

油田酸化缓蚀剂的研究进展

李丛妮

(陕西省石油化工研究设计院, 西安 710054)

摘 要: 在石油勘探开发过程中, 随着开采的不断深入, 开采环境越来越复杂, 开采效率越来越低。油气井酸化可以显著提高油气采收率, 但同时加剧了设备的腐蚀, 为适应这一现状, 开发油气井酸化缓蚀剂非常迫切。介绍了国内油田酸化缓蚀剂的研究现状, 主要从酸化缓蚀剂的种类、缓蚀机理、发展趋势等方面进行了阐述。对目前缓蚀效果良好并已广泛应用的曼尼希碱、咪唑啉类、季铵盐型缓蚀剂做了重点阐述, 从物理吸附、化学吸附、 π 键吸附三个方面研究了缓蚀剂的吸附机理, 并从分子结构出发, 分析了这几类常用缓蚀剂的作用机理, 同时对以后的研究工作提出了看法和建议。指出了今后酸化缓蚀剂的研究方向, 是开发从天然物质中提取, 环境友好且耐高温、耐浓酸的复合型长效缓蚀剂。

关键词: 酸化缓蚀剂; 油气井酸化; 曼尼希碱; 季铵盐; 缓蚀机理

中图分类号: TG174.42 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2016)08-0080-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.08.014

Research Progress of Oil Acidizing Corrosion Inhibitor

LI Cong-ni

(Shaanxi Research Design Institute of Petroleum and Chemical Industry, Xi'an 710054, China)

ABSTRACT: Along with deepened oil exploration and development, the mining environment has become more and more complicated and the mining efficiency become even more inefficient. Oil and gas well acidizing can significantly improve the recovery efficiency of oil and gas, but at the same time will worsen equipment corrosion. In order to adapt to this situation, the development of oil and gas well acidizing corrosion inhibitor is very urgent. This paper introduced the research status of oilfield acidizing corrosion inhibitor in China mainly from the types, corrosion mechanism and development trend of acidification corrosion inhibitor, etc. It emphasized the corrosion inhibitors which had good corrosion effect and had been used widely, such as mannich base, imidazolines, quaternary ammonium salt type corrosion inhibitor etc. It researched the adsorption mechanism of the corrosion inhibitor from physical adsorption, chemical adsorption, and π key adsorption. It also analyzed the function mechanism of several commonly used corrosion inhibitors starting from the molecular structure. In addition, it put forward opinions and suggestions to future research work. It pointed out that the future research of acidification corrosion inhibitor would focus on extracting a composite long-term corrosion inhibitor from natural substances which was environment friendly and resistant to high temperature and high-concentration acid.

KEY WORDS: acidification corrosion inhibitor; oil and gas well acidizing; mannich base; quaternary ammonium salt; corrosion mechanism

收稿日期: 2016-03-10; 修订日期: 2016-04-28

Received: 2016-03-10; Revised: 2016-04-28

作者简介: 李丛妮 (1986—), 女, 硕士, 工程师, 主要从事精细化学品与油田化学品的研究。

Biography: LI Cong-ni (1986—), Female, Master, Engineer, Research focus: fine chemicals and oil field chemicals research.

金属腐蚀问题遍及国民经济的各个领域。目前,在油井开采过程中,常常需要通过酸化来提高采收率^[1-5]。油井酸化技术是利用酸液来溶蚀岩石和渗流通道或地层裂缝内的堵塞物,从而扩大油流通道,降低油流阻力,提高油气层岩石渗透率,增加出油率。该方法虽然增加了采收率,但是酸液对油井也造成了严重的腐蚀^[6-8]。为了解决酸化液对油井套管设备的腐蚀防护问题,向体系中添加酸化缓蚀剂是目前最经济有效的方法,其工艺简便易行、投资少、适用性强,已被广泛应用^[9-11]。

加入酸化缓蚀剂,可以使油井管线设备的腐蚀速度大幅度降低,甚至不会腐蚀^[12],因此酸化缓蚀剂的研究对防止设备的腐蚀有重要意义。目前,酸化缓蚀剂的研制方向是低成本、环保、高效、无伤害。本文主要论述了目前在油田上应用较多的几类酸化缓蚀剂的现状。

1 缓蚀剂的种类

目前,在酸化过程中通常使用有机缓蚀剂,主要有曼尼希碱、酰胺类、咪唑啉类、吡啶、喹啉季铵盐类等杂原子化合物。

1.1 曼尼希碱缓蚀剂

曼尼希碱缓蚀剂是一种高效、低毒、环保型的缓蚀剂,其结构稳定,酸溶性好,低毒,耐高温耐浓酸性能好,在酸化作业中可有效抑制油气田采出水对设备的腐蚀,近年来备受重视,已大规模应用。

