

加重酸腐蚀性能试验评价

编译：李小刚 杨兆中 王棠昱（西南石油学院研究生院）
 审校：刘廷元（西南石油学院图书馆）

摘要 加重酸一般由酸液与卤化盐类或者浓缩的卤化水（例如：氯化钠、氯化钙、溴化钠、溴化钙或者溴化锌与溴化钙的混合物等）混合制得。盐类或卤水的选择主要考虑加重酸性质和对成本效率的要求。关于酸性物质的腐蚀与缓蚀剂有许多相关信息出版。然而，有关加重酸对管材的腐蚀行为研究，极少有相关信息报道。腐蚀试验数据表明，卤水加重酸体系的腐蚀性与同浓度的淡水制备酸体系（常规酸）的腐蚀性相比要高很多。应用加重酸时，某些符合常规酸的腐蚀缓蚀剂或缓蚀剂组合并不能为常规油田管材提供令人满意的腐蚀保护。因而提出，对加重酸的评估要注意酸的兼容性和效率，保持其浓度与溶解特性。

关键词 加重酸 腐蚀性能 缓蚀剂 试验评价

一、引言

多年来，酸化增产工作液广泛应用于完井或者后续修井作业的井筒清洗、基质酸化和压裂酸化等施工环节。根据施工类型和地层伤害性质，用到的酸液可以是盐酸（HCl）、盐酸-氢氟酸（HCl-HF）、有机酸（如：乙酸、甲酸或它们的混合物）。有时根据工程要求，为了防止气侵、地层流体过分混合与密度分离，或为了保持静水压力等，需要提高酸液密度从而用到加重酸。加重酸可以用于储层改造、管柱清洗、除垢、除聚合物伤害等。加重酸使用方式与常规酸相同。

石油界已经开发出一些在井下条件下能够有效保护金属管材的缓蚀剂或缓蚀剂组合。但是，有关这些缓蚀剂和缓蚀剂组合在加重酸中的有效性，却极少有文献报道。与使用常规酸一样，在处理高温储层时使用加重酸同样存在风险性。腐蚀试验结果清楚地表明，加重酸的腐蚀性比同浓度的常规酸的腐蚀性要高得多，甚至大相径庭。因此，就加重酸对金属材料的腐蚀行为进行研究已经成为一个关键

的问题。

本次研究的目的在于对 200 ~ 230°F 温度下加重酸对井下金属材料的腐蚀性进行评价。评价主要关注盐水类别缓蚀剂（或缓蚀剂组合）对加重酸腐蚀性的影响。基于实验室评价得到的数据，将为增产作业中需要的腐蚀性低、配伍性好的有效酸液体系设计提供基本的指导。

二、腐蚀评价

1. 试验材料：盐水、金属试件和加重盐酸

本次加重酸试验研究中使用了几种盐水，包括 10.0ppg (lb/gal) 的 NaCl、11.6ppg 的 CaCl₂、12.5ppg 的 NaBr、14.2ppg 的 CaBr₂ 溶液，以及 19.2ppg 的 ZnBr₂ 与 CaBr₂ 混合溶液。这些盐水很容易获取，钻井液或者盐水服务公司将其称为高密度盐水或工业盐水。

腐蚀试验用到的金属试件为 N-80 碳钢和 13Cr 钢材料。

用来加重的试验用的酸液包括 5%、7.5%、10%、15% 的盐酸，它们分别加入 NaCl、CaCl₂、NaBr、CaBr₂ 溶液，以及 ZnBr₂/CaBr₂ 混合溶液，以加重到一定浓度。试验中，所有的酸液将加入缓蚀剂（或缓蚀剂组合）以抑制腐蚀。表 1 列出了缓蚀剂（或缓蚀剂组合）评价的种类及其用量。在各种酸液中对这些缓蚀剂（或缓蚀剂组合）性能进行试验，试验证明，它们在高温下能够有效地保护 N-80 碳钢和 13Cr 钢材料。

