

文章编号: 1674 - 5086(2009)02 - 0121 - 04

# 曼尼希碱和季铵盐高温酸化缓蚀剂性能对比\*

杨永飞, 姚军, 赵修太, 赵晓珂

(中国石油大学石油工程学院, 山东 青岛 266555)

**摘要:** 以酮、醛、胺和喹啉、氯化苄为原料, 室内分别合成制备了高温酸化缓蚀剂 YSH-05 和 JAY-01。采用静态挂片失重法、电化学方法和扫描电子显微镜对比考察了它们的性能。结果表明, 缓蚀剂 JAY-01 的缓蚀性能优于 YSH-05, JAY-01 可以适用于 135 下的酸化施工。YSH-05 是以抑制阴极过程为主的混合型缓蚀剂, 缓蚀剂 JAY-01 是一种阴极型缓蚀剂。缓蚀剂 YSH-05 和 JAY-01 在铁表面的吸附均符合 Bockris-Swinwels 吸附等温式, 它们在钢片表面形成了一层保护膜, 有效地抑制了盐酸对 N80 钢的腐蚀。

**关键词:** 酸化缓蚀剂; 曼尼希碱; 季铵盐; 对比研究; 吸附等温线

**中图分类号:** TE319 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3863/j.issn.1674-5086.2009.02.031

随着大量低渗透深井的投入开发, 酸化措施量逐年增加, 研究性能优良的高温酸化缓蚀剂显得非常重要。根据文献调研, 在众多的高温酸化缓蚀剂品种中, 缓蚀效果最好的是由酮、醛、胺合成的曼尼希碱系列和由氮杂环化合物、烷基卤化物合成的季铵盐系列<sup>[1]</sup>。本文对这两个系列进行了对比研究。

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂和仪器

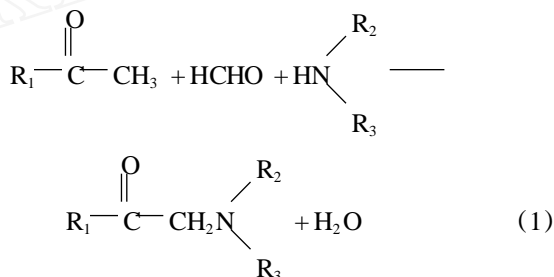
**主要试剂:** 丙酮、苯乙酮、环己酮、甲醛、苄胺、苯胺、乙二胺、环己胺、吗啉、吡啶、喹啉、环氧氯丙烷、氯化苄、甲醇、聚氧乙烯烷基酚醚、炔醇 (市售工业品)。

**主要仪器:** Vector-33 红外光谱仪 (德国布鲁克公司产); PAR2273 电化学工作站 (美国 AMETEK-AMT 产); JSM-5410LN 扫描电子显微镜 (日本电子); SL-B 型高温高压动态腐蚀测试仪 (海安县石油科研仪器厂产)。

#### 1.1.1 Mannich 母体缓蚀剂的合成

在配有回流冷凝器、温度计、电热套和搅拌装置的三口烧瓶中加入一定量的有机胺和无水乙醇, 搅拌并滴加 20% 的盐酸中和至 pH=2 左右, 然后按一定比例加入甲醛和有机酮, 加热至 95~100, 回流

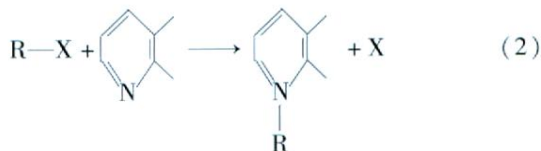
反应 24 h, 冷却至 50 左右时, 加入一定量的分散剂, 然后再搅拌冷却至室温, 即得到 Mannich 母体缓蚀剂。反应通式如式 (1) 所示<sup>[2]</sup>。



式中, R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> 和 R<sub>3</sub> 为烷基或芳基。

#### 1.1.2 季铵盐母体缓蚀剂的合成

在配有回流冷凝器、温度计、电热套和搅拌装置的三口烧瓶中加入一定量的烷基卤化物和氮杂环化合物, 在 160 下剧烈搅拌反应 5~6 h, 然后降温至 50 左右时加入醇, 继续降至室温即可得季铵盐型酸化缓蚀剂的母体<sup>[3]</sup>。反应通式如式 (2) 所示。