缓蚀剂的缓蚀性能与其分子结构密切相关。曼尼希碱是含有活泼氢原子的酮和甲醛(或其他醛)及胺发生不对称缩合反应,活泼氢原子被胺甲基取代,生成酮醛胺缩合物^[13-14]。其中酮可以是丙酮、苯乙酮、环己酮;胺可以是伯胺、仲胺或氨,如二甲胺、二乙胺、环己胺、乙二胺、苯胺等。发生曼尼希反应时,在 H^+ 的催化下,醛和胺会发生亲核加成反应,失去质子,且氮上的电子发生转移,脱去一分子水,得到亚胺离子中间体。酮在酸性条件下变成稀醇结构,亚胺离子作亲核试剂,进攻含活泼氢的稀醇结构,失去质子,得到曼尼希碱^[15-16]。

李谦定等^[17]以伯胺、甲醛、苯乙酮和丙酮为原料合成的曼尼希碱主剂,与丙炔醇、有机增效剂复配后,得到一种高效酸化缓蚀剂。缓蚀剂加量为

1% (文中涉及浓度、添加量的百分数均为质量分数)时可以使 N80 钢在 90 °C、20%盐酸中的腐蚀速率降到 $0.96 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,缓蚀性能优异。王红艳等^[18]以伯胺、肉桂醛、苯乙酮为原料,合成了一种新的混合型 Mannich 碱酸化缓蚀剂,对 P110 钢的吸附作用符合 Langmuir 单分子等温吸附规律,缓蚀效果良好。王京光等^[19]以环己胺、甲醛、苯乙酮为原料合成曼尼希碱,然后与丙炔醇等增效剂复配,得到了一种以抑制阴极为主,作用机理主要为几何覆盖效应的混合型缓蚀剂,在 60 °C、20%的盐酸中只需加入 0.5%,酸化缓蚀效果良好。赵修太等^[20]以四种不同的有机胺、芳香酮、甲醛为原料合成了曼尼希碱 MNX,复配四种不同的增效剂,制备出耐温可达 150 °C、在盐酸、氢氟酸和土酸中均具有良好缓蚀性能的 YSH 系列高温酸化缓蚀剂。李克华等^[21]以肉桂醛、硫脲和苯乙酮为原料合成了一种曼尼希碱酸化缓蚀剂,在 15%盐酸中,当缓蚀剂加量为 1.0%时,N80 钢片的腐蚀速率为 $0.4082 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。

1.2 咪唑啉类缓蚀剂

咪唑啉又叫氢化咪唑,分子中含有以 O、N 等原子为中心的极性基团和以 C、H 为中心的非极性基团。酸性介质中加入咪唑啉缓蚀剂,与金属表面接触后能形成单分子的吸附膜,可以改变 H^+ 的氧化还原电位,同时也可以络合溶液中的某些氧化剂,从而降低电位,起到缓蚀的作用。单纯的咪唑啉缓蚀剂的溶解性能较差,为改变这一缺陷,常对其进行改性,生成具有取代基的咪唑啉化合物。在咪唑啉环上引入烷基或者烷基芳烃,这些供电子基团可以提高环上的电子云密度,咪唑啉环上的 $p-\pi$ 共轭使得其与 Fe 原子的吸附作用大大增强,缓蚀性能大大提高^[22-25]。同时,这些疏水基团的引入可以提高咪唑啉的疏水性,从而增加吸附膜的致密性。

咪唑啉类缓蚀剂优良的缓蚀性能表现为:在盐酸、硫酸、磷酸、柠檬酸等酸性介质中,使碳钢、黄铜、铝、铝合金等的腐蚀速率明显降低,尤其对含硫化氢、高矿化度地层的腐蚀具有较好的抑制作用,在油气田开发中被广泛应用。

熊颖等^[26]以油酸、二乙烯三胺为原料,通过脱水缩合合成了一种油酸咪唑啉,复配增效剂后,制备了在 20%盐酸、90 °C 条件下,加量为 1%时缓蚀率达 99.1%的酸化缓蚀剂。张光华等^[27]利用两步

法,首先以苯甲酸、二乙烯三胺为原料,二甲苯为携水剂,生成咪唑啉,再进行季铵化反应,合成了对碳钢缓蚀效果良好的三苯环咪唑啉季铵盐。

1.3 季铵盐型缓蚀剂

季铵盐类缓蚀剂因在高温条件下的溶解性能较好而获得广泛应用,前景良好。目前,应用较广的几类季铵盐型缓蚀剂包括:曼尼希碱季铵盐、咪唑啉季铵盐、喹啉季铵盐等。

曼尼希碱季铵盐是在曼尼希碱中间体的基础上,与季铵化试剂氯化苄反应, Cl^- 先进攻氮原子,夺去一个电子,然后苯甲基与氮原子共用一对电子形成共价键,而后生成曼尼希碱季铵盐阳离子。

