

侏罗系油藏油井用固体缓蚀剂 适用性研究*

吕祥鸿¹, 谢登峰¹, 徐建国², 张鑫鑫¹, 王晨辉¹, 王 晨¹

(1. 西安石油大学 材料科学与工程学院, 西安 710065;

2. 中国石油长庆油田第二采油厂, 甘肃 庆阳 745100)

摘 要: 依据相关标准及模拟工况的腐蚀速率和电化学性能测试, 对固体缓蚀剂的理化性能、缓蚀效果和缓蚀作用机理进行评价分析, 探讨固体缓蚀剂在长庆油田侏罗系油藏开发过程中的适用性。研究表明, 固体缓蚀剂具有良好的理化性能, 在现场水介质中溶解性良好, 并且无乳化倾向, 但大量油相的存在会降低固体缓蚀剂的长期有效性; 添加固体缓蚀剂后, 在较短释放周期内, J55 钢的均匀腐蚀速率明显下降, 缓蚀效率高达 85.64%; 固体缓蚀剂长时间释放后, 缓蚀作用明显减弱, 其释放 60 d 后的缓蚀效率仅为 7.37%; 综合固体缓蚀剂均匀和局部腐蚀缓蚀性能以及释放率的测试结果, 其投加周期不应超过 60 d; 固体缓蚀剂的电化学作用机理主要表现为阴极阻滞型缓蚀, 但当固体缓蚀剂长时间释放后, J55 钢的阳极过程明显活化, 缓蚀剂吸附膜阻急剧减小, 固体缓蚀剂的缓蚀效果显著降低。

关键词: 固体缓蚀剂; 侏罗系油藏; 理化性能; 缓蚀作用机理

中图分类号: TG174

文献标识码: A

DOI: 10.19291/j.cnki.1001-3938.2024.03.005

Applicability Study on a Solid Corrosion Inhibitor in Oil Well of Jurassic Reservoirs

LYU Xianghong¹, XIE Dengfeng¹, XU Jianguo², ZHANG Xinxin¹, WANG Chenhui¹, WANG Chen¹

(1. Xi'an Shiyou University, School of Material Science and Engineering, Xi'an 710065, China;

2. No. 2 Oil Production Plant, PetroChina Changqing Oilfield, Qingyang 745100, Gansu, China)

Abstract: Based on relevant standards and corrosion rate and electrochemical performance test in simulated working conditions, the physical and chemical properties, inhibition performance as well as function mechanism were evaluated and analyzed, and the applicability of solid corrosion inhibitor in the development of Jurassic reservoirs in Changqing Oilfield was studied. The results show that the solid corrosion inhibitor possesses good physical and chemical properties and good solubility in on-site water medium, and no tendency to emulsification. However, the existence of a large amount of oil phase will reduce the long-term effectiveness of solid corrosion inhibitor. After adding the solid corrosion inhibitor, the uniform corrosion rate of J55 steel decreases significantly in a short release period, and the inhibition efficiency can reach 85.64%. After the solid corrosion inhibitor releases for a long time, the corrosion inhibition is obviously weakened, and the inhibition efficiency is only 7.37% after 60 days. Based on the test results of uniform and local corrosion inhibition performance and release rate, the dosing period of solid corrosion inhibitor shall not exceed 60 days. The electrochemical function mechanism of the solid corrosion inhibitor is mainly cathodic reaction inhibition. When the solid corrosion inhibitor releases for a long time, the anodic reaction of J55 steel will to be activated obviously and the resistance of the inhibitor adsorption film decreases sharply, and the inhibition effect of solid corrosion inhibitor reduces significantly.