式中

R—烷基或芳基;

X—卤素原子。

\* 收稿日期: 2007-10-24

基金项目: 中国石油大学研究生创新基金项目“新型高效抗高温酸化缓蚀剂研究”(S2005-56)。

作者简介: 杨永飞 (1982-), 男 (汉族), 山东平邑人, 博士研究生, 主要从事微观渗流机理和提高采收率方面的研究。

## 1.2 酸化缓蚀剂的制备

使用不同的有机酮、甲醛和有机胺进行反应,室内合成得到了 15 种 Mannich 母体缓蚀剂;使用不同的烷基氯化物和氮杂环化合物,室内得到了 5 种季铵盐型母体缓蚀剂。分别选择两个系列中缓蚀率最高的母体缓蚀剂作为各自的研究对象。把选中的母体缓蚀剂与炔醇等增效剂复配,通过室内大量的实验筛选与评价,最终确定了酸化缓蚀剂的配方,为方便下面的分析研究,分别命名 Mannich 酸化缓蚀剂和季铵盐型酸化缓蚀剂为 YSH-05 与 JAY-01<sup>[4]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 合成产物分子结构表征

使用红外光谱仪对合成的母体缓蚀剂进行结构表征。合成的 Mannich 母体缓蚀剂的红外光谱如图 1 所示,合成的季铵盐母体缓蚀剂的红外光谱如图 2 所示。

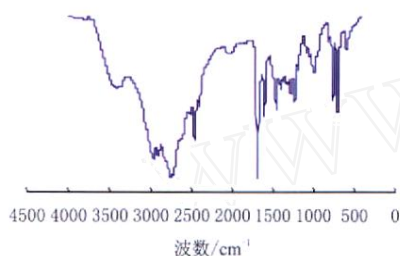


图 1 合成 Mannich 母体缓蚀剂的红外谱图

Fig 1 Infrared spectrum of synthesized Mannich base corrosion inhibitor

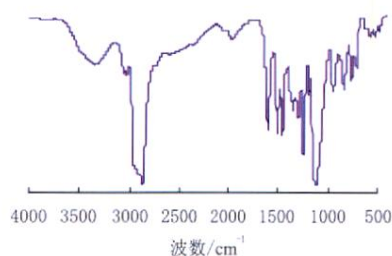


图 2 合成季铵盐母体缓蚀剂的红外谱图

Fig 2 Infrared spectrum of synthesized quaternary ammonium salts corrosion inhibitor

由图 1 可以看出,在  $1680\text{ cm}^{-1}$  左右,出现了羰基的强特征峰,表明分子中存在羰基;在  $3408\text{ cm}^{-1}$  和  $1596\text{ cm}^{-1}$  左右出现了仲胺的弯曲振动吸收峰,表明分子中存在仲胺结构;在  $1650\sim 1450\text{ cm}^{-1}$  左右出现了苯环的骨架振动吸收峰,在  $690\text{ cm}^{-1}$  和  $746\text{ cm}^{-1}$  左右出现了苯环的弯曲振动双峰,证明分子中

存在苯环结构。以上分析表明,合成产物即为目标产物。

由谱图 2 可知,在  $700\sim 830\text{ cm}^{-1}$  左右出现了苯环上的氢的特征峰,在  $1500\text{ cm}^{-1}$  出现了  $\text{C}=\text{C}$  双键的伸缩振动特征峰,在  $3000\text{ cm}^{-1}$  左右出现了  $\text{C}-\text{H}$  键的伸缩振动特征峰,以上三处特征峰说明分子中存在喹啉环结构。在  $1120\text{ cm}^{-1}$  左右,出现了苯-氯键的强特征峰,表明分子中存在苯-氯键;在  $1250\text{ cm}^{-1}$  左右,出现了  $\text{C}-\text{N}$  键的特征峰,表明分子中存在  $\text{C}-\text{N}$  键。以上分析表明,合成产物即为目标产物。