田发国等^[28]以甲醛、苯乙酮、乙二胺为主要原料,通过曼尼希反应得到醛酮胺缩合物,然后与季铵化试剂氯化苄反应,得到一种酸化缓蚀剂 SYB。在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 、20%盐酸中,SYB 加量为 1%时,缓蚀率可以达到 99.59%。另外,其对 H_2S 腐蚀也有很好的缓蚀作用。龙小柱等^[29]以油酸、二乙烯三胺、氯化苄为主要原料,以复合固体酸为催化剂,合成了咪唑啉季铵盐。该季铵盐缓蚀剂在 A3 钢表面的吸附遵循 Langmuir 等温吸附模型,在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 的 15% (质量分数) 盐酸溶液中缓蚀率达 99.18%,与 KI 复配时,产生了良好的协同效应,缓蚀率可达 99.7%。刘俊超等^[30]以一定量的喹啉为母体,配以有机胺和芳香族化合物,与卤代烃反应,合成了一种以阳极抑制为主的混合型缓蚀剂,该缓蚀剂能够有效抑制盐酸对 N80 碳钢的腐蚀,缓蚀性能优异。

1.4 性能对比

在上述三类缓蚀剂中,咪唑啉类缓蚀剂的溶解性能较差,为增强溶解能力,通常对其进行改性,生成具有取代基的咪唑啉化合物,季铵化是其中一种。咪唑啉季铵盐的季铵正离子可以与金属发生物理吸附,从而提高缓蚀剂的缓蚀效果,但是咪唑啉季铵盐的缓蚀效果在温度较高的情况下急剧变差,是目前亟待解决的问题。曼尼希碱具有优异的缓蚀性能,常用于酸化施工,通常复配增效剂,在高温时缓蚀效果更佳。季铵盐类缓蚀剂因其季铵化使得金属表面的吸附作用更加多样,吸附膜的稳定性增强,缓蚀效果良好。常用的缓蚀剂中,喹啉季铵盐缓蚀剂的缓蚀效果最好,曼尼希碱缓蚀剂次之,咪

唑啉季铵盐缓蚀剂最差。在目前苛刻复杂的油井环境下,缓蚀剂在耐高温、耐浓酸方面仍需加强。

2 缓蚀剂的缓蚀机理

2.1 酸化缓蚀剂的吸附机理

目前,酸化缓蚀剂的作用机理普遍通过吸附理论来解释。缓蚀剂在酸性介质中通过吸附作用,吸附分子在金属表面上呈定向排列的保护膜,抑制金属的腐蚀。缓蚀机理通常有两类,物理吸附和化学吸附,其中以化学吸附为主。

2.1.1 物理吸附

在酸性溶液中,有机缓蚀剂中含未共用电子对的中心原子与酸液中的氢离子或其他阳离子络合,形成配位键,使该元素的共价键增加 1 价,变成相应的阳离子,即鎗离子。在静电引力的作用下,鎗离子吸附在金属表面使金属仿佛带正电荷一样,此时酸液中的氢离子较难接近金属表面,氢离子得电子的反应活化能大大提高。与此同时,缓蚀剂在金属表面覆盖面积增大,从而腐蚀速率大大降低。物理吸附主要依靠静电引力或范德华力,其中静电引力起主要作用^[31-33]。缓蚀效果受缓蚀剂浓度的影响,浓度越大,吸附量越大,并且吸附逐渐倾向于垂直吸附,缓蚀性能越高。

2.1.2 化学吸附

有机缓蚀剂分子的中心原子含有未共用电子对的氧、氮、硫、磷等极性基团,当过渡金属原子中存在空的 d_{sp} 轨道时,金属空的 d 轨道与中心原子的孤对电子就会相互作用形成配位键,从而形成吸附。这种吸附作用力较大,吸附热高,一旦吸附就很难脱附,从而起到缓蚀的效果^[34]。化学吸附受分子结构的影响较大,中心原子的电子云密度越大,配位作用越强,缓蚀效果越好。

2.1.3 π 键吸附

有机缓蚀剂分子中如果存在含有 π 电子的双键、叁键或苯环,那么其具有供电子的能力,可以向金属表面空的 d 轨道提供孤对电子,形成 π 键吸附。 π 电子与极性基团中心原子的孤对电子还可形成共轭 π 键,使吸附趋于平面吸附,大大提高了吸附层的覆盖率^[35-36]。 π 键吸附也是一种化学吸附,这类化合物具有较强的吸附作用。

2.2 几种常见缓蚀剂的机理

2.2.1 曼尼希碱的缓蚀机理

曼尼希碱分子中含有多个带孤对电子的吸附中心,是一个螯合配位体,与金属接触时,其氧原子和氮原子具有较强的供电子能力,孤对电子容易进入铁原子(离子)杂化的 d_{sp} 空轨道,通过配位生成具有环状结构的稳定螯合物,形成致密的吸附膜吸附在金属表面上,阻止腐蚀产物 Fe^{3+} 向溶液中扩散及溶液中的 H^+ 移向金属,抑制腐蚀,达到金属缓蚀的目的^[37-38]。用苯乙酮合成曼尼希碱时,除了本身分子中的氧和氮与铁原子发生络合作用外,苯乙酮中的苯环也能与金属发生络合反应(苯环具有离域大 π 键,电子云较致密), π 键电子云以化学吸附的形式紧密地吸附在金属表面,覆盖的面积更大,形成的保护膜更致密、更完整,能起到更好的缓蚀作用^[39-40]。

