

文章编号: 1001-5620(2010)02-0072-02

# 曼尼希碱及其复配缓蚀剂对 N80 钢的缓蚀性能

任晓光<sup>1,2</sup>, 周继敏<sup>2</sup>, 刘丹<sup>2</sup>, 李林<sup>2</sup>, 宋永吉<sup>1,2</sup>

(1. 北京石油化工学院化学工程学院, 北京; 2. 北京化工大学化学工程学院, 北京)

**摘要** 通过在实验室配制酸性体系, 采用 CMB-4510A 缓蚀剂快速测定仪测试腐蚀速率, 评价了在酸性体系中曼尼希碱及其与钼酸钠、十六烷基三甲基溴化铵的二元或三元复配物对 N80 钢缓蚀性能的影响。结果表明, 曼尼希碱能在金属表面形成完整的保护层, 阻止了铁离子向溶液中扩散和溶液中的 H<sup>+</sup> 移向金属的腐蚀反应过程, 从而使腐蚀反应速度减慢, 达到了金属缓蚀的目的; 曼尼希碱与其复合物之间具有良好的协同效应, 有效地降低了金属表面的腐蚀速率, 当曼尼希碱与钼酸钠的复配质量比为 1:1、曼尼希碱与十六烷基三甲基溴化铵的加量比例为 1:2 以及三者质量比为 1:2:2 时缓蚀效果最好。

**关键词** 曼尼希碱; 缓蚀剂; 腐蚀速率; 协同效应

**中图分类号**: TE892

**文献标识码**: A

酸化是指将酸液注入地层, 将堵塞油、气、水路的腐蚀产物黏土类物质等腐蚀溶除, 以恢复或增加地层渗透率, 实现油气井增产、水井增注的一种技术<sup>[1]</sup>。酸化技术虽然可以增加采油率, 但在酸化过程中所使用的酸液对设备及管道具有一定的腐蚀性, 因此, 在酸化过程中必须添加缓蚀剂。采用醛、酮、胺为原料合成的曼尼希碱缓蚀剂, 分子量小, 结构稳定, 低毒, 因此在酸化作业中普遍应用<sup>[2]</sup>。在前人研究防腐的基础上<sup>[3-4]</sup>, 合成有机缓蚀剂曼尼希碱, 再采用 CMB-4510A 缓蚀剂快速测定仪评价了曼尼希碱与它缓蚀剂的复配协同缓蚀作用, 并找到最佳的工艺条件, 为钻井酸化作业过程中提供可靠的数据。

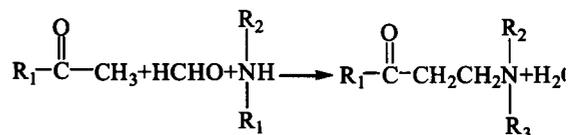
## 1 实验

### 1.1 实验仪器及试剂

CMB-4510A 缓蚀剂快速测定仪, N80 钢; 环己胺, 苯乙酮, 37% 甲醛溶液, 无水乙醇, 盐酸, 氯化钠, 氯化镁, 氯化钙, 碳酸氢钠, 硫酸钠, 丙酮, 钼酸钠, 钨酸钠, 硫脲。

### 1.2 曼尼希碱的制备<sup>[5]</sup>

曼尼希碱缓蚀剂是由含有活泼氢的酮、醛及胺缩合生成的一种 β-氨基酮, 曼尼希碱反应 (Mannich) 通式如下。式中 R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> 和 R<sub>3</sub> 为烷基或芳基。



在装有回流冷凝管、温度计和搅拌器装置的三口烧瓶中, 加入一定量的环己胺和无水乙醇, 搅拌, 用 15% 盐酸调 pH 值至 2 左右, 然后按一定的比例加入甲醛和苯乙酮并升温。温度保持在 95~100 °C 之间回流 24 h, 得到深红色的液体。降低温度, 当颜色逐渐变为棕红色时, 得到产物。产物不经分离纯化直接用于评价。

### 1.3 实验方法

将 8 g/L NaCl、3 g/L MgCl<sub>2</sub>、2.5 g/L CaCl<sub>2</sub>、4 g/L NaHCO<sub>3</sub>、3.35 g/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 配制成稀溶液后混合, 用盐酸调节 pH 值到 4.5, 分别考察曼尼希碱及其钼酸钠、十六烷基三甲基溴化铵复配的各种工艺参数

**基金项目**: 国家自然科学基金 (20676017); 北京市属市管人才强教计划资助项目; 北京市教委 URT 资助项目。

**第一作者简介**: 任晓光, 教授, 1956 年生。地址: 北京市大兴区黄村清源北路 19 号北京石油化工学院研 07 (周继敏收); 邮政编码 102617; E-mail: zjm1029@yeah.net。

对 N80 钢的腐蚀速率影响。

该实验使用 CMB-4510A 腐蚀监测装置测量腐蚀速率, 所用的 N80 钢表面积为  $4 \text{ cm}^2$ , 经砂纸打磨后分别用丙酮、乙醇清洗, 干燥, 装在探头上备用, 测量时间为 12 h 和 24 h, 测量间隔为 15 min 和 30 min, 腐蚀速率的单位为 mm/a。