### 2.2 YSH-05 与 JAY-01 性能对比

比较酸化缓蚀剂 YSH-05 与 JAY-01 的缓蚀性能,高温条件下腐蚀速率的测定在高温高压动态腐蚀测试仪中进行。实验数据见表 1。

表 1 两大系列酸化缓蚀剂缓蚀性能比较

Table 1 Corrosion inhibition performance comparison of two types inhibitor

缓蚀剂	实验温度 /	质量分数 /%	腐蚀速率 / ( $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ )
Mannich 母体缓蚀剂	90	1.0	33.92
季铵盐母体缓蚀剂	90	1.0	30.35
酸化缓蚀剂 YSH-05	90	1.0	2.40
	130	2.5	43.66
酸化缓蚀剂 JAY-01	135	3.0	60.89
	90	1.0	1.60
酸化缓蚀剂 JAY-01	130	2.5	38.61
	135	3.0	51.39

由表 1 可知:合成的季铵盐母体缓蚀剂缓蚀效果优于 Mannich 母体缓蚀剂;在相同条件下, JAY-01 的缓蚀性能优于 YSH-05。参照中华人民共和国石油天然气行业标准 SY/T 5405—1996《酸化用缓蚀剂性能实验方法及评价指标》可知:酸化缓蚀剂 YSH-05 最高可以用于 130 下的酸化施工,而酸化缓蚀剂 JAY-01 最高可以用于 135 下的酸化施工。

### 2.3 极化曲线

采用 PAR2273 电化学测量系统,分别测定室温下加入不同种类、不同质量分数缓蚀剂的极化曲线。工作电极为待测钢片,参比电极为  $\text{Ag}, \text{AgCl}/\text{KCl}$  (Sat d),辅助电极为铂电极,同时使用第二参比电极。实验温度为 20,扫描范围相对开路电位为  $-250\sim +250\text{ mV}$ ,扫描速率为  $0.166\text{ mV}/\text{s}$ ,数据记

录由计算机自动完成<sup>[5]</sup>。

在 15% HCl 中分别加入 0.125%, 0.250%, 0.500%, 1.000% 和 2.000% 的 YSH-05 和 JAY-01 缓蚀剂,测其极化曲线,以极化电位  $E$  对极化电流密度的对数  $\lg$  作图,如图 3 和图 4 所示。

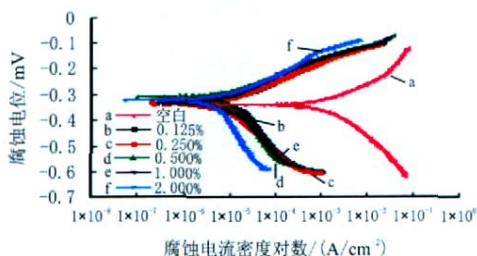


图 3 不同 YSH-05 质量分数的极化曲线

Fig 3 Polarization curves of YSH-05 with different mass fraction

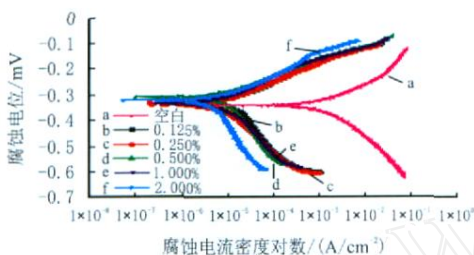


图 4 不同 JAY-01 质量分数的极化曲线

Fig 4 Polarization curves of JAY-01 with different mass fraction

在图 3 和图 4 中,从极化曲线上呈直线关系的塔菲尔区往外推,两条外推直线的交点对应的纵坐标为腐蚀电位  $E_{corr}$ ,对应的横坐标就是腐蚀电流密度对数  $\lg |i_{corr}|$ <sup>[6]</sup>。具体数据见表 2 和表 3。

表 2 加有缓蚀剂 YSH-05 的 15% HCl 中铁的电化学参数及缓蚀率

Table 2 Electrochemical parameters and corrosion rates of Fe in 15% HCl with inhibitor YSH-05

