



中华人民共和国石油天然气行业标准

SY/ T 5405—1996

酸化用缓蚀剂性能试验方法及 评价指标

1996-12-15 发布

1997-06-30 实施

中国石油天然气总公司 发布

目 次

前言

| | |
|---------------------------------|--------|
| 1 范围 | (1) |
| 2 引用标准 | (1) |
| 3 常压静态腐蚀速率、缓蚀率测定方法及议价指标 | (1) |
| 4 高温高压动态腐蚀速率、缓蚀率测定方法及评价指标 | (6) |
| 5 乏酸中缓蚀剂防腐蚀测定方法及评价指标 | (7) |
| 6 缓蚀剂溶解分散性测定方法及评价指标 | (10) |
| 7 缓蚀剂对岩心渗透率损害试验方法 | (11) |
| 8 恒电位极化曲线法测定缓蚀剂的缓蚀率及评价指标 | (13) |
| 附录 A (提示的附录) 试验数据记录表格式 | (17) |

前 言

本标准对 SY 5405—91《盐酸酸化缓蚀剂性能的试验方法及评价指标》和 SY 5451—92《土酸酸化缓蚀剂试验方法及评价指标》进行了综合、修订、补充。

本标准规定了六项酸化用缓蚀剂性能试验方法及评价指标。

本标准保留了原标准中经实践证明适合我国酸化用缓蚀剂性能试验方法的部分内容；增补了下列内容：

——乏酸腐蚀试验方法，以测定乏酸中缓蚀剂防腐蚀、防点蚀性能；

——长岩心流动试验方法，以测定缓蚀剂对地层损害的程度和深度。

本标准力求实用，删除了原标准 SY 5451—92 中：

——第 7 章稀土酸中通氧动态腐蚀试验方法；

——第 9 章缓蚀剂在酸中残渣分析方法；

——第 11 章现场试验方法。

本标准参考美国 ASTM / G3—89 标准，增补了：

恒电位极化曲线法测定腐蚀速率，以直接、快速测定缓蚀剂缓蚀性能。

本标准为适应技术发展需要，力求先进准确，吸收采纳了下列美国 ASTM 标准系列的部分内容：

——ASTM / G1—90 (1994) 中 6.2.5，以避免标记试片时产生应变区；

——ASTM / G31—72 (1990) 中 7.3.1，通过计算统一规定试片孔径；

——ASTM / G31—72 (1990) 中 8.9.2，统一规定单位试片表面积用酸体积；

——ASTM / G46—94 中 A₁，规定测点蚀显微镜放大倍数为 200 倍；

——ASTM / G46—94 中 6.3.2，以正确描述点蚀程度；

——ASTM / G46—94 中 6.2.1，统一规定点蚀指标；

——ASTM / G3—89 (1994)，以规定腐蚀试验中的电化学方法。

本标准从生效之日起，同时代替 SY 5405—91 及 SY 5451—92。

本标准的附录 A 是提示的附录。

本标准由石油工业标准化技术委员会提出并归口。

本标准由中国石油天然气总公司石油勘探开发科学研究院廊坊分院负责起草。

本标准主要起草人 郭 彬 胡恩安 张汝生

酸化用缓蚀剂性能试验方法及评价指标

1 范围

本标准规定了油(气)田盐酸及土酸酸化用缓蚀剂性能的试验方法及评价指标。
本标准适用于油(气)田盐酸及土酸酸化用缓蚀剂的筛选和评价。

2 引用标准

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。本标准出版时,所示版本均为有效。所有标准都会被修订,使用本标准的各方应探讨使用下列标准最新版本的可能性。

GB/T 6680—1986 液体化工产品采样通则

SY/T 5336—1996 岩心常规分析方法

3 常压静态腐蚀速率、缓蚀率测定方法及评价指标

3.1 方法原理

采用挂片失量法。在常压、温度不高于 90℃ 条件下,将已称量的试片分别放入恒温的未加和加有缓蚀剂的酸溶液中,浸泡到预定时间后,取出试片,清洗、干燥处理后称量,计算失量、平均腐蚀速率及缓蚀率。

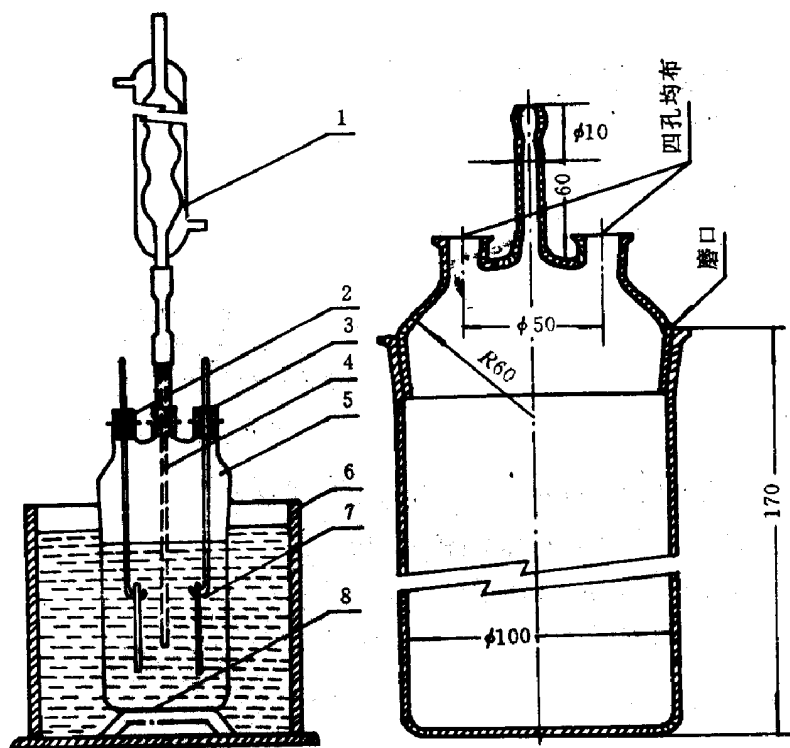
3.2 仪器及试剂

3.2.1 仪器:

- a) 常压静态腐蚀试验装置(见图 1、图 2);
- b) 分析天平:感量 0.1mg;
- c) 恒温水浴:工作温度为室温~95℃,控温精度为±1℃;
- d) 游标卡尺:精度 0.02mm;
- e) 反应容器(玻璃瓶、塑料瓶);
- f) 干燥器。