表 1 缓蚀剂和缓蚀剂组合评价

缓蚀剂体系	含有的缓蚀剂和增效组分
缓蚀剂 A	2 ~ 4 gal/t 的缓蚀剂 A
缓蚀剂 B	2 ~ 15 gal/t 的缓蚀剂 B
缓蚀剂组合	12 ~ 30 gal/t 的缓蚀剂 B, 15 ~ 40 ppt 的增效组分 C
缓蚀剂组合	12 ~ 30 gal/t 的缓蚀剂 B, 15 ~ 40 ppt 的增效组分 C, 10 gal/t 增效组分 D

2. 酸腐蚀试验与评价标准

首先采用玻璃细珠对每一金属试件进行打磨，除去表面锈斑。试件在试验前后均进行称重，以确

定腐蚀速率。试验在压力为 3000 lb/in^2 (G) 的腐蚀高压釜装置中以预期温度进行。试验结束后, 用丙酮清洗试件, 然后轻轻鼓风除去残留的缓蚀剂 (或缓蚀剂组合), 在显微镜下观测试件蚀点形态。

在酸化期 (酸接触时间) 内, 酸液对管材腐蚀速率评价低于 0.050 lb/ft^2 在业内是允许的。此外, 蚀点评价的标准应基于后面提到的蚀点形态表征。就酸化而言, 蚀点形态等于或大于 “2” 所表征的范围时认为是不可接受的, 尽管重量损失腐蚀速率可能不是很高。

3. 蚀点大小形态表征

0: 试件表面没有蚀点;

0~1: 试件表面形成一个或者几个非常小而浅的蚀点;

2: 试件表面形成小而浅的针眼状蚀点;

3: 试件表面形成的小蚀点尺寸为 $\frac{1}{32} \sim \frac{1}{16} \text{ in}$;

4: 试件表面形成的小蚀点尺寸大于 $\frac{1}{16} \text{ in}$;

5: 试件表面形成大孔洞或者随机分布的深蚀点。

4. 试验结果与讨论

表 2 所示为 200°F 下浓度 7.5% 的 HCl 经 14.5ppg $\text{ZnB}_2/\text{CaB}_2$ 加重后, 持续 6h 腐蚀试验的结果。

表 2 200°F 下加重 HCl 6h 腐蚀试验结果

7.5% HCl	金属	腐蚀速率 (lb/ft^2)	蚀点形态
RA/2gp.t的缓蚀剂 A	N-80	0.014	0
RA/2gp.t的缓蚀剂 A	13Cr	0.023	0
WA/2gp.t的缓蚀剂 A	N-80	0.216	>2
WA/2gp.t的缓蚀剂 A	13Cr	0.337	>2
WA/4gp.t的缓蚀剂 A	N-80	0.147	>2
WA/4gp.t的缓蚀剂 A	13Cr	0.271	>2
RA/4gp.t的缓蚀剂 B	N-80	0.007	0
RA/2gp.t的缓蚀剂 B	13Cr	0.020	0
WA/4gp.t的缓蚀剂 B	N-80	0.146	>2
WA/4gp.t的缓蚀剂 B	13Cr	0.288	>2
WA 缓蚀剂组合	N-80	0.025	0~1
WA 缓蚀剂组合	13Cr	0.017	1

注: RA 为常规酸, WA 为加重酸

在常规酸中加入缓蚀剂 A 后, N-80 碳钢和 13Cr 钢的腐蚀速率在行业允许的范围。但是, 在加重酸中加入缓蚀剂 A, 得到的腐蚀速率却远远大于业内允许的 0.050 lb/ft^2 。增加缓蚀剂 A 的浓度至 100%, 或加入缓蚀剂 B 以增强缓蚀性能, 但

是对两试件表面并没有产生有效的防护。此外, 所有的 N-80 和 13Cr 表面蚀点形态都超出了业内允许的范围。加入的 $\text{ZnB}_2/\text{CaB}_2$ 对缓蚀剂 A、B 的性能产生了决定性的影响。由此可见, 加重酸腐蚀性较之常规酸显著增加。当采用缓蚀剂组合时, 两金属试件的腐蚀都得到了有效的控制。因此, 缓蚀剂组合通过 $\text{ZnB}_2/\text{CaB}_2$ 盐水进行加重, 能够有效地抑制酸的腐蚀性。