2.2.2 季铵盐的缓蚀机理

季铵盐酸化缓蚀剂是对缓蚀剂季铵化改性后得到的,在溶液中可以解离成季铵阳离子和卤素阴离子。带正电的季铵阳离子通过静电作用吸附在酸性溶液中带负电荷的金属表面成为鎇离子,并形成致密的保护膜。而疏水的非极性基以定向排列的方式远离金属表面,金属吸附之后,表面状态稳定化,形成稳定的疏水保护层,并产生屏蔽作用,从而抑制 H^+ 在金属表面的阴极放电过程,使溶液中的 H^+ 难于接近金属表面,减缓腐蚀^[41-44]。缓蚀过程中,缓蚀剂有效地抑制了金属离子向腐蚀介质扩散,及侵蚀性离子向金属迁移,缓蚀效果良好。

含氮杂环喹啉化合物含有稠环结构,吡啶含有单芳环结构,都含有 π 电子,能与铁吸附更紧密,抑制腐蚀效果良好。用相同的烷基卤化物对其季铵化,合成的吡啶季铵盐的缓蚀性能不如喹啉型季铵盐。这是因为喹啉季铵盐比吡啶季铵盐具有更多的苯环结构,电子总离域能较大,大于单芳环上的电子总离域能,在金属表面形成更牢固的吸附膜,缓蚀率更高^[45-48]。

3 发展趋势

3.1 开发环境友好型缓蚀剂

当前,从可持续发展战略出发,绿色环保是缓

蚀剂发展的核心,开发和利用安全、绿色的缓蚀剂是科学工作者努力的方向,目的是实现产品和工艺的高效、无毒、无公害、可生物降解,创造一个优良的循环经济型社会。在未来,对环境无伤害、安全性能好的绿色缓蚀剂会越来越受欢迎^[49-50]。

具有缓蚀性能的化合物种类很多,其中氨基酸可生物降解,有利于环保,氨基酸类缓蚀剂成为环保型缓蚀剂的研究热点。一些最早广泛使用的无机化合物在酸化施工过程中,会产生氧化物,因此而堵塞地层,目前已很少使用。快醇化合物的缓蚀性能优良,经常作为增效剂与一些缓蚀剂复配使用,但是价格昂贵,且毒性较大,危害环境,鉴于此,应尽快寻找替换物。因此,研究性能更好、对生态环境无污染的友好型缓蚀剂,是缓蚀剂发展的一个重要方向。

3.2 开发复配型缓蚀剂

随着油气井开发进程的不断深入,开采地层越来越深,井下条件越来越复杂,在施工过程中对酸化缓蚀剂的要求也越来越高。此时单组分或单剂很难满足施工要求,为了在苛刻环境和复杂要求下仍然达到理想效果,缓蚀剂的多组分复配成为关键^[51]。

科技工作者经过不断地深入研究,发现许多缓蚀物质在一定条件下按照不同的比例复配混合后,缓蚀效果明显增大或改善,成本降低。这个过程中产生了缓蚀正协同效应,研究中发现这种复配后的效果并不是单剂缓蚀效果的简单加和,而是不同效果的相互促进,加入少量即可获得较好的缓蚀效果。缓蚀协同机理是很多腐蚀研究工作者关注的焦点,但是由于金属、缓蚀剂、工作介质等情况的复杂性,目前还很难有一个统一的理论对其作出满意的解释。这给高效复配缓蚀剂的研制带来了巨大的障碍。

在今后的缓蚀剂研究开发中,应注意以下几方面的问题:①对有机缓蚀剂和无机缓蚀剂进行复配和优化,应以原料易得、价格低廉、对环境友好为基准进行复配筛选;②对复配后的协同作用机理进行研究;③开发兼有阻垢和缓蚀性能的缓蚀剂,因为阻垢性能不好,缓蚀性能也将大受影响。最终目的是获得性能更好、功能更强大、更经济实用的复合酸化缓蚀剂。

3.3 开发从天然物质中提取的缓蚀剂

近年来,缓蚀剂研究开发的新方向是从天然动

植物、农副产品、工业副产物中分离提取缓蚀剂。因其原料价廉、易得,具有一定的优势,可以变废为宝,符合环保发展方向,所以成为目前研究的一个热点。一些天然的动植物、农产品废弃物中含有能起缓蚀作用的官能团,因而逐步被开发。比如大蒜、果皮、花椒、茶叶、芦苇、罂粟、黄柏、黄芩等,均被报道过可作为缓蚀剂应用。另外,有文献报道,松香胺具有特殊的分子结构,使其能有效地抑制金属腐蚀而成为一种新型缓蚀剂。国外从植物中提取松香胺衍生物作为酸化缓蚀剂,目前已广泛应用。中国盛产松香,松香资源丰富、成本低廉,但是目前这方面的应用较少,因此可利用松香开发一系列缓蚀剂。