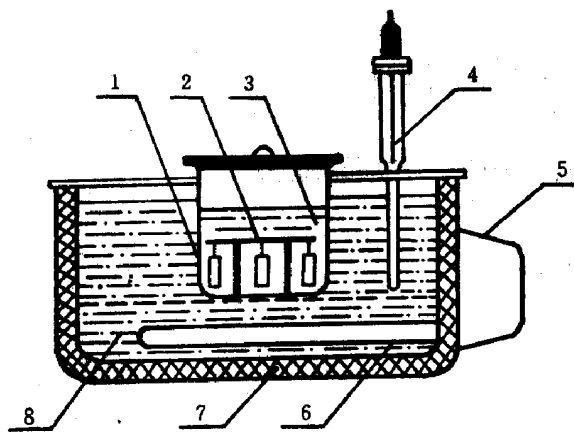
3.2.2 试剂:

- a) 盐酸:质量分数为 36%~38%,化学纯;
- b) 氢氟酸:质量分数为 40%,化学纯;
- c) 丙酮:化学纯;
- d) 石油醚:化学纯;
- e) 无水乙醇:化学纯;
- f) 缓蚀剂:工业品;
- g) 氢氧化钠标准溶液:0.5mol/L;
- h) 甲基橙指示液:1g/L;
- i) 酚酞指示液:10g/L。



1—回流冷凝器；2—胶塞；3—挂钩；4—温度计；
5—反应容器；6—恒温水浴；7—试片；8—反应容器支架

图1 盐酸酸化用常压静态腐蚀试验装置



1—塑料杯；2—试片及试片架（聚四氟乙烯）；3—酸液；
4—水银接触温度计；5—电源；6—电加热器；7—保温套；8—水浴

图2 土酸酸化用常压静态腐蚀试验装置

3.3 试片制备

3.3.1 试片加工:

选用 N—80 油管作试片材料，试片加工时，严禁热处理、锻压及敲打。

3.3.2 试片尺寸:

试片的形状及尺寸，见图 3。

3.3.3 试片打磨:

试片用 350[#]或 400[#]金相砂纸打磨，除去斑痕和毛刺，打磨后仍有缺陷的试片不应使用。

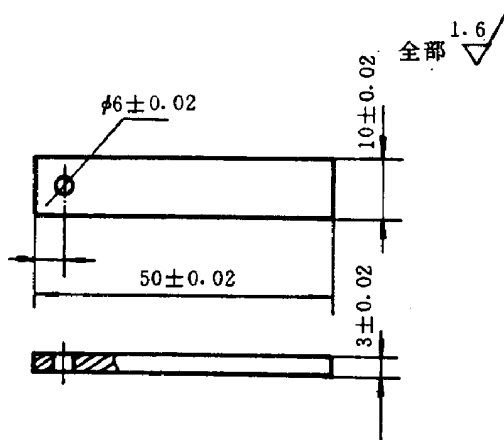


图3 室内测定试片

3.3.4 试片清洗和称量:

3.3.4.1 将已打磨的试片用镊子夹持, 在丙酮或石油醚中用软刷清洗除去油污。

3.3.4.2 在无水乙醇中浸泡约 1min 后取出用冷风吹干或晾干, 放入干燥器内待称量。

3.3.4.3 放入干燥器 20min 后称量 (精确至 0.0001g) 并作记录, 再储存于干燥器内待用。

3.4 酸的配制

3.4.1 盐酸的配制:

根据测定要求, 按公式 (1) 和 (2) 计算配制一定体积、一定质量分数的盐酸所需要的浓盐酸和蒸馏水用量。配制时, 边搅拌, 边将浓盐酸缓慢加入蒸馏水中, 搅拌均匀。用滴定法测定其实际浓度, 测定误差不超过 ± 0.2%。最后加入缓蚀剂。

浓盐酸用量按公式 (1) 计算:

$$V_0 = \frac{V \cdot \rho \cdot W}{\rho_0 \cdot W_0} \dots\dots\dots(1)$$

- 式中: V_0 ——浓盐酸用量, cm^3 ;
- ρ_0 ——浓盐酸密度, g/cm^3 ;
- W_0 ——浓盐酸质量分数, %;
- V ——所配制的盐酸体积, cm^3 ;
- ρ ——所配制的盐酸密度, g/cm^3 ;
- W ——所配制的盐酸质量分数, %。

蒸馏水用量按公式 (2) 计算:

$$V_{\text{水}} = (V \cdot \rho - V_0 \cdot \rho_0) / \rho_{\text{水}} \dots\dots\dots(2)$$

- 式中: $V_{\text{水}}$ ——蒸馏水用量, cm^3 ;
- $\rho_{\text{水}}$ ——室温下水的密度, g/cm^3 。

3.4.2 土酸的配制:

根据测定要求, 按公式 (3)、(4) 和 (5) 计算配制一定体积、一定质量分数的土酸所需的浓盐酸、浓氢氟酸及蒸馏水用量。配制时需用塑料容器, 按先蒸馏水, 后浓盐酸, 再浓氢氟酸的顺序缓慢、搅拌加入, 配好后搅拌混匀; 用滴定法测定其实际浓度, 测定误差不超过 ± 0.2%; 最后加入缓

蚀剂。

浓盐酸用量按公式(3)计算:

$$V_1 = \frac{V' \cdot \rho' \cdot W'}{\rho_1 \cdot W_1} \quad \dots\dots\dots(3)$$

式中: V_1 ——所配土酸中浓盐酸用量, cm^3 ;
 V' ——所配土酸体积, cm^3 ;
 ρ' ——所配土酸密度, g/cm^3 ;
 W' ——所配土酸中盐酸质量分数, %;
 ρ_1 ——浓盐酸密度, g/cm^3 ;
 W_1 ——浓盐酸质量分数, %。

浓氢氟酸用量按公式(4)计算:

$$V_2 = \frac{V' \cdot \rho' \cdot W'}{\rho_2 \cdot W_2} \quad \dots\dots\dots(4)$$