Key words: solid corrosion inhibitor; Jurassic reservoirs; physical and chemical properties; corrosion inhibition mechanism

***基金项目:** 国家自然科学基金青年科学基金项目“W/B4C 纳米多层涂层的界面结构和强韧化机理研究”(项目编号 51902254); 陕西省自然科学基金基础研究计划“Al 掺杂 FeMn/TiN 纳米涂层的相变行为和强韧化机理研究”(项目编号 2018JQ5108)。

0 前 言

长庆油田是我国重要的能源开发基地和战略接替区,其主要开采的侏罗系延安组和三叠系延长组层位均属于中低渗或特低渗油藏^[1]。侏罗系油藏开发的一个显著特点是CO₂含量较高,近年来一些老油田已进入高含水时期,产液量升高,井下管柱腐蚀较为严重,套管破损井数持续增加^[2-5]。在油井配套防腐措施方面,添加缓蚀剂是最为常用的防护手段。与液体缓蚀剂相比,固体颗粒缓蚀剂具有投加方便、浓度易于控制、能在液相中长效缓释并维持较高浓度等突出特点,应用越来越为广泛^[6-7]。本研究依据相关标准与模拟工况的腐蚀速率和电化学性能测试,对固体缓蚀剂的理化性能、释放率、载体性能以及缓蚀效果和缓蚀作用机理进行评价分析,探讨固体缓蚀剂在长庆油田侏罗系油藏开发过程中的适用性。

1 试验方法

1.1 理化性能检测

参照SY/T 5273—2014《油田采出水处理用缓蚀剂性能指标及评价方法》,对固体缓蚀剂的pH值、溶解性以及乳化倾向进行测试分析。

1.2 释放率检测

称取固体颗粒缓蚀剂,放置在60℃的模拟油

井采出水溶液(500 mL)中,分别放置3 d、6 d、9 d、12 d后取出烘干、称重,计算缓蚀剂的释放率。为确保试验的准确性,试验开始后每隔3天更换一次模拟溶液。

1.3 缓蚀性能检测

根据油田现场油井加药制度,称取0.24 mg固体颗粒缓蚀剂,加入2 L模拟水介质中(模拟油田采出水溶液化学组分见表1),配置成浓度为120 mg/L的缓蚀剂。首先,将加有缓蚀剂的溶液在60℃的水浴箱中放置3天,使固体颗粒缓蚀剂充分释放;然后,将该溶液(含固体颗粒缓蚀剂)倒入放有J55油套管试样的高温高压反应釜,升温升压至试验要求(温度为60℃、CO₂分压为1 MPa),试验周期为7 d。试验结束后,计算J55油套管用钢(试样尺寸为50 mm×10 mm×3 mm)在固体颗粒缓蚀剂中的腐蚀速率以及固体颗粒缓蚀剂的缓蚀率,J55油套管用钢化学成分见表2。

此外,为考察固体缓蚀剂长期释放后的缓蚀性能,将加有固体颗粒缓蚀剂的溶液在60℃的水浴箱中放置60 d(2 L模拟水介质),每隔3天更换一次模拟溶液,60 d后进行高温高压缓蚀性能评价。

表1 模拟油田采出水溶液化学组分 mg/L

Ca ²⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
1 205.00	6.25	141.00	5 040.00	44 486.20	164.75	46 667.54

表2 油套管用钢J55化学成分测试结果 %

w(C)	w(Si)	w(Mn)	w(P)	w(S)	w(Cr)	w(Mo)	w(Ni)
0.430	0.262	1.438	0.007	0.003 2	0.044	0.010	0.018
w(Cu)	w(B)	w(Co)	w(Nb)	w(Ti)	w(V)	w(Fe)	
0.064	<0.001	<0.005	<0.001	0.001 7	<0.005	余量	

1.4 电化学作用检测

按照上述缓蚀效果评价方法配置固体颗粒缓蚀剂模拟溶液(分别为固体缓蚀剂释放3 d和60 d的溶液),其电化学作用测试设备选用AMETEK公司的M273A恒电位仪和M5210锁相放大器,电解池为1 L容积的玻璃电解池,工作电极为J55钢(面积为1 cm²),辅助电极选用铂金电极,参比电极为饱和甘汞电极(SCE)。极化曲线测量的电位区间为-500~+300 mV(相对于腐蚀电位),扫描速度0.167 mV/s;电化学阻抗谱(EIS)测试频率范围5 mHz~100 kHz,信号幅值为10 mV正弦波。

2 试验结果分析与讨论

2.1 理化性能

2.1.1 pH值

依据SY/T 5273—2014标准进行pH值检测,其pH值为5.1,满足标准要求(5~9)。

2.1.2 水溶性

依据SY/T 5273—2014标准对固体缓蚀剂水溶性进行检测,水样介质为现场采出水,检测结果如图1所示。可以看出,在60℃水中恒温30 min后,固体缓蚀剂在现场水介质中溶解性良好。