在 230°F 下, 酸液被各种盐水加重后, 对 N-80 进行 6h 试验。经 CaCl_2 盐水加重, 在 5% HCl 中加入缓蚀剂组合能够对 N-80 起到保护作用; 但是当酸液浓度升高到 10%, 尤其升高到 15% 后, 它的缓蚀防护效果锐减, 此时的腐蚀速率是允许值的 5 倍。当缓蚀剂组合采用含 NaCl 、 NaBr 、 CaB_2 和 $\text{ZnB}_2/\text{CaB}_2$ 的 HCl 酸液加重时, 酸液对 N-80 试件腐蚀速率很低, 一般在 $0.005 \sim 0.013 \text{ lb/ft}^2$ 之间, 与常规酸的腐蚀速率相同。从实验结果很清楚地看到, NaCl 、 NaBr 、 CaB_2 和 $\text{ZnB}_2/\text{CaB}_2$ 的加入不会降低缓蚀剂组合的性能, 但加入 CaCl_2 却对其性能有决定性的影响。

230°F 下, 在 13Cr 试件上进行 24h 腐蚀试验。所有的常规盐酸体系对 13Cr 的腐蚀都能分别得到有效控制。但是, 当在 CaCl_2 盐水密度增加后的 HCl 中加入缓蚀剂组合时, 其腐蚀性显著升高, 尤其当酸浓度为 10% 和 15% 时, 腐蚀速率分别是允许腐蚀速率的 3.4 倍和 6.8 倍。这就再次说明 CaCl_2 的加入降低了低缓蚀剂组合的性能。当缓蚀剂组合用在 NaCl 、 NaBr 、 CaB_2 和 $\text{ZnB}_2/\text{CaB}_2$ 加重酸液中以后, 除了 CaB_2 加重的浓度 15% 的 HCl 对 13Cr 的腐蚀速率为 0.057 lb/ft^2 外, 其余情况的腐蚀速率均在 0.05 lb/ft^2 以下。当在此 15% 的 HCl 中加入缓蚀剂组合后, 腐蚀得到控制, 腐蚀速率降为 0.033 lb/ft^2 。

如前所述, CaCl_2 对缓蚀剂组合的性能有不利影响。因此, 为了确定 CaCl_2 加重盐酸的腐蚀性能否得到控制, 在酸液中分别加入缓蚀剂 B 和增效组分 C、D, 在 230°F 条件下对 13Cr 进行 24h 以上的缓蚀有效性试验。表 3 所列的试验结果表明, 仅在加入缓蚀剂 B 与增效组分 C、D (即缓蚀剂组合) 的情况下, 才能对 5% 和 10% 的盐酸产生缓蚀效果, 当酸浓度为 15% 时, 缓蚀剂就失效了。这就表明要抑制 CaCl_2 加重盐酸的腐蚀性非常困难。

表 3 230°F下，13Cr试件在 10.8ppg CaCl₂加重 HCl中试验持续 24h以上的腐蚀速率

HCl浓度	缓蚀剂(组合)	腐蚀速率 (lb/ft ²)	蚀点形态
5% HCl	15gp 缓蚀剂 B	0.197	0
5% HCl	15gp 缓蚀剂 B + 35ppt 增效组分 C	0.103	0
5% HCl	30gp 缓蚀剂 B + 30ppt 增效组分 C	0.073	0
5% HCl	20gp 缓蚀剂 B + 30ppt 增效组分 C + 10gp 增效组分 D	0.040	0
10% HCl	12gp 缓蚀剂 B + 35ppt 增效组分 C + 10gp 增效组分 D	0.036	0
15% HCl	15gp 缓蚀剂 B	0.675	3
15% HCl	15gp 缓蚀剂 B + 35ppt 增效组分 C	0.350	1
15% HCl	20gp 缓蚀剂 B + 40ppt 增效组分 C	0.419	3
15% HCl	30gp 缓蚀剂 B + 30ppt 增效组分 C	0.506	1
15% HCl	20gp 缓蚀剂 B + 30ppt 增效组分 C + 10gp 增效组分 D	0.180	0