3.4 开发耐高温、耐浓酸的长效缓蚀剂

随着油气井开采的不断深入,开采条件更复杂,难度更大,高浓度盐酸的油气井酸化可以显著提高油气采收率,但腐蚀也更严重。为适应这一现状,开发油气井抗高温抗浓酸的酸化缓蚀剂非常迫切。目前我国油田面临 200℃条件下油井酸化腐蚀问题,目前唯一有效的解决办法是在酸液中加入高温缓蚀增效剂。甲醛、乌洛托品、炔醇类化合物、氯化亚铜、碘化亚铜等是目前应用效果较好的增效剂。丙炔醇是高温情况下应用效果明显的酸化缓蚀剂,但其毒性大,且价格昂贵,应避免使用。最早现场常用的增效剂有甲醛或乌洛托品,在酸化施工时,因在井下遇 H_2S 会产生不溶于水的沉淀物,往往会破坏或堵塞油气孔道,应用时应尽量避免。

4 结语

石油开采中酸化缓蚀剂具有举足轻重的作用,为了适应日益发展的石油工业酸化施工的需要,积极开发无污染、无公害、可生物降解、高效、低毒、价廉、多功能及环境友好的酸化缓蚀剂是未来发展的方向。

参考文献

[1] 张大全,高立新,周国定.国内外缓蚀剂研究开发与展望[J].腐蚀与防护,2009,30(9):604—610.
ZHANG Da-quan, GAO Li-xin, ZHOU Guo-ding. Recent Progress and Prospect for Corrosion Inhibitor Science and Technology [J]. Corrosion & Protection, 2009, 30(9):

604—610.
[2] 曲占庆,齐宁,王在强,等.低渗透油层酸化改造新进展[J].油气地质与采收率,2006,13(6):93—96.
QU Zhan-qing, QI Ning, WANG Zai-qiang, et al. Progress of Acidizing Techniques in Low-permeability Reservoirs [J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2006, 13(6): 93—96.
[3] 周生杰,郭学辉,杜素珍,等.油井酸化缓蚀剂的开发研究进展[J].腐蚀科学与防护技术,2014,26(5):469—473.
ZHOU Sheng-jie, GUO Xue-hui, DU Su-zhen, et al. The Development Research Progress of Oil Well Acidizing Corrosion Inhibitor[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2014, 26(5): 469—473.
[4] KALOTA D J, SILVERMAN D C. Behavior of Aspartic Acid as a Corrosion Inhibitor for Steel[J]. Corrosion, 1994, 50(2): 138—145.
[5] 杨永飞,赵修太,邱广敏,等.国内酸化缓蚀剂的现状[J].石油化工腐蚀与防护,2007,24(5):6—9.
YANG Yong-fei, ZHAO Xiu-tai, QIU Guang-min, et al. Development Status of Acidization Corrosion Inhibitor in China[J]. Corrosion and Protection in Petrochemical Industry, 2007, 24(5): 6—9.
[6] 何新快,陈白珍,张钦发.缓蚀剂的研究现状与展望[J].材料保护,2003,36(8):1—3.
HE Xin-kuai, CHEN Bai-zhen, ZHANG Qin-fa. Present Development and Prospect of Inhibitor[J]. Materials Protection, 2003, 36(8): 1—3.
[7] 刘志辉,王霞,吴艺琛.曼尼希碱型酸化缓蚀剂研究进展[J].应用化工,2014,43(1):148—150.
LIU Zhi-hui, WANG Xia, WU Yi-chen. Research Progress of Mannich Base Inhibitors for Acidification[J]. Applied Chemical Industry, 2014, 43(1): 148—150.
[8] 朱镭,于萍,罗运柏.咪唑啉缓蚀剂的研究与应用进展[J].材料保护,2003,36(12):4—7.
ZHU Lei, YU Ping, LUO Yun-bo. Research Progress in Imidazoline as Corrosion Inhibitor[J]. Materials Protection, 2003, 36(12): 4—7.
[9] ELSAYED A. A Study of the Inhibiting Action of Some Polymers on the Corrosion of Fe in Acidic Media[J]. Corrosion Prevention & Control, 1996, 43(1): 7.
[10] 王佳,曹楚南,陈家坚.缓蚀剂理论与研究方法的进展[J].腐蚀科学与防护技术,1992,4(2):79—86.
WANG Jia, CAO Chu-nan, CHEN Jia-jian. The Recent Progress in the Theory and the Approach for the Study of Inhibitors[J]. Corrosion Science and Protection Technique, 1992, 4(2): 79—86.
[11] 邱海燕,李建波.酸化缓蚀剂的发展现状及展望[J].腐蚀科学与防护技术,2005,17(4):255—258.
QIU Hai-yan, LI Jian-bo. The Present Situation and Expectation of Acidizing Corrosion Inhibitors[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2005, 17(4): 255—258.
[12] 赵文秀.高温酸化缓蚀剂的合成与性能评价[D].大庆:东北石油大学,2014.
ZHAO Wen-xiu. The Synthesis and Performance Evaluation of High Temperature Acidification Corrosion Inhibitor[D]. Daqing: Northeast Petroleum University, 2014.
[13] 刘志辉.一种曼尼希碱季铵盐缓蚀剂的合成及其性能研究[D].成都:西南石油大学,2014.
LIU Zhi-hui. Synthesis and Performance Research on a Kind of Mannich Bases of Quaternary Ammonium Salt