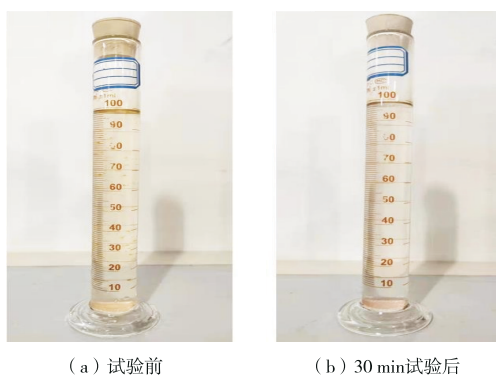


图1 固体缓蚀剂水溶性试验

2.1.3 乳化倾向

依据 SY/T 5273—2014 标准对固体缓蚀剂乳化倾向进行检测，水样介质为现场采出水，油相介质为原油，检测结果如图2所示。由图2可见，静置 10 min 和 60 min 后油水界面清晰，溶液无乳化层，该固体缓蚀剂无乳化倾向。

2.1.4 载体性能

称取一定质量的固体缓蚀剂，放入 60 °C 的

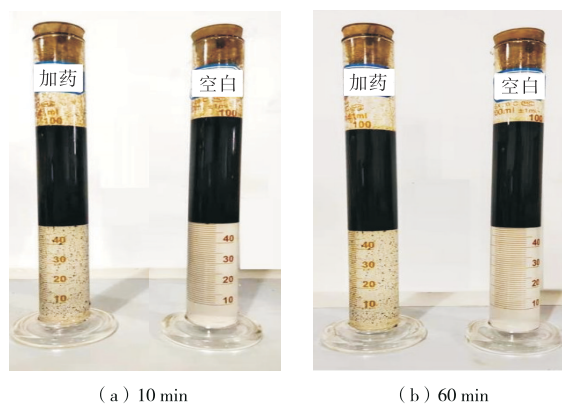


图2 固体缓蚀剂乳化倾向试验

0#柴油和现场原油中，长时间放置后观察固体缓蚀剂的形貌，如图3所示。由图3(b)可以看出，在油相介质中固体缓蚀剂载体材料短时间发生溶失，这可能导致缓蚀剂成分快速释放，无法达到长期缓蚀效果。而固体缓蚀剂现场投加位置一般位于井底（射孔段以下），流体含水率较高，载体的溶失率不会太高，但大量油相的存在也会降低固体缓蚀剂的长期有效性。