进行酸化施工设计时，酸液浓度主要依据酸液对地层矿物或外来物质的移动性或者溶解性的影响来确定。与常规酸浓度相同的加重酸，由于加入了盐水和缓蚀剂，其腐蚀速率却与常规酸显著不同。例如：加有缓蚀剂 A 或 B 的 ZnBr₂/CaBr₂ 加重酸液的腐蚀性比同浓度的常规酸大得多；在加入缓蚀剂组合后，其腐蚀性就得到了有效的控制。在 CaCl₂ 溶液加重 HCl 中，缓蚀剂组合在低酸液浓度（5%）情况下对 N⁻80 有防护作用，但是酸液浓度升高后（10% 和 15%）就失去了缓蚀效力。在对 13Cr 所有的防护试验中，情况亦是如此。加入缓蚀剂组合后，5% 和 10% 的盐酸对 13Cr 的腐蚀得到有效控制，但是 15% 盐酸对 13Cr 的腐蚀速率依然超过了允许值。很明显，CaCl₂ 溶液和 ZnBr₂/CaBr₂ 溶液对缓蚀剂（或缓蚀剂组合）的性能有显著的影响。此外，缓蚀剂组合能抑制 NaCl、NaBr、CaBr₂ 加重的盐酸对 N⁻80 和 13Cr

的腐蚀性。但是，要抑制 CaBr₂ 加重的 15% 的盐酸对 13Cr 的腐蚀，需要加入缓蚀剂组合。由此可见，不仅盐水的种类，而且缓蚀剂（或缓蚀剂组合）也会对加重酸的腐蚀性产生显著的影响。关于盐水和缓蚀剂组分间相互作用还需要做进一步研究。

对缓蚀剂（或缓蚀剂组合）性能评价表明，用于常规酸的缓蚀剂（或缓蚀剂组合）对加重酸的腐蚀性抑制效果不佳。研究表明，缓蚀剂组合、在加有缓蚀剂 B、增效组分 C 或增效组分 C、D 混合物情况下，能够有效地抑制经 NaCl、NaBr、CaBr₂ 和 ZnBr₂/CaBr₂ 加重的酸液的腐蚀性。研究表明，在缓蚀剂中附加增效组分是抑制加重酸在高温或长期暴露情况下的腐蚀性的可选途径。因此，选择合适的缓蚀剂组合对加重酸的腐蚀性控制、对酸化施工的成功而言非常关键。

三、结论

- 1、所用盐水种类对加重酸腐蚀性有显著影响。
- 2、CaCl₂ 和 ZnBr₂/CaBr₂ 溶液对缓蚀剂（或缓蚀剂组合）的性能有决定性影响。经 CaCl₂ 加重的盐酸腐蚀性能很难抑制。
- 3、NaCl、NaBr、CaBr₂ 对缓蚀剂组合性能没有影响或很微小。
- 4、在常规酸中使用的一些缓蚀剂（或缓蚀剂组合）对加重酸的使用效果不佳。
- 5、缓蚀剂与增效组分结合使用能更有效地控制加重酸的腐蚀性。
- 6、在进行酸化施工设计时，极力推荐进行酸液腐蚀室内试验，以确定缓蚀剂（或缓蚀剂组合）的有效性。

资料来源于美国《SPE 93271》
(收稿日期 2005-09-19)

多层酸化工序研究及应用

酸化是油井增产、水井增注的主要措施之一，现有的酸化工序存在耐压耐温低、分层酸化层段少、不易反洗井等问题。通过对酸化封隔器结构、胶筒密封件结构、胶筒胶料的配方和多层开关的研究，使该酸化工序基本满足了中、低渗透层酸化压力高、酸化层段多的需要。现场施工最高压力达 40MPa，酸化层段达 3 层，施工后能够顺利反洗井，提高东部老区中、低渗透层段的开发效果。

盛国富 供稿