式中: V_2 ——所配土酸中浓氢氟酸用量, cm^3 ;
 ρ_2 ——浓氢氟酸密度, g/cm^3 ;
 W_2 ——浓氢氟酸质量分数, %。

蒸馏水用量按公式(5)计算:

$$V'_{\text{水}} = (V' \cdot \rho' - V_1 \cdot \rho_1 - V_2 \cdot \rho_2) / \rho_{\text{水}} \quad \dots\dots\dots(5)$$

式中: $V'_{\text{水}}$ ——所配土酸中蒸馏水用量, cm^3 。

3.5 常压静态腐蚀速率及缓蚀率测定步骤

3.5.1 试片标记:

取已制备的试片, 用游标卡尺测量其尺寸, 将塑料线系在试片孔上, 以塑料线的打结数作为同组试片的编号, 并将其几何尺寸、质量记在附录 A (提示的附录) 表 A1 中。

3.5.2 测定条件:

测定条件在表 1 中给出。

3.5.3 根据每平方厘米试片表面积酸液用量 20cm^3 , 把按 3.4 配制的酸液倒入反应容器, 按图 1 或图 2 接好装置, 将反应容器放入恒温水浴, 打开水浴加热电源, 使反应容器中的酸液升温至所需测定温度范围内。

3.5.4 将试片单片吊挂, 三片一组, 分别放入未加、加有缓蚀剂的各两份平行酸液中, 保证试片全部表面与酸液相接触, 记录反应开始时间。

3.5.5 反应到预定时间, 切断电源取出试片, 观察腐蚀状况并作详细记录。

3.5.6 观察后将试片立即用水冲洗, 再用软毛刷刷洗; 剪掉塑料线, 同时将编号记在干净的滤纸上; 最后用丙酮、无水乙醇逐片洗净, 并将试片放在编了号的滤纸上。

3.5.7 试片称量:

用冷风吹干, 放在干燥器内干燥 20min 后称量, 精确至 0.0001g。

3.6 计算

3.6.1 腐蚀速率按公式(6)计算:

$$v_i = \frac{10^6 \Delta m_i}{A_i \cdot \Delta t} \dots\dots\dots(6)$$

式中: v_i ——单片腐蚀速率, $g/(m^2 \cdot h)$;
 Δt ——反应时间, h;
 Δm_i ——试片腐蚀失量, g;
 A_i ——试片表面积, mm^2 .

表 1 常压静态腐蚀速率测定条件及缓蚀剂评价指标

| 酸液类型 | 试验温度 ℃ | 反应时间 h | 酸液质量分数 % | | 缓蚀剂 质量分数 % | 缓蚀剂评价指标 | | |
|------|-----------|-----------|-------------|-----|------------------|--------------------------|-------|--------|
| | | | HCl | HF | | 一级 | 二级 | 三级 |
| | | | | | | g / (m ² · h) | | |
| 盐酸 | 60 | 4 | 15 | — | 0.3~1.0 | 2~3 | >3~4 | >4~5 |
| | | | 20 | | | 3~4 | >4~5 | >5~8 |
| | 90 | | 15 | | 0.5~1.0 | 3~4 | >4~5 | >5~10 |
| | | | 20 | | | 3~5 | >5~10 | >10~15 |
| 土酸 | 60 | | 7.5 | 1.5 | 0.3~0.5 | 0.5~1 | >1~3 | >3~8 |
| | | | 12 | 3 | | 2~3 | >3~5 | >5~10 |
| | 90 | | 7.5 | 1.5 | 0.5~1.0 | 2~3 | >3~5 | >5~10 |
| | | | 12 | 3 | | 3~5 | >5~10 | >10~15 |

3.6.2 试片表面积按公式 (7) 计算:

$$A_i = (L \cdot a + a \cdot b + b \cdot L) \cdot 2 \dots\dots\dots(7)$$

式中: L ——试片长, mm;
 a ——试片宽, mm;
 b ——试片厚, mm.

3.6.3 平均腐蚀速率按公式 (8) 计算:

$$\bar{v} = \frac{v_1 + v_2 + v_3}{3} \dots\dots\dots(8)$$

式中: \bar{v} ——每组平行样平均单片腐蚀速率, $g/(m^2 \cdot h)$;
 v_1, v_2, v_3 ——分别为同组的三块试片的腐蚀速率, $g/(m^2 \cdot h)$.

在同一试验条件下, 应作两次平行试验, 所取算术平均值为总平均腐蚀速率; 测空白酸的腐蚀速率时, 不加缓蚀剂。

3.6.4 缓蚀率按公式 (9) 计算:

$$\eta = \frac{\bar{v}_0 - \bar{v}}{\bar{v}_0} \times 100 \quad \dots\dots\dots(9)$$

式中: η ——缓蚀率, %;

\bar{v}_0 ——未加缓蚀剂的总平均腐蚀速率, $g/(m^2 \cdot h)$;

\bar{v} ——加有缓蚀剂的总平均腐蚀速率, $g/(m^2 \cdot h)$ 。

3.6.5 试验数据相对误差规定:

试验数据相对误差规定在表 2 中给出。

3.6.6 评价指标:

评价指标在表 1 中给出。

表 2 试验数据相对误差规定

| 平均腐蚀速率 $g/(m^2 \cdot h)$ | 相对误差 % |
|-----------------------------|-----------|
| 0.5~10 | ± 15 |
| > 10~20 | ± 10 |
| > 20~40 | ± 6 |
| > 40 | ± 3 |

4 高温高压动态腐蚀速率、缓蚀率测定方法及评价指标

4.1 方法原理

采用高温高压动态腐蚀仪, 按测定温度、压力, 应用挂片失量法进行测定。

4.2 仪器及试剂

4.2.1 仪器:

高温高压动态腐蚀测定仪 (见图 4)。

a) 工作温度: 0~200℃, 精度±1℃;

b) 工作压力: 0~20MPa; 精度±0.1MPa;

c) 转速: 0~600r/min。

4.2.2 试剂:

所用试剂按 3.2.2 中给出的细则。

4.3 试片制备

试片制备按 3.3。

4.4 酸的配制

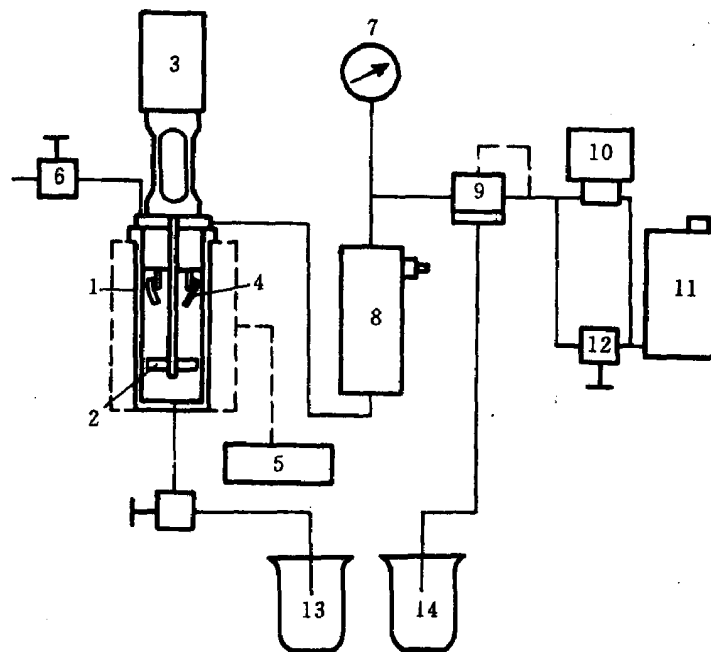
酸的配制按 3.4。

4.5 高温高压动态腐蚀测定步骤

4.5.1 试片标记:

试片标记按 3.5.1 给出的细则。

4.5.2 测定条件:



1—高压釜；2—搅拌器；3—磁耦合电机；4—试片；5—温控器；
6—卸压阀；7—压力表；8—调压室；9—背压溢流阀；10—气动液
压泵；11—储油池；12—卸压阀；13—塑料烧杯(残酸收集)；14—塑料烧杯(溢流液收集)

图4 高温高压动态腐蚀测定仪

测定条件在表3中给出。

4.5.3 装调仪器:

根据每平方厘米试片表面积酸液用量 20cm^3 ，把按3.4制备的定量酸液倒入高压釜体内，将试片吊在挂片器上，安装搅拌、密封、挂片组件并拧紧，接好管线。开启测定仪电源，以仪器最快升温速率设置加热程序及所需测定温度。

4.5.4 打开高压氮气源阀门，调节气压阀，启动泵，使釜内压力略低于测定压力。

4.5.5 当温度达到测定所需温度，通过卸压阀调节反应容器压力为测定所需压力，启动搅拌马达，调节到测定所需转速，记录测定开始时间。

4.5.6 反应到预定时间，切断电源。卸去酸液，迅速取出试片，观察腐蚀状况并作详细记录。

4.5.7 试片清洗:

试片清洗按3.5.6给出的细则。

4.5.8 试片称量:

试片称量按3.5.7给出的细则。

4.6 计算

计算按3.6。

4.7 试验数据相对误差规定

试验数据相对误差规定在表2中给出。

4.8 评价指标

评价指标在表3中给出。

5 乏酸中缓蚀剂防腐蚀测定方法及评价指标

5.1 方法原理

5.1.1 乏酸中缓蚀剂防平均腐蚀的测定方法原理:

采用静态、动态腐蚀速率、缓蚀率测定方法，测定酸化施工后期，酸液 pH 值下降到 3~4 时乏酸的平均腐蚀速率。

表 3 高温高压动态腐蚀速率测定条件及缓蚀剂评价指标

| 酸液类型 | 试验温度 ℃ | 试验压力 MPa | 搅拌速度 r/min | 反应时间 h | 酸液质量分数 % | | 缓蚀剂 质量分数 % | 缓蚀剂评价指标 | | | | | | | |
|------|-----------|-------------|---------------|-----------|-------------|--------|------------------|-----------------------|---------|----------|-----|---------|-----|-------|--------|
| | | | | | HCl | HF | | 一级 | 二级 | 三级 | | | | | |
| | | | | | | | | g/(m ² ·h) | | | | | | | |
| 盐酸 | 100 | 16.0 | 60 | 4 | 15 | — | 1.0~2.0 | 3~5 | >5~10 | >10~15 | | | | | |
| | | | | | 20 | | | 5~10 | >10~15 | >15~20 | | | | | |
| | 120 | | | | 15 | | 1.0~2.0 | 10~20 | >20~30 | >30~40 | | | | | |
| | | | | | 20 | | | 20~30 | >30~40 | >40~50 | | | | | |
| | 140 | | | | 15 | | 2.0~3.0 | 30~40 | >40~50 | >50~60 | | | | | |
| | | | | | 20 | | | 40~50 | >50~60 | >60~70 | | | | | |
| | 160 | | | | 15 | | 3.0~4.0 | 70~80 | >80~90 | >90~100 | | | | | |
| | | | | | 20 | | | 60~70 | >70~80 | >80~100 | | | | | |
| | 180 | | | | 15 | | 4.0~5.0 | 70~80 | >80~100 | >100~120 | | | | | |
| | | | | | 20 | | | 70~80 | >80~100 | >100~120 | | | | | |
| | 土酸 | | | | 100 | | 16.0 | 60 | 4 | 7.5 | 1.5 | 1.0~1.5 | 3~5 | >5~7 | >7~15 |
| | | | | | | | | | | 12 | 3 | | 4~7 | >7~12 | >12~20 |
| 120 | | 7.5 | 1.5 | 1.5~2.0 | 10~15 | >15~25 | | | | >25~30 | | | | | |
| | | 12 | 3 | | 15~20 | >20~30 | | | | >30~40 | | | | | |
| 140 | | 7.5 | 1.5 | 2.0~3.0 | 20~25 | >25~30 | | | | >30~40 | | | | | |
| | | 12 | 3 | | 25~30 | >30~40 | | | | >40~50 | | | | | |
| 160 | | 7.5 | 1.5 | 3.0~4.0 | 30~40 | >40~50 | | | | >50~60 | | | | | |
| | | 12 | 3 | | 35~50 | >50~60 | | | | >60~70 | | | | | |
| 180 | | 7.5 | 1.5 | 4.0~5.0 | 50~70 | >70~80 | | | | >80~100 | | | | | |
| | | 12 | 3 | | 60~80 | >80~90 | | | | >90~110 | | | | | |

5.1.2 乏酸中缓蚀剂防点蚀测定方法原理:

用点蚀测深仪测量点蚀深度，用实体显微镜测点蚀直径以检测腐蚀试验后试片表面腐蚀状况，及缓蚀剂防点蚀性能。

5.2 仪器及试剂

5.2.1 仪器:

- a) 岩心粉碎机;
- b) 标准筛: SSW 0.15 / 0.1;
- c) WS 型数显袖珍 pH 计 (测量范围 0.0~14.0pH, 准确度: ± 0.2pH) 或同类产品;

- d) 点蚀测深仪: 测量范围 0~5mm, 精度 0.02mm;
 e) 实体显微镜: 放大倍数 200 倍;
 f) 其余按 3.2.1、4.2.1 给出的细则。

5.2.2 试剂:

- a) 碳酸钙, 化学纯;
 b) 现场岩心;
 c) 其余与 3.2.2 同。

5.3 乏酸的制备

5.3.1 直接取现场施工返排乏酸 (测定时不另加缓蚀剂)。

5.3.2 用现场岩样制备乏酸:

5.3.2.1 取现场岩样粉碎, 使 80% 以上岩样碎屑通过 SSW 0.15/0.1 标准筛网, 取筛下岩样粉末供试验用。

5.3.2.2 取一定量的按 3.4 配制的测定所需浓度的盐酸 (碳酸盐岩) 或土酸 (砂岩), 加入所需浓度的缓蚀剂, 搅匀; 边搅拌边加入过筛岩样粉末, 使反应液的 pH 值为 3.5 (用 pH 计测定), 过滤, 滤液用作试验。

5.3.3 用碳酸钙制备盐酸酸化时的乏酸:

取一定量的测定所需浓度的盐酸与相应数量完全反应的碳酸钙反应, 搅拌, 反应后, 用 6mol/L 盐酸调至 pH 为 3.5 (用 pH 计测定), 再加所需用量的缓蚀剂。

5.4 试验步骤

5.4.1 常压静态试验按 3.5, 高温高压动态试验按 4.5, 其中反应时间皆为 24h~48h。

5.4.2 用点蚀测深仪, 观测静态或动态腐蚀试验后的试片, 并在整个试片表面上找出最大点蚀深度 (h_{\max})。

5.4.3 用实体显微镜, 在整个试片表面上找出点蚀最严重的区域, 统计、记录该区域 1cm^2 (正方形) 内的点蚀孔数 (N) 和最大点蚀面积 (S), 记录在附录 A (提示的附录) 表 A2 中。

5.5 结果计算及表述

5.5.1 平均腐蚀速率按 3.6.1、3.6.2 给出的细则计算。

5.5.2 金属点蚀的程度用点蚀因数表述; 按公式 (10) 计算:

$$f = \frac{h_{\max}}{\bar{h}} \quad \dots\dots\dots(10)$$

式中: f ——点蚀因数, 无量纲;

h_{\max} ——最大点蚀深度, mm;

\bar{h} ——平均点蚀深度, mm。

平均点蚀深度按公式 (11) 计算:

$$\bar{h} = \frac{10^{-3} \Delta m}{\rho_g \cdot A} \quad \dots\dots\dots(11)$$

式中: \bar{h} ——平均点蚀深度, mm;

Δm ——腐蚀失量, g;

ρ_g ——(N-80) 钢的密度, g/cm^3 ;

A ——试片面积, mm^2 。

5.6 评价指标

5.6.1 乏酸中缓蚀剂防平均腐蚀评价指标:

防平均腐蚀评价指标在表 4 中给出。

表 4 乏酸中缓蚀剂防腐蚀评价指标

| 温度 ℃ | 一级 | 二级 | 三级 |
|---------|------------------------------------|----------|----------|
| | 平均腐蚀速率 g / (m ² · h) | | |
| 60 | 0.1~0.2 | >0.2~0.3 | >0.3~0.5 |
| 90 | 0.3~0.5 | >0.5~0.7 | >0.7~1.0 |
| 100 | 0.5~0.7 | >0.7~1.0 | >1.0~1.5 |
| 120 | 1.5~2 | >2~4 | >4~6 |
| 140 | 2.5~3 | >3~5 | >5~7 |
| 160 | 3~4 | >4~6 | >6~8 |
| 180 | 5~6 | >6~9 | >9~12 |

5.6.2 乏酸中缓蚀剂防点蚀评价指标:

防点蚀评价指标在表 5 中给出。

表 5 乏酸的点蚀评价指标

| 等级 | 点蚀孔数 个 / m ² | 最大点蚀面积 mm ² | 最大点蚀深度 mm | 点蚀因数 |
|----|----------------------------|---------------------------|--------------|------|
| 1 | 2.5 × 10 ³ | 0.5 | 0.4 | 160 |
| 2 | 1.0 × 10 ⁴ | 2.0 | 0.8 | 320 |
| 3 | 5 × 10 ⁴ | 8.0 | 1.6 | 640 |

6 缓蚀剂溶解分散性测定方法及评价指标

6.1 方法原理

通过观测缓蚀剂溶解分散状况, 评价缓蚀剂与酸液体系的配伍性。

6.2 仪器及试剂

6.2.1 仪器:

- 玻璃恒温水浴: 工作温度为室温~95℃, 控温精度为±1℃;
- 具塞比色管: 100mL;
- 具塞透明带刻度塑料筒: 100mL;
- 注射器或移液管: 5.0mL。

6.2.2 试剂:

与 3.2.2 同。

6.3 测定步骤

6.3.1 按 3.4.1, 3.4.2 配制备一定体积所需质量分数的酸液:

6.3.2 接通恒温水浴电源，升温至测定温度（控温精度： $\pm 1^{\circ}\text{C}$ ）。

6.3.3 将已配好的酸液 100mL 倒入具塞比色管（盐酸）或透明塑料筒（土酸）中，然后用注射器或移液管向具塞比色管或透明塑料筒中，加入质量分数为酸化设计时的 1.2 倍的缓蚀剂，盖上瓶盖，摇动 5min 混合均匀。

6.3.4 将已混合均匀含缓蚀剂的酸液瓶放入已恒温的水浴中，并保持酸液液面低于恒温水浴水平面。

6.3.5 在测定温度下，定时观察酸液外观的变化情况并作详细定性描述，记录在附录 A（提示的附录）表 A2 中，主要内容是：酸液体系是否透明清亮均相分散、是否有乳化絮凝、是否有液/液相分层、是否有固相沉淀等现象。观察时间视需要为 24h~48h。