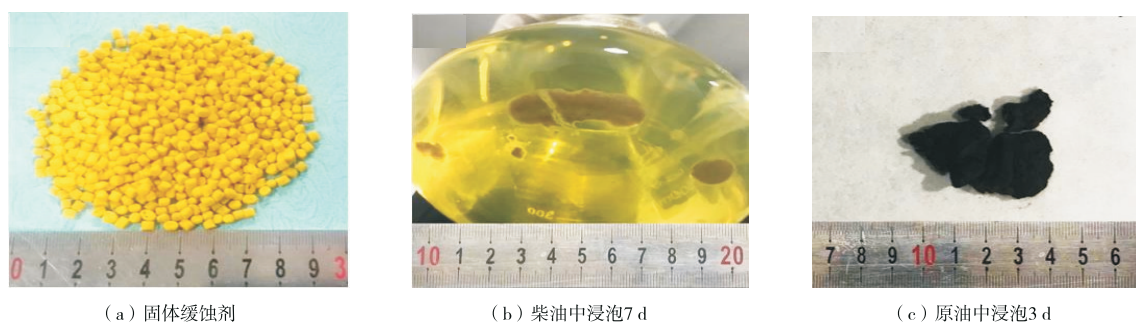


图3 固体缓蚀剂载体油溶性试验

2.2 释放率

表3为 60 °C 恒温条件下，不同时间固体缓蚀剂在模拟油井采出水溶液中释放率计算结果，图4

表3 固体缓蚀剂释放率

时间/ d	添加前重/ g	添加后重/ g	失重/ g	释放率/ %	平均释放率/ %
3	0.088 7	0.082 8	0.005 9	6.65	6.56
	0.085 0	0.079 5	0.005 5	6.47	
6	0.081 1	0.074 1	0.007 0	8.63	8.64
	0.093 8	0.085 7	0.008 1	8.64	
9	0.083 1	0.074 5	0.008 6	10.35	10.20
	0.077 7	0.069 9	0.007 8	10.04	
12	0.092 7	0.085 1	0.011 2	12.08	12.00
	0.086 5	0.076 2	0.010 3	11.91	

为线性拟合所得固体缓蚀剂完全释放所需时间。由图4可见，固体缓蚀剂在 60 °C 模拟油井采出水溶液中完全释放时间约为 158 d。

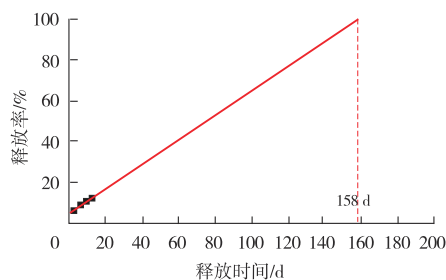


图4 固体缓蚀剂完全释放线性拟合分析

2.3 缓蚀效果及缓蚀作用机理

2.3.1 缓蚀效果

表4为模拟工况条件下（60 °C、CO₂分压

1 MPa)，J55 挂片在空白溶液和添加固体缓蚀剂溶液中（不同释放时间）的腐蚀速率及其缓蚀率计算结果。由表 4 可知，添加固体缓蚀剂后，在较短释放周期内（3 d），J55 钢的均匀腐蚀速率明显下降（由 1.844 1 mm/a 下降为 0.264 8 mm/a），

固体缓蚀剂的缓蚀效率为 85.64%，满足 SYT 5273—2014 标准中规定的缓蚀率≥70%的要求；当固体缓蚀剂长时间释放后（60 d），J55 钢的均匀腐蚀速率略微下降（由 1.844 1 mm/a 下降到 1.708 2 mm/a），缓蚀效率仅为 7.37%。

表 4 不同工况条件下 J55 钢的腐蚀速率及固体缓蚀剂缓蚀率计算结果

加药浓度/($\times 10^{-6}$)/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	释放时间/ d	表面积/ mm^2	添加前重/ g	添加后重/ g	失重/ g	腐蚀速率/ ($\text{mm}\cdot\text{a}^{-1}$)	均匀腐蚀速率/ ($\text{mm}\cdot\text{a}^{-1}$)	缓蚀率/ %
空白组	—	1 408.11	12.008 7	11.640 7	0.368 0	1.734 1	1.844 1	—
		1 413.95	12.080 8	11.664 3	0.416 5	1.954 1		
120	3	1 362.83	11.229 8	11.176 9	0.052 9	0.257 5	0.264 8	85.64
		1 365.26	11.251 2	11.195 2	0.056 0	0.272 1		
	60	1 368.45	11.284 9	10.932 0	0.352 9	1.711 0	1.708 2	7.37
		1 363.73	11.173 2	10.822 7	0.350 5	1.705 4		

图 5 和图 6 为不同工况条件下 J55 挂片清洗前、后的微观腐蚀形貌。由图可知，在空白溶液以及固体缓蚀剂长期释放后的溶液中，试样表面呈现出典型 CO_2 腐蚀形貌（ FeCO_3 晶粒堆积），且晶粒粗大（空白溶液中更为明显），腐蚀产物膜的保护性较差；而在固体缓蚀剂短期释放的溶液中，试样表面形成的膜层（腐蚀产物膜或缓蚀剂吸附膜层）颗粒尺寸明显更小，堆积或吸附更为

致密，对金属基体具有良好的保护作用。局部腐蚀分析也得到证实（见图 6），在固体缓蚀剂短期释放的溶液中，J55 钢表面局部腐蚀非常轻微；而在固体缓蚀剂长期释放的溶液中，J55 钢表面局部腐蚀较为严重，其腐蚀程度与空白溶液中 J55 钢的局部腐蚀相似。综合固体缓蚀剂均匀和局部腐蚀缓蚀性能及上述释放率的测试结果，固体缓蚀剂的投加周期不应超过 60 d。