缓蚀剂质量分数 / %	$E(I=0)$ / mV	$i_{corr}$	/ %
0.000	-341.676	944.600	0.000
0.125	-322.818	15.750	98.333
0.250	-335.241	12.198	98.709
0.500	-310.105	9.922	98.950
1.000	-332.656	7.373	99.220
2.000	-322.866	5.355	99.433

由图 3 和表 2 可知,在 15% 的 HCl 中添加不同浓度的 YSH-05, A3 钢的自腐蚀电位变化幅度不大,自腐蚀电流减小,而且阴极极化曲线的塔菲尔斜率明显增大,阳极极化曲线的塔菲尔斜率也增大,但

表 3 加有缓蚀剂 JAY-01 的 15% HCl 中铁的电化学参数及缓蚀率

Table 3 Electrochemical parameters and corrosion rates of Fe in 15% HCl with inhibitor JAY-01

缓蚀剂质量分数 / %	$E(I=0)$ / mV	$i_{corr}$	/ %
0.000	-341.676	944.600	0.000
0.125	-330.414	28.180	97.017
0.250	-358.545	20.570	97.822
0.500	-356.296	17.050	98.195
1.000	-414.348	13.940	98.524
2.000	-377.757	11.070	98.828

变化没有阴极极化曲线明显。综上所述,缓蚀剂 YSH-05 对阳极过程和阴极过程均有抑制作用,但对阴极的抑制作用强于对阳极的抑制作用,所以缓蚀剂 YSH-05 是以抑制阴极过程为主的混合型缓蚀剂。

由图 4 和表 3 可知,随着缓蚀剂 JAY-01 质量分数的增加,腐蚀电流密度  $i_{corr}$  大大减小,腐蚀电位  $E_{corr}$  总体上向负方向移动,缓蚀作用主要来自对腐蚀过程的阴极反应的阻滞,由此可见缓蚀剂 JAY-01 是一种阴极型缓蚀剂。

### 2.4 吸附等温式

对于缓蚀剂 YSH-05 和 JAY-01,把实验测得的缓蚀率与溶液中缓蚀剂的浓度  $c$ ,分别按照 Langmuir 吸附等温式、Bockris-Swinkels 吸附等温式、Temkin 吸附等温式和 Frumkin 吸附等温式进行拟合。结果发现: Bockris-Swinkels 的线性关系最好,见图 5。

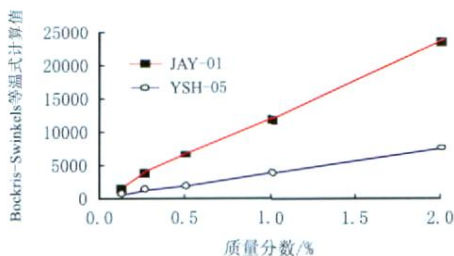


图 5 YSH-05 和 JAY-01 的 Bockris-Swinkels 吸附等温式

Fig 5 Bockris-Swinkels adsorption isotherm of YSH-05 and JAY-01

对于 YSH-05,  $n$  的取值为 2,对于 JAY-01,  $n$  的取值为 3。所以,缓蚀剂 YSH-05 和 JAY-01 在铁表面的吸附符合 Bockris-Swinkels 吸附等温式,且一个 YSH-05 缓蚀剂分子吸附时需要排挤掉吸附在金属表面上的两个  $H_2O$  分子,一个 JAY-01 缓蚀剂分子吸附时需要排挤掉吸附在金属表面上的三个  $H_2O$  分子。Bockris-Swinkels 吸附等温式为:

$$\frac{1}{(1 - \theta)^n} \times \frac{f + n(1 - f)^{n-1}}{n^n} = Kc$$

式中,  $n$  是每一个缓蚀性吸附分子吸附时需要排挤掉的吸附在金属表面上的  $H_2O$  分子的个数<sup>[7]</sup>。

### 2.5 扫描电镜分析

为了进一步研究缓蚀剂在金属表面的成膜情况,对试样表面进行了扫描电镜形貌观察。原始试片(图6(a))表面光滑均匀,由于受抛光等加工工艺的影响,表面出现少量规则的划痕。图6(b)为 N80 钢片在 90 ° 下 15% HCl 中腐蚀 1 h 后的表面形态,钢片表面总