- Corrosion Inhibitors[D]. Chengdu: Southwest Petroleum University, 2014.
- [14] 孟凡宁, 李谦定, 李善建. 曼尼希碱与硫脲在气井采出水腐蚀体系中的缓蚀协同作用[J]. 表面技术, 2014, 43(3): 90—94.
- MENG Fan-ning, LI Qian-ding, LI Shan-jian, et al. Synergistic Inhibition Mechanism of Mannich Bases and Thiourea in Corrosion System of Gas-field Wastewater[J]. Surface Technology, 2014, 43(3): 90—94.
- [15] 李善建, 于洪江, 王京光. 一种曼尼希碱型盐酸酸化缓蚀剂的合成及缓蚀性能[J]. 油田化学, 2008, 25(2): 118—121.
- LI Shan-jian, YU Hong-jiang, WANG Jing-guang. Synthesis and Properties of Mannich Base Corrosion Inhibitor for Hydrochloric Acidizing Fluids[J]. Oilfield Chemistry, 2008, 25(2): 118—121.
- [16] 白丽莉. 高温酸化缓蚀剂的合成及性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2011.
- BAI Li-li. The Synthesis and Performance Research of High Temperature Acidification Corrosion Inhibitor[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2011.
- [17] 李谦定, 王京光, 于洪江, 等. 一种新型高效油气井酸化缓蚀剂的研制[J]. 天然气工业, 2008, 28(2): 96—98.
- LI Qian-ding, WANG Jing-guang, YU Hong-jiang, et al. A Novel Highly-efficient Acidizing Corrosion Inhibitor Used for Oil and Gas Wells[J]. Natural Gas Industry, 2008, 28(2): 96—98.
- [18] 王红艳, 卢永斌, 白方林, 等. 一种新型 Mannich 碱酸化缓蚀剂的合成及性能评价[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2013, 25(2): 133—137.
- WANG Hong-yan, LU Yong-bin, BAI Fang-lin, et al. Synthesis and Performance Evaluation of a Novel Mannich Corrosion Inhibitor in Acid Medium[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2013, 25(2): 133—137.
- [19] 王京光, 于洪江, 李谦定. 一种曼尼希碱型盐酸酸化缓蚀剂的研制[J]. 西安石油大学: 自然科学版, 2007, 22(3): 77—79.
- WANG Jing-guang, YU Hong-jiang, LI Qian-ding, et al. Study and Development of a Mannich Based Corrosion Inhibitor for Hydrochloric Acid Acidifying[J]. Journal of Xi'an Shiyou University (Natural Science Edition), 2007, 22(3): 77—79.
- [20] 赵修太, 杨永飞, 邱广敏. 芳香酮曼尼希碱系列酸化缓蚀剂研究[J]. 材料保护, 2007, 40(12): 60—62.
- ZHAO Xiu-tai, YANG Yong-fei, QIU Guang-min, et al. Aromatic Ketone Based Corrosion for High-temperature Acidification[J]. Materials Protection, 2007, 40(12): 60—62.
- [21] 李克华, 杨冰冰, 兰志威. 经硫脲改性后的酸化缓蚀剂的研究[J]. 精细石油化工进展, 2015, 16(5): 43—47.
- LI Ke-hua, YANG Bing-bing, LAN Zhi-wei. Research on Thiourea Modified Acidizing Corrosion Inhibitor[J]. Advances in Fine Petrochemicals, 2015, 16(5): 43—47.
- [22] 丁涓, 谢晖, 黄莉, 等. 松香改性油酸基咪唑啉季铵盐的缓蚀性能[J]. 南京工业大学学报(自然科学版), 2008, 30(6): 87—89.
- DING Juan, XIE Hui, HUANG Li, et al. Corrosion Inhibition of Imidazolinyquaternary Ammonium Salt Modified with Rosin and Oleic Acid[J]. Journal of Nanjing University of Journal (Natural Science Edition), 2008, 30(6): 87—89.