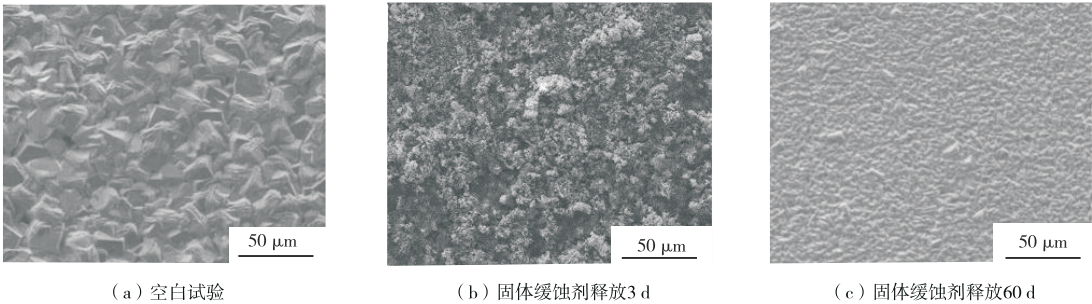


图 5 清洗前试样表面微观腐蚀形貌

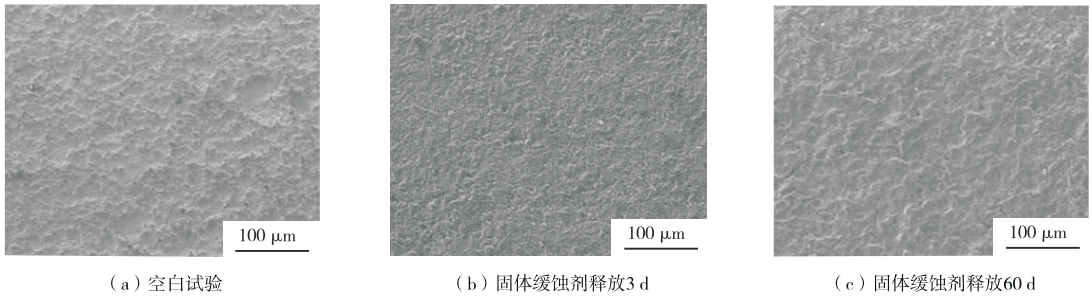


图 6 清洗后试样表面微观腐蚀形貌

2.3.2 缓蚀作用机理

图 7 为不同工况条件下所测 J55 钢的极化

曲线，表 5 为 J55 钢的电化学参数分析和拟合结果。从图 7 中可以看出，相比于空白溶液中

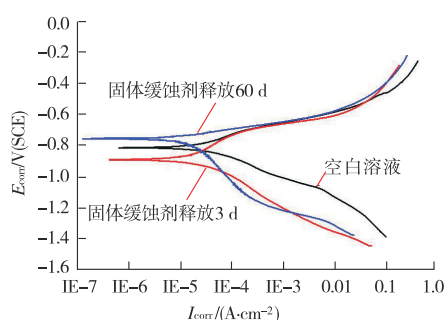


图7 不同工况条件下所测J55钢的极化曲线
(60 ℃、饱和 CO₂)

J55钢的极化曲线，添加固体缓蚀剂后（固体缓蚀剂释放3 d），J55钢的阳极和阴极Tafel斜率明显增大，释放后的缓蚀剂分子对J55钢的阳极和阴极行为均起到明显的阻滞作用，腐蚀电流密度显著降低；但J55钢阴极Tafel斜率的增幅要明显高于阳极，这表明缓蚀剂分子对J55钢的阴极阻滞程度要明显强于阳极，导

致其腐蚀电位显著负移。因此，固体缓蚀剂的电化学作用机理主要表现为阴极阻滞型缓蚀。

当固体缓蚀剂长期释放后（固体缓蚀剂释放60 d），有效缓蚀成分显著降低。尽管J55钢的阴极行为变化不大，但其阳极过程得以明显活化，Tafel斜率显著减小，腐蚀电位正移，固体缓蚀剂的缓蚀性能显著降低，即当释放时间达到60 d后，缓蚀率仅为8.9%。这与上述失重腐蚀速率测试结果分析一致。