体上呈现蜂窝状,有大量的腐蚀坑,存在严重的局部腐蚀。图6(c)为 N80 钢片在 90 ° 下,在加有缓蚀剂 YSH-05 的 15% HCl 中腐蚀 4 h 后的形态。图6(d)为 N80 钢片在 90 ° 下,在加有缓蚀剂 JAY-01 的 15% HCl 中腐蚀 4 h 后的形态,由扫描照片可以看出,钢片表面略有轻微腐蚀小坑,整体上吸附成膜十分致密。缓蚀剂分子通过吸附在金属表面形成了致密保护膜,覆盖金属的反应活性中心,阻碍了侵蚀性离子向金属表面的迁移,抑制了金属的腐蚀<sup>[8]</sup>。

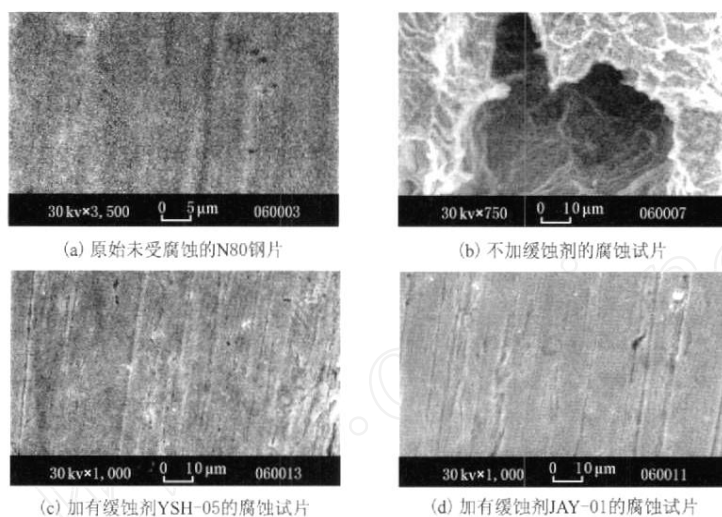


图 6 扫描电镜照片

Fig 6 Scanning electron microscope pictures

## 3 结 论

(1) 缓蚀剂 YSH-05 是以抑制阴极过程为主的混合型缓蚀剂;缓蚀剂 JAY-01 是一种阴极型缓蚀剂。

(2) 缓蚀剂 YSH-05 和 JAY-01 在铁表面的吸附符合 Bockris-Swinkels 吸附等温式,且一个 YSH-05 缓蚀性分子吸附时需要排挤掉吸附在金属表面上的两个  $H_2O$  分子,一个 JAY-01 缓蚀性分子吸附时需要排挤掉吸附在金属表面上的三个  $H_2O$  分子。

(3) 酸化缓蚀剂 YSH-05 可以满足 130 ° 下的酸化缓蚀的要求,酸化缓蚀剂 JAY-01 可以用于 135 ° 下的酸化施工;季铵盐型酸化缓蚀剂的缓蚀性能优于曼尼希碱型酸化缓蚀剂。

## 参考文献:

[1] 李京,李可,赵仕林.多元磷酸酯酸洗缓蚀剂的合成与

应用[J].天然气工业,2004,24(11):79-81.

[2] 万道正.曼尼希反应和曼尼希碱化学[M].北京:科学出版社,1986.

[3] 霍卫青.HQ-01 酸化缓蚀剂的研究[J].新乡师范高等专科学校学报,2003,17(5):19-21.

[4] 杨永飞,赵修太,邱广敏.高温酸化缓蚀剂 YSH-05 的研制[J].腐蚀与防护,2007,28(5):231-234.

[5] 李杰兰.土酸介质中碳钢高温缓蚀剂的研制[D].辽宁大连:辽宁师范大学,2004.

[6] 魏宝明.金属腐蚀理论及应用[M].北京:化学工业出版社,1985.

[7] 曹楚南.腐蚀电化学原理[M].北京:化学工业出版社,2004.