6.4 评价指标

评价指标在表 6 中给出。

表 6 缓蚀剂溶解分散性评价指标

| 指标 | 观察时间 h | 溶解分散状况 |
|----|-----------|------------------------------------|
| 一级 | 24~48 | 酸液透明清亮，无液/液相分层，无液/固相分离 |
| 二级 | | 酸液不透明，但仍是均匀的液体，并在试验时间内液体稳定，无分层，无沉淀 |

7 缓蚀剂对岩心渗透率损害试验方法

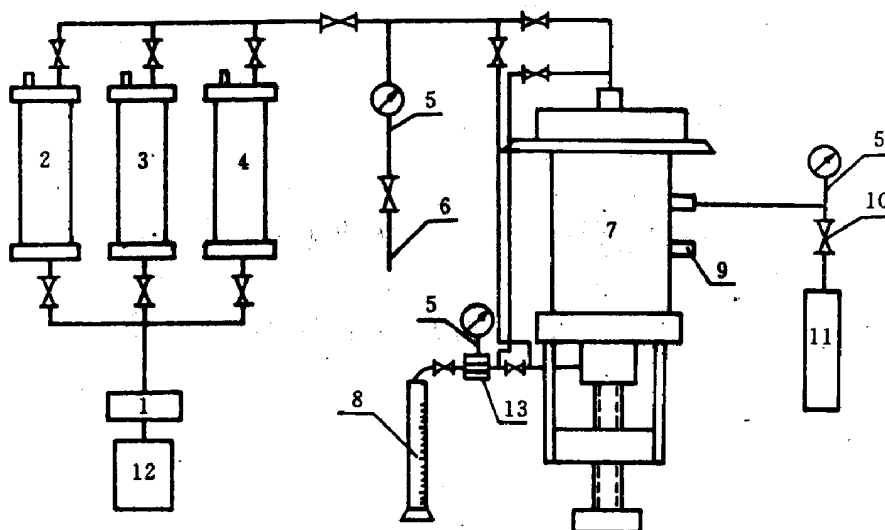
7.1 方法原理

将缓蚀剂水溶液挤入天然岩心，用煤油测量挤入缓蚀剂水溶液前、后天然岩心的渗透率，比较渗透率的变化，测定缓蚀剂对岩心渗透率损害的程度。

7.2 仪器及材料

7.2.1 仪器：

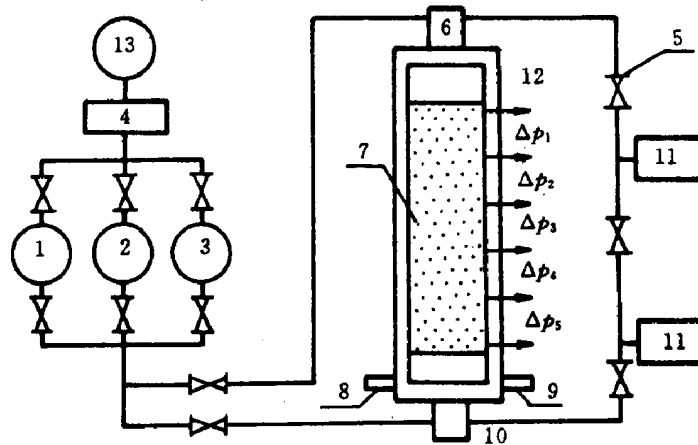
a) 短岩心流动试验仪（见图 5）；



1—恒流泵；2—氯化钾水溶液高压容器；3—缓蚀剂溶液高压容器；4—煤油高压容器；
5—压力表；6—放空；7—岩心夹持器；8—量筒；9—温控器；10—阀门；11—手动高压泵；
12—盛水容器；13—回压调节器

图 5 短岩心流动仪

- b) 长岩心流动试验仪 (见图 6);
- c) 岩心钻取装置;
- d) 岩心端面研磨装置;
- e) 岩心洗油装置;
- f) 岩心气测渗透率装置;
- g) 恒温干燥箱, 300℃ (控温精度: $\pm 2^\circ\text{C}$);
- h) 毛细管粘度计;
- i) 游标卡尺, 200mm (精度 0.01mm);
- j) 秒表。



1—氯化钾水溶液高压容器; 2—缓蚀剂溶液高压容器; 3—煤油高压容器; 4—恒流泵;
5—电动阀门; 6—正向注入端; 7—岩心夹持器; 8—围压调节接口; 9—温度接口; 10—反向注入端;
11—回压调节器; 12—压力接口; 13—盛水容器

图 6 长岩心流动仪

7.2.2 材料:

- a) 岩心;
- b) 氯化钾: 化学纯;
- c) 煤油: 工业品, 脱水、脱色;
- d) 缓蚀剂: 工业品。

7.3 岩心的制备和处理

7.3.1 钻取与地层流体流动方向相同的圆柱状岩心, 两端面磨平且与圆柱面垂直, 直径 $(2.54 \pm 0.02)\text{cm}$, 长度 5.00~7.00cm。

7.3.2 岩心的清洗、孔隙体积测定及气体渗透率的测定按 SY 5336—1996 中第 3~5 章之规定执行。

7.3.3 选择气体渗透率不小于 $10 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ 的岩心供试验, 岩心用质量分数为 2% 的氯化钾水溶液饱和。

7.4 测定步骤

7.4.1 用毛细管粘度计测量试验温度下的煤油粘度。

7.4.2 配制质量分数为 2% 氯化钾水溶液和一定缓蚀剂浓度的质量分数为 2% 氯化钾水溶液两种试验液体。

7.4.3 短岩心测定步骤:

7.4.3.1 准确测量岩心长度 L 及直径 ϕ 。

7.4.3.2 按图 5 接好装置。

7.4.3.3 正向挤入质量分数为 2% 氯化钾水溶液至流量、压力稳定后，正向挤入煤油，至流量、压力稳定，并将流量、压力记录于附录 A（提示的附录）表 A4 中。