固体缓蚀剂投入3 d时，由于固体缓蚀剂的有效成分大量释放，其作用在J55试样表面使得J55试样在介质中的腐蚀速率大大降低，但随着固体缓蚀剂释放时间的延长，其有效成分含量逐渐降低，当达到60 d时，作用在J55试样表面的有效成分相比释放3 d的大大减少，故腐蚀速率相比释放3 d的明显增大。

表5 J55钢的电化学参数分析和拟合结果

工况条件	自腐蚀电位 $E_{\text{corr}}/$ mV	自腐蚀电流密度 $I_{\text{corr}}/$ ($\times 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$)	阳极区Tafel斜率 $b_a/$ ($\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1}$)	阴极区Tafel斜率 $b_c/$ ($\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1}$)	缓蚀率/ %
空白溶液	-818	14.6	79.88	113.70	—
固体缓蚀剂释放3 d	-897	4.15	89.02	161.59	71.85
固体缓蚀剂释放60 d	-759	13.3	42.55	176.91	8.9

采出液中J55钢的EIS具有3个时间常数，即高频容抗弧与低频区的感抗弧和容抗弧组成，其对应的状态变量分别为电极电位 E 、吸附中间体的覆盖率和腐蚀产物覆盖率；添加固体缓蚀剂后，J55钢的EIS具有2个时间常数，即高频容抗弧与低频区的感抗弧，其对应的状态变量分别为电极电位 E 、缓蚀剂以及腐蚀产物吸附率（或覆盖率）^[8-10]。

表6为J55钢的EIS拟合结果，结合EIS图谱及等效电路（图8）分析， CPE_1 为整个金属电极表面/溶液之间的双电层电容， R_2 为电荷

传递电阻， R_3 和 CPE_2 分别为腐蚀产物膜或缓蚀剂吸附膜层的电阻和电容， L_1 为吸附腐蚀中间产物形成的感抗， n 为弥散系数。在上述电化学腐蚀动力学参数中， R_3 反映了腐蚀产物膜或缓蚀剂吸附（或沉淀）膜层对金属界面反应动力学的影响，其值越大，膜层对电极反应的阻力越大。据此分析，在空白溶液中，J55钢表面形成的腐蚀产物膜（ FeCO_3 膜层）对电极反应阻滞作用较弱（ R_3 仅为 $15.13 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ），J55钢腐蚀速率较大；添加固体缓蚀剂后，J55钢表面缓蚀剂吸附膜阻显著增大，当固体缓蚀剂

表6 不同工况条件下J55钢的EIS拟合结果

工况条件	$R_1/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$C_1/(\times 10^{-4} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2})$	n_1	$R_2/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$C_2/(\times 10^{-4} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2})$	n_2	$R_3/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$L/(\times 10^{-8} \text{ H} \cdot \text{cm}^{-2})$
空白溶液	1.04	9.45	0.88	43.760	466.50	1.00	15.13	2.56
缓蚀剂释放3 d	1.36	18.55	0.99	4.311	20.37	0.75	613.00	—
缓蚀剂释放60 d	1.33	36.63	1.00	10.460	9.84	0.79	178.60	—