[8] 何雁,黄志宇,冯英,等.一种高温酸化缓蚀剂的合成及其性能研究[J].西南石油学院学报,2001,23(5):61-63.

(编辑助理:牛静静)

### STUDY ON THE ANTI- $\text{CO}_2$ / $\text{H}_2\text{S}$ CORROSION OF LOW-CARBON MICROALLOY STEEL

CHEN Yu-xiang<sup>1</sup>, DU Xu-dong<sup>1</sup>, FAN Zhou<sup>1</sup>, ZHANG Hu<sup>2</sup>, LU Qing-ren<sup>1</sup> (1. Graduate School, Southwest Petroleum University, Chengdu Sichuan 610500, China; 2. Petroleum Production Institute of Huabei Oilfield, CNPC, Renqiu Hebei 062500, China) *JOURNAL OF SOUTHWEST PETROLEUM UNIVERSITY (SCIENCE & TECHNOLOGY EDITION)*, VOL. 31, NO. 2, 113 - 116, 2009 (ISSN 1674 - 5086, in Chinese)

**Abstract:** To address the  $\text{CO}_2$  / $\text{H}_2\text{S}$  corrosion of low-carbon micro-alloy steel which is used in expandable tubular, based on electrochemical experiment, weight loss method and SEM, the authors of this paper research the corrosion performance and the law of the low-carbon micro-alloy steel under the conditions of  $\text{H}_2\text{S}$  only (pH = 2.9),  $\text{CO}_2$  / $\text{H}_2\text{S}$  (1:1, pH = 2.9) and  $\text{CO}_2$  / $\text{H}_2\text{S}$  (1:1, pH = 5.3). The experimental result indicates that the corrosion rate of low-carbon micro alloy steel will increase at the condition of  $\text{H}_2\text{S}$  only, as the sulfide of iron is yielding. The corrosion rate reduces when  $\text{CO}_2$  existence, because  $\text{CO}_2$  is adsorbed in the steel surface and the compact protective film is formed. As the uneven organization and the Segregation of MnS, sample surface is roughness, corrosion product films exist microcracks, pH value lowers, the rougher specimen surface is after corrosion, the more serious corrosion is

**Key words:**  $\text{CO}_2$  / $\text{H}_2\text{S}$  corrosion; low-carbon micro-alloy steel; corrosion mechanism; weight loss method; electrochemical method; SEM

### MBR - A/O FOR OIL REFINING WASTE WATER TREATMENT

LI Zhi-dong, ZHANG Yong, ZHANG Ling-ge, XIAO Xin-cheng, QU Dan-dan (Dalian Municipal Design and Research Institute of Environmental Science, Dalian Liaoning 116023, China) *JOURNAL OF SOUTHWEST PETROLEUM UNIVERSITY (SCIENCE & TECHNOLOGY EDITION)*, VOL. 31, NO. 2, 117 - 120, 2009 (ISSN 1674 - 5086, in Chinese)

**Abstract:** In this examination, the experiment with a period of 55 days is carried out for studying on the oil refining waste water treatment by MBR - A/O (integrative membrane bioreactor- anaerobic/aerobic). The results show that the average removal rate of COD and  $\text{BOD}_5$  are all over 92%, the removal rate of  $\text{NH}_3$ -N, oil and turbidity are 88%, 95%, 75% respectively, the removal rate of TP, SS, TSS and phenol are over 85%, 98%, 99%, 79% and 99.9% respectively, which explains MBR has very good treatment effect on above contamination.

**Key words:** integrative submerged membrane bioreactor; oil refining waste water; anaerobic/aerobic; reuse

### COMPARISON ON MANNICH BASE AND QUATERNARY AMMONIUM SALT HIGH-TEMPERATURE ACIDIFICATION CORROSION INHIBITOR

YANG Yong-fei, YAO Jun, ZHAO Xiu-tai, ZHAO Xiao-ke (School of Petroleum Engineering, China University of Petroleum, Qingdao Shandong 266555, China) *JOURNAL OF SOUTHWEST PETROLEUM UNIVERSITY (SCIENCE & TECHNOLOGY EDITION)*, VOL. 31, NO. 2, 121 - 124, 2009 (ISSN 1674 - 5086, in Chinese)

**Abstract:** Two corrosion inhibitors, YSH-05 and JAY-01, are synthesized respectively with ketone, aldehyde, amine and quinoline, benzyl chloride. Their performance is studied by using static weight-loss method, electrochemical polarization curve and scanning electron microscope. The results show that corrosion inhibitor JAY-01 outweighs YSH-05 and JAY-01 can efficiently be used in acidizing operation at 135 °C. YSH-05 is a mixed mode corrosion inhibitor mainly repressing negative pole process and JAY-01 is a negative pole mode corrosion inhibitor. The adsorption of

YSH-05 and JAY-01 fits Bockris-Swinkels adsorption isotherm on the iron and steel surface, and corrosion inhibitor molecules form protective layers on the surface of N80 steel, which can restrain acidic component erodes N80 steel

**Key words:** acidizing corrosion inhibitor; Mannich base; quaternary ammonium salt; comparative study; adsorption isotherms

## THE PROGRESS OF NEW TECHNOLOGIES FOR VISCOELASTIC SURFACTANT FRACTURING LIQUIDS

WANG Jun, HE Xing-gui, ZHOU Xiao-ping, WANG Ping, GUAN Xing-hua (Downhole Operation Branch of Petroleum Engineering Southwest Company, SNOPEC, Deyang Sichuan 618400, China) *JOURNAL OF SOUTHWEST PETROLEUM UNIVERSITY (SCIENCE & TECHNOLOGY EDITION)*, VOL. 31, NO. 2, 125 - 129, 2009 (ISSN 1674 - 5086, in Chinese)

**Abstract:** The progress of viscoelastic surfactant fracturing liquids study is grouped into four parts, they are the study and acknowledge of gel-forming and gel-breaking mechanism of the viscoelastic surfactant fracturing liquids, R and D and optimization of the surfactant, the property evaluation and research on the liquids and the last, the development of modifying hydrophobic (associated) polymer and the viscoelastic surfactant multiple fracturing liquids. The liquids contain no polymer, in salty agent, they can form gel automatically and no crosslinker is needed, when oil, gas and water are produced from formations, the gel will be broken automatically and no gel breaker is needed. There are only several types of additives, is convenient to formulate the liquids and is operable, the height of the fracture can be effectively controlled with low friction in operation in tight reservoir. There is low leak-off quantity and minor formation damage. After fracturing, the recovery is enhanced considerably, is suitable for the fracturing of the reservoirs with the permeability, lower than  $5 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ . The enhancement of modifying hydrophobic (associated) polymer preparation and application can decrease the cost of viscoelastic surfactant fracturing liquids which is the research direction of the liquids.

**Key words:** fracturing fluids; viscoelastic surfactant; modifying hydrophobic (associated) polymer; study; progress; application

## APPLICATION OF WAVELET THRESHOLD DE-NOISING IN FLUE GAS TURBINE SIGNAL ANALYSIS

WANG Hao, ZHANG Lai-bin, WANG Zhao-hui, DUAN Li-xiang, LIANG Wei (Fault Diagnosis Laboratory, School of Mechanical and Electronic Engineering, China University of Petroleum, Changping Beijing 102249, China) *JOURNAL OF SOUTHWEST PETROLEUM UNIVERSITY (SCIENCE & TECHNOLOGY EDITION)*, VOL. 31, NO. 2, 130 - 134, 2009 (ISSN 1674 - 5086, in Chinese)

**Abstract:** Because of the influence of the noise contained in vibration signal, the nonlinear characteristic parameters of flue gas turbine are usually extracted incorrectly. In order to eliminate the noise, the wavelet threshold de-noising is applied in this paper. Firstly, the algorithm of this method is introduced. It is based on the theory of wavelet transform. The threshold and threshold function are selected and improved. By wavelet decomposition, the wavelet coefficients of the original signal and the noise on different scales are obviously different. According to this, the scale of decomposition can be chosen properly. Secondly, this method is tested by the signal of Lorenz attractor and the flue