7.4.3.4 将含有试验所需浓度缓蚀剂的质量分数为 2% 氯化钾水溶液反向挤入岩心，至少挤入 20 倍岩心总孔隙体积，直至流量、压力稳定。

7.4.3.5 正向挤入煤油，流量、压力稳定后记录于表 A4 中。

7.4.4 长岩心测定步骤：

7.4.4.1 选配已加工的岩心 3~5 段，准确测量长度 L 及直径 ϕ 。

7.4.4.2 将岩心装入岩心夹持器中，按图 6 连接并调试长岩心流动试验仪，记录各段岩心长度于表 A4。

7.4.4.3 按 7.4.3.3 操作，记录流量和各段压差。

7.4.4.4 将 20 倍总岩心孔隙体积的含一定浓度缓蚀剂的质量分数为 2% 氯化钾水溶液反向挤入岩心。

7.4.4.5 按 7.4.3.5 操作，记录流量和各段压差。

7.5 试验测定结果计算

7.5.1 短岩心和各段长岩心渗透率按公式 (12) 计算：

$$K_i = 10^2 \times \frac{Q \cdot \mu \cdot L_i}{\Delta p \cdot A_y} \quad \dots\dots\dots(12)$$

式中： K_i ——岩心渗透率， $10^{-3} \mu\text{m}^2$ ；

Q ——液体流量， mL/s ；

L_i ——岩心段长度， cm ；

A_y ——岩心段横截面积， cm^2 ；

μ ——液体粘度， $\text{mPa} \cdot \text{s}$ ；

Δp ——岩心段液体压差， MPa 。

7.5.2 缓蚀剂对短岩心、各段长岩心渗透率的损害率按公式 (13) 计算：

$$\eta_i = \frac{K_0 - K_i}{K_0} \times 100 \quad \dots\dots\dots(13)$$

式中： η_i ——岩心渗透率的损害率， $\%$ ；

K_0 、 K_i ——缓蚀剂水溶液注入前、后煤油所测渗透率， $10^{-3} \mu\text{m}^2$ ；

长岩心试验时： $i=1, 2, 3, 4, 5$ 。

8 恒电位极化曲线法测定缓蚀剂的缓蚀率及评价指标

8.1 基本原理

对于钢片在盐酸/土酸体系中的腐蚀，将阴极极化曲线的塔菲尔线性段外推至自然腐蚀电位 E_k 处，求得自然腐蚀电流密度。由未加和加有缓蚀剂时的自然腐蚀电流密度计算缓蚀率。

8.2 极化曲线测定装置

8.2.1 仪器：

a) 恒电位仪：HDV-7C 型或同类产品；

b) 辅助电极：Pt 电极；

- c) 参比电极: 饱和甘汞电极;
- d) 恒温水浴: 工作温度为室温~95℃, 控温精度±1℃;
- e) 盐桥 (带鲁金毛细管);
- f) 游标卡尺: 精度 0.02mm.

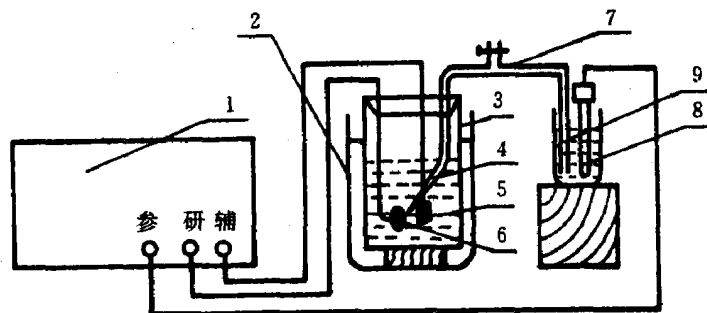
8.2.2 恒电位极化曲线测定装置:

恒电位极化曲线测定装置见图 7.

8.2.3 试剂:

- a) 氯化钾: 化学纯;
- b) 其余按 3.2.2 给出的细则.

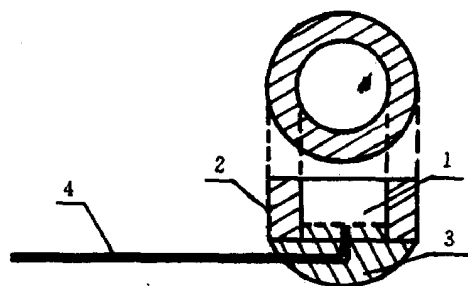
8.3 研究电极的制备



1—恒电位仪; 2—恒温槽; 3—电解池 (盐酸用玻璃烧杯, 土酸用塑料烧杯);
4—鲁金毛细管 (土酸用塑料毛细管); 5—辅助电极; 6—研究电极; 7—三通盐桥;
8—饱和甘汞电极; 9—饱和 KCl 溶液

图 7 恒电位极化曲线测定装置

将 N-80 钢片加工成直径 (1.13±0.02) cm 或 (0.80±0.02) cm, 厚 (0.50±0.02) cm 的小圆柱, 焊上直径约 1mm 的铜导线, 用丙酮擦去油污及残留焊药后, 将其镶嵌于聚四氟乙烯中, 用环氧树脂封住焊点端面 (见图 8), 待固化后, 用 01—03 金相砂纸将工作面磨至镜面 (工作面积为 1cm² 或 0.5cm²), 再用无水乙醇、丙酮擦洗, 晾干或用冷风吹干后备用。



1—N-80 钢; 2—聚四氟乙烯; 3—环氧树脂; 4—铜导线

图 8 研究电极

8.4 酸的配制

酸的配制按 3.4.

8.5 试验条件

除试验时间 (由试验过程本身稳定状态控制) 外, 其余在表 1 中给出。

8.6 恒电位极化曲线测定步骤

8.6.1 按图 7 接好装置。

8.6.2 将恒电位仪电源开关置“自然”位置，进行预热；打开恒温槽电源，将恒温槽温度调至所需温度。

8.6.3 量取 200mL 酸液倒入电解池中，用吸耳球在盐桥三通处导通酸液和参比体系的饱和氯化钾溶液。

8.6.4 研究电极浸入酸液约 15min，自然腐蚀电位稳定后（2min 内自然腐蚀电位 E_k 变化 3mV），记下自然腐蚀电位 E_k ，并将恒电位仪工作电源开关置于“极化”，工作选择置于“恒电位”，电位测量选择置于“给定”，调节电位调节旋钮给定极化电位为 $(E_k - 10)$ mV，2min 后记录极化电位和相应的极化电流，再依次降低极化电位 10mV，2min 后记录极化电位 (E) 及对应的电流值 (I)，直至极化电位为 $(E_k - 200)$ mV。