CMB-4510A 缓蚀剂快速评定仪由中科院金属研究所国家金属腐蚀控制工程技术研究中心生产, 采用弱极化技术准确测量电化学参数 B 值, 避免传统线性极化法测量 B 值采用估算的理论误差; 运用交流阻抗测量技术通过高频区测量, 有效地消除溶液电阻 IR 降的影响, 尤其适合介质电阻较高的腐蚀环境。其装置示意图见图 1。

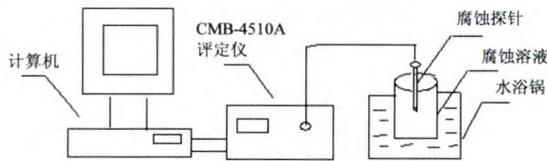


图 1 在线腐蚀监测实验装置示意图

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同浓度曼尼希碱对腐蚀速率的影响

图 2 是  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 、pH 值为 4.5 时改变曼尼希碱缓蚀剂浓度对 N80 钢腐蚀速率的影响。

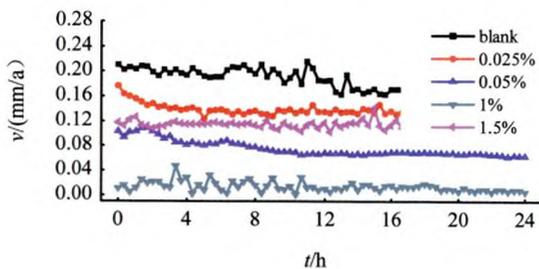


图 2 曼尼希碱浓度对 N80 钢腐蚀速率的影响

由图 2 可看出, 随着缓蚀剂浓度的增加, 腐蚀速率明显降低, 但当浓度继续升高至 1.5% 时, 腐蚀速率升高, 反而促进了腐蚀。这是因为曼尼希碱缓蚀剂分子中含有多个带有孤对电子的氧原子和氮原子, 而且在氧、氮或氮、氮之间隔着 2 个或 3 个非配位原子, 分子中的极性基团吸附在金属表面, 改变了金属的双电层结构, 提高了金属离子化过程

的活化能, 而缓蚀剂分子中的非极性基团远离金属表面作定向排列, 形成一层憎水的保护膜, 成为腐蚀反应物扩散的屏障, 从而使腐蚀反应得到抑制, 但只有在特定浓度范围内才有利于保护膜的形[6]。当缓蚀剂浓度为 1% 时, 腐蚀速率很小, 约为  $0.02 \text{ mm/a}$ , 缓蚀效果非常好。

### 2.2 以曼尼希碱为主剂, 考察二元复配对腐蚀速率的影响

图 3、图 4 是在  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 、pH 值为 4.5 条件下以 0.025% 曼尼希碱为主剂, 分别与钼酸钠、十六烷基三甲基溴化铵二元复配对 N80 钢腐蚀速率的影响。

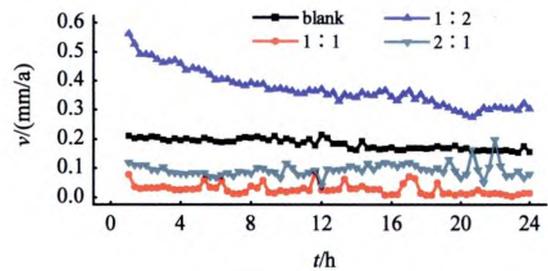


图 3 曼尼希碱与钼酸钠复配对 N80 钢腐蚀速率的影响

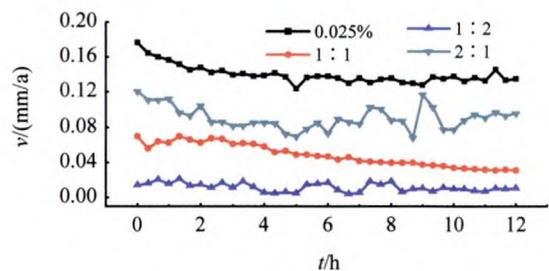


图 4 曼尼希碱与十六烷基三甲基铵复配对 N80 钢腐蚀速率的影响

由图 3 可知, 曼尼希碱与钼酸钠有很好的缓蚀协同作用, 这是因为钼酸钠与基体金属发生反应形成以  $[\text{Fe}-\text{MoO}_4-\text{Fe}_2\text{O}_3]$  为主要成分的钝化膜, 这种膜有效地阻止了  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  穿过膜向溶液扩散和腐蚀介质向金属表面迁移, 从而抑制了金属腐蚀, 但该膜并非十分致密。当加入曼尼希碱缓蚀剂之后, 在钼酸钠形成的钝化膜上又形成了杂环化学物吸附层, 从而形成一层三维网络结构的钝化膜, 有效地阻止金属离子的扩散, 缓蚀效果明显, 当曼尼希碱与钼酸钠质量比为 1:1 时, 缓蚀效果最好, 腐蚀速率约为  $0.02 \text{ mm/a}$ 。(下转第 80 页)

