·hr.

KEY WORDS　acid corrosion inhibitor, high temperature, corrosion

酸液添加剂是用于油气井酸化施工，解除地层伤害，提高地层渗透率，最终提高采收率的重要添加剂，其中高效酸化缓蚀剂的应用是保证酸化增产增注措施顺利实施的根本．随着低渗、高温、深井油气储藏的大量开发，低伤害、耐高温酸化缓蚀剂的开发应用越来越显重要．AI－811 和 AI－800 酸化缓蚀剂是针对油、气、水井酸化过程中酸对设备及管线腐蚀而研制开发的一种新型添加剂，适用于盐酸(HCl)、盐酸/氢氟酸(HCl/HF)、盐酸/氢氟酸/乙酸(HCl/HF/HAC)酸液体系；AI－811 适用于 100℃以下的地层温度，AI－800 是一种酸化缓蚀增效剂，它与 AI－811 联合使用可在 100℃～190℃的温度下显示独特的优良缓蚀性能．

1 实验方法

1.1 实验仪器和材料

实验仪器为 CC－10－S 高温高压动态腐蚀仪和动电位扫描仪．

实验材料是：HCl，分析纯，36%～38%(mass%，下同)、HF，分析纯，40%、HAC，分析纯，99.5%和 C_3H_6O，分析纯．

1.2 AI－811 酸化缓蚀剂的性能及检测

1.2.1 物化性能

·外观：棕红色均匀液体；

收到初稿：2000-10-30；收到修改稿：2001-02-16
作者简介：王宝峰，男，1966 年生，硕士，工程师．
Tel：010－69213432　E－mail：wbf@lffy.cnpc.com.cn

·比重：0.94～0.98 g/cm^3；

·凝固点：＜－40℃

·添加剂特点：缓蚀效果好，使用浓度低，气味极小，与酸液中的其他添加剂配伍性好，适用性强，与地层流体有良好的混溶性，对地层伤害低.

·溶解分散性：AI－811、AI－800 能较容易地在含有普通酸化用的添加剂的酸中扩散并经充分混合后保持扩散状态.

·使用方法：使用时既可直接加入浓盐酸、浓氢氟酸或浓醋酸中，也可直接加入水中，然后再与水混合，使用方便可靠.

1.2.2 缓蚀性能　AI－811 酸化缓蚀剂及其 AI－800 增效剂可在 0～190℃ 下在酸化工艺用的 HCl 和土酸液中具有良好的缓蚀性能，在低、中、高温的储层温度下形成系列化产品. 腐蚀速度试验依据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》进行.

AI－811、AI－811＋AI－800 在 15% HCl、12% HCl＋3% HF、12% HCl＋3% HF＋7% HAC 等酸液中的平均腐蚀速度为：

·低温（≤ 80℃）：≤2.8 g/m^2·h，行业标准＜5 g/m^2·h；·中温（80～120℃）：≤19 g/m^2·h，行业标准＜40 g/m^2·h；·高温（120～190℃）：≤99 g/m^2·h，行业标准＜120 g/m^2·h.

腐蚀速度详细试验结果见表 1 和 2.

Table 1 Corrosion rate of test steel in acid solutrons with inhibitor of AI－811 at low－temperatures

温度 ℃	压力 MPa	静、动态	缓蚀剂用量/%	酸液浓度	腐蚀速度 g/m^2·h	行业标准 g/m^2·h
60	常压	静态	AI－800 0.3～0.5%	10% HCl	1.31	＜5
				15% HCl	2.41	
				12% HCl＋3% HF	1.57	
90			AI－800 0.5～1.0%	10% HCl	4.54	＜10
				15% HCl	6.34	
				12% HCl＋3% HF	5.62	
				5% HCl＋10% HAC	5.67	
				10% HCl＋5% HAC	6.62	
				10% HCl＋5% HAC＋2% HF	5.09	

Table 2 Corrosion rate of test steel in acid solutrons with inhibitor of AI－811 at high－temperatures

试验温度 ℃	试验压力 MPa	静、动态	缓蚀剂用量/%	酸液浓度	腐蚀速度 g/m^2·h	行业标准 g/m^2·h
120	15	静态	AI－811＋AI－800 2.0～2.8%	15% HCl	6.85	＜40
		60rpm			14.31	
		静态		12% HCl＋3% HF	9.09	
		60rpm			16.07	
		静态		10% HCl＋5% HAC	3.64	
		60rpm			10.65	
		60rpm		10% HCl＋5% HAC＋2% HF	11.92	
150		静态		15% HCl	8.28	＜60
		60rpm			17.24	
		静态		12% HCl＋3% HF	12.2	
		60rpm			23.05	
		静态		10% HCl＋5% HAC	16.28	
		60rpm			27.81	
170		静态	AI－811＋AI－800 3.0～4.0%	15% HCl	56.7	＜100
		60rpm			69.34	
		静态		12% HCl＋3% HF	62.37	
		60rpm			81.52	
		静态		10% HCl＋5% HAC	35.63	
		60rpm			58.17	
190		静态		15% HCl	92.88	＜120
		静态		12% HCl＋3% HF	86.16	
		60rpm			99.42	
		静态		10% HCl＋5% HAC	74.06	
		60rpm			96.18	

注：(1)试验仪器：CC－10－S 型高温高压动态腐蚀试验仪. (2)试验时间：4 小时；所用材质：N80 钢片；试验用酸液：450ml. (3)动态条件：60rpm 为设定的仪器转速 60 转/分. (4)试验标准：CNPC 行业标准《SY/T 5405－1996》. (5)试验结果：3 片钢片的平均值.