8.6.5 待测得极化电位 $(E_k - 200)$ mV 时的极化电流值后，将恒电位仪选择开关转向“自然”，待自然腐蚀电位恢复到 $(E_k \pm 3)$ mV 时，再按 8.6.4 作一次阴极极化测定，试验完后拆除装置。

8.7 数据处理

8.7.1 极化电流密度按公式 (15) 计算：

$$J = \frac{I}{A_D} \dots\dots\dots(15)$$

式中：J——极化电流密度，mA/cm²；

I——极化电流，mA；

A_D——研究电极的表面积，cm²。

8.7.2 将测得的自然腐蚀电位 (E_k)、极化电位 (E)、极化电流密度 (J) 绘于半对数坐标上，纵坐标为极化电位 E ，横坐标为极化电流密度的对数 $\lg J$ 。

8.7.3 将阴极极化曲线的塔菲尔线性段外推至自然腐蚀电位 E_k 处，求得自然腐蚀电流密度 (J_k)，如图 9。取二次试验测得的自然腐蚀电流密度算术平均值，即为该条件下的自然腐蚀电流密度。

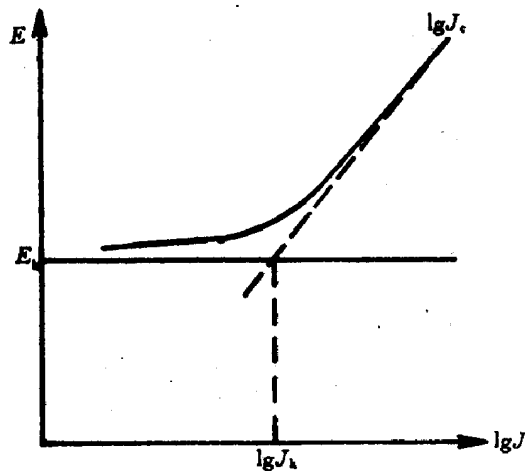


图 9 极化电位与极化电流密度的关系

8.7.4 腐蚀速率按公式 (16) 计算：

$$v_D = \frac{1.8 \times 10^{-4} J_k \cdot M}{F} \dots\dots\dots(16)$$

式中: v_D ——腐蚀速率, $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$;
 J_k ——自然腐蚀电流密度, mA/cm^2 ;
 F ——法拉第常数, $96484.6\text{C}/\text{mol}$;
 M ——铁的摩尔质量, $55.847\text{g}/\text{mol}$.

8.7.5 缓蚀率计算:

按公式(9)计算。

8.7.6 缓蚀剂评价指标:

缓蚀剂评价指标在表 1 中给出。

附录 A (提示的附录)

试验数据记录表格式

表 A1 腐蚀速率测定记录表 (格式)

试验日期: 年 月 日

| | | | |
|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 试验日期 | 年 月 日 | 试片材料 | |
| 试验温度 ℃ | | 试验开始时间 | |
| 试验压力 MPa | | 试验结束时间 | |
| 酸液配方 | | 试验时间 h | |
| 搅拌速度 r/min | | 酸液用量 mL | |
| 缓蚀剂及质量分数 % | | | |
| 试片长、宽、高 mm | $L_1 =$ $a_1 =$ $b_1 =$ | $L_2 =$ $a_2 =$ $b_2 =$ | $L_3 =$ $a_3 =$ $b_3 =$ |
| 试验前质量 g | $m_1 =$ | $m_2 =$ | $m_3 =$ |
| 试验后质量 g | $m_1' =$ | $m_2' =$ | $m_3' =$ |
| 腐蚀量 g | $\Delta m_1 =$ | $\Delta m_2 =$ | $\Delta m_3 =$ |
| 腐蚀速率 $g / (m^2 \cdot h)$ | $v_1 =$ | $v_2 =$ | $v_3 =$ |
| 平均腐蚀速率 $g / (m^2 \cdot h)$ | $\bar{v} =$ | | |
| 试片表面变化情况描述 | | | |
| 备 注 | | | |

试验人:

复核人:

审核人:

表 A2 乏酸点蚀试验记录表 (格式)

试验日期: 年 月 日

| 试片编号 | 点蚀孔数 个 / m ² | 最大点蚀面积 mm ² | 最大点蚀深度 mm | 平均腐蚀速度 g / (m ² · h) |
|------|----------------------------|---------------------------|--------------|------------------------------------|
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |

表 A3 缓蚀剂溶解分散性试验记录表 (格式)

试验日期: 年 月 日

| 编号 | | | | |
|--------------|-----|--|--|--|
| 缓蚀剂名称 及浓度 | 名称 | | | |
| | 浓度 | | | |
| 酸液类型 及浓度 | 类型 | | | |
| | 浓度 | | | |
| 试验温度 ℃ | | | | |
| 溶解分散性 描述 | 0h | | | |
| | 1h | | | |
| | 2h | | | |
| | 4h | | | |
| | 8h | | | |
| | 12h | | | |
| | 24h | | | |
| | 48h | | | |

试验人:

复核人:

审核人:

表 A4 岩心流动试验记录表 (格式)

试验日期: 年 月 日

| | | | | | | |
|------------------------------------|-----|------------|----|----------------------|--|--|
| 岩心编号 (或段) | | | | | | |
| 孔隙度 % | | | | | | |
| 气测渗透率 $10^{-3}\mu\text{m}^2$ | | | | | | |
| 缓蚀剂及质量分数 % | | | | | | |
| 缓蚀剂溶液挤入总量 mL | | | | | | |
| 缓蚀剂 | 注入前 | 压力 MPa | | | | |
| | | 流量 mL/s | | | | |
| | 注入后 | 压力 MPa | | | | |
| | | 流量 mL/s | | | | |
| 煤油粘度 mPa·s | | | | | | |
| 处理前煤油渗透率 $10^{-3}\mu\text{m}^2$ | | | | | | |
| 处理后煤油渗透率 $10^{-3}\mu\text{m}^2$ | | | | | | |
| 渗透率损害率 % | | | | | | |
| 岩心来源 | 井号 | 井深 | 层位 | 规格 | | |
| | | | | 长度 cm | | |
| | | | | 截面积 cm^2 | | |

试验人:

复核人

审核人:

