

一、酸化用缓蚀剂性能试验方法及评价指标

标准编号：SY/T 5405-1996

标准状态：现

行

替代情况：SY 5405-91 SY 5451-92

实施日期：1997-06-

30

颁布部门：中国石油天然气总公司

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，计算失重量、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；b)分析天平：感量 0.1 mg；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。

3.3 试片制备

3.3.1 试片加工

选用 N-80 油管钢作试片材料，试片加工时，严禁热处理、锻压及敲打。

3.3.2 试片尺寸：试片为长方体，尺寸为 50mm×10mm×3mm。

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。

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。

$$\text{浓盐酸用量按公式(1)计算: } V_0 = \frac{V \cdot \rho \cdot W}{\rho_0 \cdot W_0} \dots\dots\dots(1)$$

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，%。

$$\text{蒸馏水用量按公式(2)计算: } V_{\text{水}} = (V \cdot \rho - V_0 \cdot \rho_0) / \rho_{\text{水}} \dots\dots\dots(2)$$

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，配置时需用塑料容器，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。

$$\text{浓盐酸用量按公式(3)计算: } V_1 = \frac{V' \cdot \rho' \cdot W'}{\rho_1 \cdot W_1} \dots\dots\dots(3)$$

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，%。

$$\text{浓氢氟酸用量按公式(4)计算: } V_2 = \frac{V' \cdot \rho' \cdot W'}{\rho_2 \cdot W_2} \dots\dots\dots(4)$$

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，%。

$$\text{蒸馏水用量按公式(5)计算: } V_{\text{水}} = (V' \cdot \rho' - V_1 \cdot \rho_1 - V_2 \cdot \rho_2) / \rho_{\text{水}} \dots\dots(5)$$

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，质量进行记录。

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，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 —试片腐蚀速率， $\text{g}/(\text{m}^2 \text{h})$ ； 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
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： $A_i=(L a + a b+b L) 2 \dots\dots\dots (7)$

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， $\text{g}/(\text{m}^2 \text{h})$ ； v_1, v_2, v_3 —分别为同组的三块试片的腐蚀速率， $\text{g}/(\text{m}^2 \text{h})$ 。

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：
$$\eta = \frac{v_0 - \bar{v}}{v_0} \times 100 \dots\dots\dots (9)$$

式中： η —缓蚀率，%； \bar{v}_0 —未加缓蚀剂的总平均腐蚀速率， $\text{g}/(\text{m}^2 \text{h})$ ； \bar{v} —加有缓蚀剂的总平均腐蚀速率， $\text{g}/(\text{m}^2 \text{h})$ 。

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 $\text{g}/(\text{m}^2 \text{h})$	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

4.1 方法原理

采用高温高压动态腐蚀仪，按测定温度、压力，应用挂片失重法进行测定。

4.2 仪器及试剂

4.2.1 仪器：

高温高压动态腐蚀测定仪。a)工作温度：0~200℃，精度 $\pm 1^\circ\text{C}$ ；b)工作压力：0~20MPa，精度 $\pm 0.1\text{MPa}$ ；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：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，调节气压阀门，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。

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	60-70	>70-80	>80-100					
					20			70-80	>80-90	>90-100					
	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 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。

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，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)。

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

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

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 °C	一级	二级	三级
	平均腐蚀速率 $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$		
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	点蚀因素
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

a)玻璃恒温水浴：工作温度为室温~95℃，控温精度为 $\pm 1^\circ\text{C}$ ；b)具塞比色管：100mL；c)具塞透明带刻度塑料筒：100mL；d)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，并进行记录，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； b)长岩心流动试验仪； 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。

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±0.02)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 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、压力记录下来。

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，压力稳定后进行记录。

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。

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

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，mPa 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：

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

式中： η_i —岩心渗透率的损害率，%； K_0 —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略