- [23] 杨永飞. 高温酸化缓蚀剂研究[D]. 北京: 中国石油大学, 2007.
- YANG Yong-fei. High Temperature Acidification Corrosion Inhibitor Research[D]. Beijing: China University of Petroleum, 2007.
- [24] 邱海燕. 酸化缓蚀剂的合成及机理研究[D]. 成都: 西南石油学院, 2004.
- QIU Hai-yan. Synthesis and Mechanism Research of Acidification Corrosion Inhibitor[D]. Chengdu: Southwest Petroleum Institute, 2004.
- [25] 颜红侠, 张秋禹, 张军平, 等. 咪唑啉型缓蚀剂的合成及其抑制 CO_2 腐蚀性能的研究[J]. 石油与天然气化工, 2002, 31(6): 319—320, 328.
- YAN Hong-xia, ZHANG Qiu-yu, ZHANG Jun-ping, et al. Development of an Imidazoliny Corrosion Inhibitor and Study on Its Inhibition for CO_2 Corrosion[J]. Chemical Engineering of Oil and Gas, 2002, 31(6): 319—320, 328.
- [26] 熊颖, 陈大钧, 张磊, 等. 一种咪唑啉类抗高温酸化缓蚀剂的制备与性能评价[J]. 钻采工艺, 2007, 30(4): 141—143.
- XIONG Ying, CHEN Da-jun, ZHANG Lei, et al. Development and Performance Evaluation of a Kind of Imidazoline Anti-high Temperature Acidizing Corrosion Inhibitor[J]. Drilling and Production Technology, 2007, 30(4): 141—143.
- [27] 张光华, 李俊国, 郭焱, 等. 三苯环咪唑啉季铵盐的合成与缓蚀性能[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2002(2): 95—97.
- ZHANG Guang-hua, LI Jun-guo, GUO Yan, et al. Synthesis and Properties of Quaternary Ammonium Tribenzal-Imidazolizing as Inhibitor in Pickling Solutions[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2002(2): 95—97.
- [28] 田发国, 李建波, 颜紫霖, 等. 一种新型油井高温酸化缓蚀剂 SYB 的制备及性能评价[J]. 石油与天然气化工, 2009, 38(5): 426—429.
- TIAN Fa-guo, LI Jian-bo, YAN Zi-lin, et al. Preparation and Performance Evaluation of a New Type of High Temperature Oil Wells Acidification Corrosion Inhibitor SYB[J]. Chemical Engineering of Oil and Gas, 2009, 38(5): 426—429.
- [29] 龙小柱, 周荣星, 刘婧雯, 等. 咪唑啉季铵盐缓蚀剂的合成及缓蚀行为的研究[J]. 全面腐蚀控制, 2015, 29(11): 72—78.
- LONG Xiao-zhu, ZHOU Rong-xing, LIU Jing-wen, et al. The Synthesis and Corrosion Inhibition Mechanism Research of the Imidazoline Corrosion Inhibitor[J]. Total Corrosion Control, 2015, 29(11): 72—78.
- [30] 刘俊超, 白丽莉, 赵景茂. 复合型酸化缓蚀剂的性能研究[J]. 北京化工大学学报: 自然科学版, 2009, 36(5): 23—26.
- LIU Jun-chao, BAI Li-li, ZHAO Jing-mao. A Complex Inhibitor for Inhibition of Corrosion during Hydrochloric Acid Treatment[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science Edition), 2009, 36(5): 23—26.
- [31] 宗鹏. 季铵盐型酸化缓蚀剂的合成及其缓蚀机理研究[D]. 北京: 中国石油大学, 2008.
- ZONG Peng. Quaternary Ammonium Salt Type Synthesis and the Corrosion Mechanism of Acidification Corrosion Inhibitor Research[D]. Beijing: China University of Petroleum, 2008.
- [32] 唐广荣. 酸化缓蚀剂的缓蚀作用机理研究[J]. 西安石油大学学报: 自然科学版, 2015, 30(1): 95—99.
- TANG Guang-rong. Study on Action Mechanism of Corro-