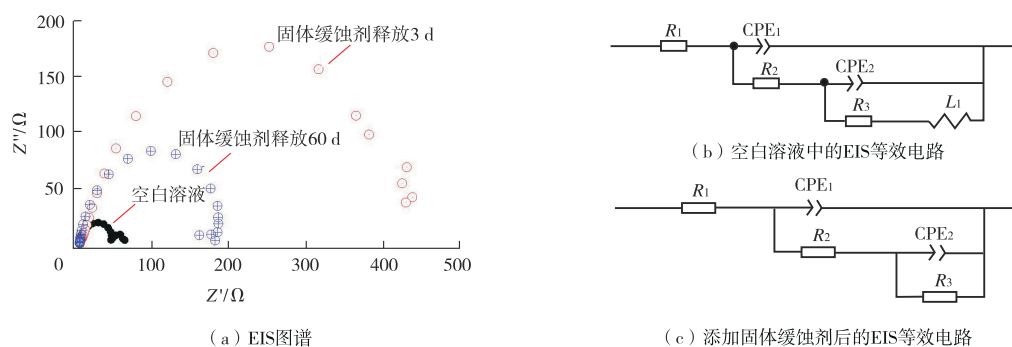


图8 J55钢的EIS图谱及等效电路

释放3 d后, R_3 高达 $613 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 电极反应动力学阻滞作用非常显著, 固体缓蚀剂缓蚀效果良好; 但当固体缓蚀剂长期释放后, 由于有效缓蚀成分显著降低, 缓蚀剂吸附膜阻急剧减小 (当固体缓蚀剂释放60 d后, R_3 仅为 $178.6 \Omega \cdot \text{cm}^2$), 固体缓蚀剂缓蚀效果显著降低。

3 结 论

(1) 固体缓蚀剂具有良好的理化性能, 在现场水介质中溶解性良好, 并且无乳化倾向, 但大量油相的存在会降低固体缓蚀剂的长期有效性。

(2) 添加固体缓蚀剂后, 在较短释放周期内 (3 d), J55钢的均匀腐蚀速率明显下降, 缓蚀效率高达85.64%。

(3) 固体缓蚀剂长时间释放后, 有效缓蚀成分显著降低, 缓蚀作用明显减弱, 其释放60 d后的缓蚀效率仅为7.37%, 综合固体缓蚀剂均匀和局部腐蚀缓蚀性能以及释放率的测试结果表明, 固体缓蚀剂的投加周期不应超过60 d。

(4) 固体缓蚀剂的电化学反应机理主要表现为阴极阻滞型缓蚀, 但当固体缓蚀剂长时间释放后, J55钢的阳极过程明显活化, 缓蚀剂吸附膜阻急剧减小, 固体缓蚀剂的缓蚀效果显著降低。

参考文献:

[1] 周宗强. 长庆油田油水井套管腐蚀机理及防腐工艺技术研

究[D]. 成都: 西南石油大学, 2009.

[2] 李琼玮, 孙雨来, 郑明科, 等. 低渗透油田油井5Cr低合金管材的试验与评价[C]//第十一届全国腐蚀与防护大会. 沈阳: 中国腐蚀与防护学会, 2021.

[3] WANG P W, LIU Z B, CHEN X, et al. Impact of coexisting clay minerals and organic matter on pore growth in the Lower Jurassic Da'anhai lacustrine shale reservoir in the Northeast Sichuan Basin, West China[J]. Interpretation-A Journal of Sub-surface Characterization, 2021, 9(2): 373-384.

[4] 李建中, 赵伟轩, 张立原, 等. 长庆油田某区块油井套管腐蚀原因分析[J]. 应用化工, 2020, 49(2): 309-313.

[5] 周妍, 李震, 甘宁, 等. 长庆油田套损井综合防治技术[J]. 测井技术, 2021, 45(2): 194-200.

[6] 郭钢, 李琼玮, 刘宁, 等. 固体缓蚀颗粒研发及应用[C]//第十二届缓蚀剂与水处理学术讨论会论文集. 昆明: 中国腐蚀与防护学会, 2022.

[7] 李艳, 段永刚, 魏明强, 等. 缓释技术在油气田开发中的应用进展[J]. 应用化工, 2022, 51(1): 194-198.

[8] 曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论[M]. 北京: 科学技术出版社, 2002.

[9] LYU X H, ZHANG F X, XUE Y. A study of the function mechanism of a corrosion inhibitor package for martensitic stainless steel tubulars[J]. Anti-Corrosion Methods and Materials, 2016, 63(5): 398-404.

[10] 王伟, 荣沙沙, 王正, 等. 油田用咪唑啉固体缓蚀剂的缓蚀行为[J]. 长江大学学报(自科版), 2018, 15(9): 21-24.

作者简介: 吕祥鸿 (1971—), 男, 博士, 教授, 研究方向为腐蚀与防护。

通讯作者: 谢登峰 (1998—), 男, 硕士, 研究方向为腐蚀与防护。

收稿日期: 2023-12-28

编辑: 罗 刚