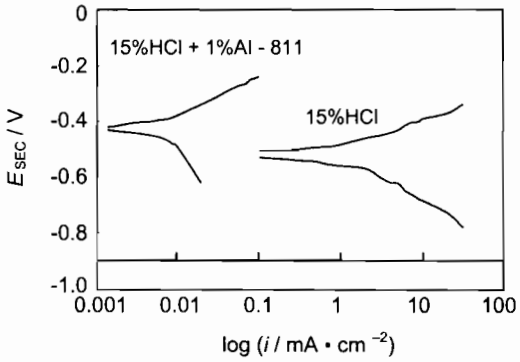

Fig.1 Potentiondynamic polarization curves of steel in 15% HCl with and without Al－811

1.2.3 电化学极化曲线测试试验 用动电位极化扫描法研究碳钢在酸液体系中的腐蚀行为.极化曲线测量采用三电极体系,参比电极为饱和甘汞电极,辅助电极为铂电极.动电位扫描装置由TD－3690型恒电位仪、DCD－1型信号发生器和YEW型3086X－Y函数记录仪组成.阴极极化扫描幅度为200 mV,阳极极化扫描幅度为130 mV,扫描速率为1.0 mV/sec.试验温度为60℃,极化曲线测定结果见下图.图中曲线表明:用动电位极化扫描法测量的腐蚀结果与挂片失量法测量的结果一致.

1.2.4 CO_2 腐蚀试验 在特别的高压釜容器中放入四支150 ml大玻璃试管,配制的溶液体积为120 ml,釜盖出口与CO_2钢瓶相连接,控制加压阀使高压釜内CO_2分压达到所需的实验值.试验选用N80油管钢片材质,尺寸为50 mm×10 mm×3 mm;试验介质为8%$CaCl_2$溶液,用盐酸调至溶液的pH值为2;试验温度为90℃,时间4 h;CO_2分压为1.0 MPa,实验结果见表3.

表3的数据说明,AI－811酸化缓蚀剂具有一定的抗残酸中CO_2腐蚀的能力.

2 结果和讨论

2.1 AI－811的缓蚀性能机理初探

AI－811酸化缓蚀剂是一种咪唑啉季铵盐为主的添加剂,其缓蚀作用机理是通过咪唑啉分子中的多个吸附基团(—N—,—C＝N—,—N＝),长链烃基R及亚甲基的推电子效应使氮原子上电子云密度加大,与金属原子的配位作用增强,可牢牢吸附在钢铁表面.长链烃基R及咪唑啉环上亚乙基—CH_2CH_2—的屏蔽疏水作用阻滞了溶解氧到达钢片表面,也阻滞了阴极和阳极腐蚀产物OH^-、Fe^{2+}向外扩散,于是阴极、阳极上电势均增大,形成超电压,使阴极、阳极极化,钢铁的腐蚀作用降低.

2.1.1 单一咪唑啉的缓蚀性能 有机缓蚀剂的缓蚀效率取决于以下因素:吸附分子在金属表面覆盖的面积及形成的保护膜厚度;膜的致密度;吸附分子与金属间的吸附力;吸附率等.咪唑啉类缓蚀剂是一类广泛使用的酸化液缓蚀剂,它是吸附型缓蚀剂,可在金属表面发生物理吸附和化学吸附.咪唑啉作为一种有机胺,在酸性水溶液中可生成带正电的季铵分子,季铵盐化的咪唑啉本身即含有季铵离子,这些阳离子可在金属表面的阴极区吸附(物理吸附),阻止H^+接近金属表面,从而抑制H＋的还原反应.咪唑啉化合物含有未共用电子对的N、O等元素,这些元素可与金属元素配位结合,形成牢固的化学吸附层.因双键、三键、苯环也可以通过π键的作用在金属表面发生化学吸附,所以所合成的含有这些键的咪唑啉化合物的缓蚀效果会更显著.

2.1.2 增效剂的协同效应 实际应用的缓蚀剂大都是多组分复配的,复配原理一般不外呼阴极型、阳极型缓蚀剂复配,含不同吸附基团的缓蚀剂复配,提高分散、溶解性的复配,适用于不同金属的复配等.

2.2 AI－811的特点

AI－811酸化缓蚀剂在盐酸和常规土酸中都具有良好的缓蚀效果,在0～190℃下的腐蚀指标都低于石油天然气行业标准.在酸液中加入AI－811,酸渣的生成量大大降低,从而也在很大程度上降低了酸化可能引起的有机物伤害.

Table 3 Corrosion rate of test steel in $CaCl_2$ solution with AI－811 in 1.0 MPa CO_2

AI－811浓度	空白	0.2%
腐蚀速率(g/m^2·h)	4.088	0.219
缓蚀率(%)		94.6

3 结论

1 AI－811酸化缓蚀剂形成了系列化,根据不同温度地层可选择不同的产品.

2 AI－811具有一定的抗残酸中CO_2腐蚀的能力.

3 AI－811分散性好,加入酸液中形成均匀清亮透明的溶液,长期放置无沉淀、无絮状物、不分层,且酸液的热稳定性好.AI－811为主体的酸液是一种低伤害的体系.