## 4 结论及认识

1. 超低侵害钻井液技术在大庆油田喇嘛甸区块钻井施工中应用,能够显著提高高渗低压油层的井径质量和固井延时声变质量。该技术可以在类似喇嘛甸地区的高渗低压油层钻井中进行推广应用。

2. 超低侵害钻井液处理剂在现场试验中出现黏度增高的问题,可通过调整其聚合物的含量,并适当增加惰性材料,以降低使用时的增黏效果,提高泥饼质量。

## 参考文献

- [1] 孙金声,张家栋,黄达全,等.超低渗透钻井液防漏堵漏技术研究与应用[J].钻井液与完井液,2005,22(4):21-24.
- [2] 孙金声,林喜斌,张斌,等.国外超低渗透钻井液技术综述[J].钻井液与完井液,2005,22(1):57-59.
- [3] 鄢捷年.钻井液工艺学[M].第1版.东营:石油大学出版社,2003:1-20.

(收稿日期2009-10-12; HGF=1001N4; 编辑 王小娜)

(上接第73页)

由图4可知,曼尼希碱与十六烷基三甲基溴化铵复配后的腐蚀速率明显小于单独加入曼尼希碱的腐蚀速率,十六烷基三甲基溴化铵是一种阳离子表面活性剂,当体系中加入少量表面活性剂时,即能大大降低表面张力改变体系界面状态,从而产生润湿或反润湿、乳化或破乳、起泡或消泡以及加溶等一系列作用,以达到缓蚀的作用,2者的协同作用,弥补了曼尼希碱量形成保护膜的空隙。当曼尼希碱与十六烷基三甲基溴化铵质量比为1:2时,缓蚀效果最佳,腐蚀速率降到约0.025 mm/a。

### 3.3 以曼尼希碱为主剂,考察三元复配对腐蚀速率的影响

在50℃、pH值为4.5时,以0.025%曼尼希碱为主剂,考察其与钼酸钠、十六烷基三甲基溴化铵的三元复配物对N80钢腐蚀速率的影响,结果见图5。由图5可知,三元复配物的腐蚀速率明显低于单独使用曼尼希碱,3者之间具有良好的缓蚀协同作用,当其质量比为1:2:2时,缓蚀作用最好。

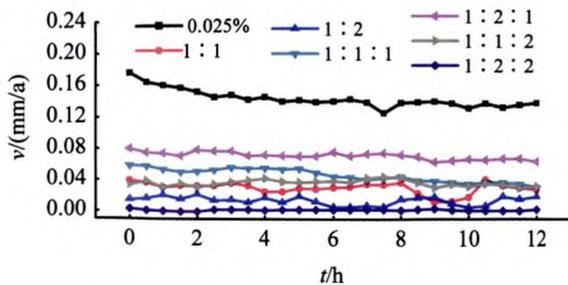


图5 曼尼希碱与钼酸钠、十六烷基三甲基溴化铵复配对N80钢腐蚀速率的影响

## 4 结论

1. 曼尼希碱能在金属表面形成较完整的疏水保护层,阻止了铁离子向溶液中扩散和溶液中的 $H^+$ 移向金属的腐蚀反应过程,从而使腐蚀反应速度减慢,达到了金属缓蚀的目的。当缓蚀剂浓度为1%时,缓蚀的效果最佳,腐蚀速率约为0.02 mm/a。

2. 曼尼希碱缓蚀剂与钼酸钠、十六烷基三甲基溴化铵无论是二元或三元复配使用时,对N80钢都具有良好的协同缓蚀作用。当曼尼希碱与钼酸钠复配质量比为1:1、曼尼希碱与十六烷基三甲基溴化铵的加入量的比例为1:2以及三者比例为1:2:2时缓蚀效果最好。

## 参考文献

- [1] 唐浩,李建波,刘莉,等.酸化用缓蚀剂制备及其性能[J].精细石油化工进展,2007,9(3):4-6.
- [2] 何雁,黄志宇,冯英.一种高温、酸化缓蚀剂的合成及其性能研究[R].西南石油学院学报,2001,23(5):61-63.
- [3] 王江,何耀春,王纪孝,等.酸性介质缓蚀剂KA-O1的合成与评价[J].油田化学,1997,14(2):119-122.
- [4] 欧阳维真,许淳淳,岳丽杰.带锈铸铁在含 $Cl^-$ 介质中闭塞区化学状态的研究[J].北京化工大学学报(自然科学版),2004,31(5):57-59.
- [5] 刘德新,邱广敏,赵修太.高温酸化缓蚀剂的合成与筛选[J].钻采工艺,30(4):119-120.
- [6] 王道正,曼尼希反应和曼尼希碱化学[M].北京科学出版社,1986:78-84.

(收稿日期2009-11-11; HGF=1001N4; 编辑 王小娜)