- sion Inhibitor for Reservoir Acidizing[J]. Journal of Xi'an Shiyou University(Natural Science Edition),2015, 30(1): 95—99.
- [33] KHALED K F. Experimental,Density Function Theory Calculations and Molecular Dynamics Simulations to Investigate the Adsorption of Some Thiourea Derivatives on Iron Surface in Nitric Acid Solutions[J]. Applied Surface Science, 2010, 256(22): 6753—6763.
- [34] ALSABBAGH A. Organic Corrosion Inhibitors for Steel Pipelines in Oilfield[J].Anti-corrosion Methods and Materials, 1996, 43 (1): 11—13.
- [35] 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, 2007, 30(4): 119—120.
LIU De-xin, QIU Guang-min, ZHAO Xiu-tai. Synthesis and Selection of Acid Corrosion Inhibitor at High Temperature[J].Drilling and Production Technology, 2007, 30(4): 119—120.
- [36] 袁志平, 陈林, 陈俊斌. 一种酸化缓蚀剂的合成及缓蚀效果评价实验研究[J]. 钻采工艺, 2012, 35(2): 87—89.
YUAN Zhi-ping, CHEN Lin, CHEN Jun-bin. Synthesis of Acid Corrosion Inhibitor and Its Performance Evaluation[J]. Drilling and Production Technology, 2012, 35(2): 87—89.
- [37] 王虎, 谢娟, 段明, 等. 酸化缓蚀剂曼尼希碱缓蚀机理的电化学研究[J]. 油田化学, 2010, 27(1): 19—21.
WANG Hu, XIE Juan, DUAN Ming, et al. Electrochemical Investigation on Corrosion Inhibition Mechanisms of Mannich Base in Hydrochloric Acid[J].Oilfield Chemistry, 2010, 27(1): 19—21.
- [38] 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, 2008, 9(3): 4—6.
TANG Hao, LI Jiao-bo, LIU Li, et al. Preparation and Performance of Corrosion Inhibitor for Acidification[J]. Advances in Fine Petrochemicals, 2008, 9(3): 4—6.
- [39] 全红平, 徐娇, 王林元, 等. 一种酸化用高温缓蚀剂 HSJ-3 的合成及其缓蚀效果评价[J]. 精细石油化工, 2010, 27(1): 36—38.
QUAN Hong-ping, XU Jiao, WANG Lin-yuan, et al. Synthesis and Corrosion Inhibition Effects of a High Temperature Acid Corrosion Resistant HSJ-3[J].Specialty Petrochemicals, 2010, 27(1): 36—38.
- [40] 张艺钟, 郭睿, 姚占静, 等. 一种油田型缓蚀剂的合成与性能测试[J]. 腐蚀与防护, 2009, 30(4): 270—272.
ZHANG Yi-zhong, GUO Rui, YAO Zhan-jing, et al. Synthesis and Performance of an Oil Field Inhibitor[J]. Corrosion & Protection, 2009, 30(4): 270—272.
- [41] 杨永飞, 姚军, 赵修太, 等. 曼尼希碱和季铵盐高温酸化缓蚀剂性能对比[J]. 西南石油大学学报(自然科学版), 2009, 31(2): 121—124.
YANG Yong-fei, YAO Jun, ZHAO Xiu-tai, et al. Comparison on Mannich Base and Quaternary Ammonium Salt High-temperature Acidification Corrosion Inhibitor[J]. Journal of Southwest Petroleum University(Science and Technology Edition), 2009, 31(2): 121—124.
- [42] 潘成松, 王霞, 李刚, 等. 油气田酸化用缓蚀剂双咪唑啉季铵盐的合成及评价[J]. 精细石油化工进展, 2008, 9(11): 4—7.
PAN Cheng-song, WANG Xia, LI Gang, et al. Synthesis and Evaluation of Quaternary Ammonium Bisimidazoline as Corrosion Inhibitor for Acid Fracturing of Oil/Gas Field[J]. Advances in Fine Petrochemicals, 2008, 9(11): 4—7.
- [43] 陈红军, 卢聪, 袁学芳, 等. 一种曼尼希碱季铵盐缓蚀剂的合成与缓蚀性能评价[J]. 石油与天然气化工, 2009, 38(4): 344—346.
CHEN Hong-jun, LU Cong, YUAN Xue-fang, et al. Synthesis and Evaluation of Quaternary Ammonium Salt of Mannich Base Corrosion Inhibitor[J]. Chemical Engineering of Oil and Gas, 2009, 38(4): 344—346.
- [44] 李俊莉, 白方林, 卢永斌, 等. 新型希夫碱酸化缓蚀剂的合成及性能评价[J]. 腐蚀与防护, 2012, 33(9): 787—791.
LI Jun-li, BAI Fang-lin, LU Yong-bin, et al. A New Acidizing Corrosion Inhibitor of Schiff Base and Its Corrosion Inhibition Performance[J].Corrosion and Protection, 2012, 33(9): 787—791.
- [45] 熊颖, 陈大钧, 郑国述, 等. 一种防 H₂S 腐蚀的缓蚀剂制备与现场挂片试验研究[J]. 钻采工艺, 2007, 30(5): 131—134.
XIONG Ying, CHEN Da-jun, ZHENG Guo-shu, et al. Preparation of a Corrosion Inhibitor Preventing H₂S Corrosion and Coupon Test[J].Drilling and Production Technology, 2007, 30(5): 131—134.
- [46] 李谦定, 李恒娟, 卢永斌. 一种盐酸酸化缓蚀剂的合成及性能评价[J]. 油田化学, 2011, 28(2): 206—210.
LI Qian-ding, LI Heng-juan, LU Yong-bin, et al. Synthesis and Performance Evaluation of Hydrochloric Acid Acidification Corrosion Inhibitor[J]. Oilfield Chemistry, 2011, 28(2): 206—210.
- [47] 胡鹏程, 李克华, 李久启, 等. 新型酸化缓蚀剂的合成及性能[J]. 断块油气田, 2011, 18(2): 261—263.
HU Peng-cheng, LI Ke-hua, LI Jiu-qi, et al. Synthesis and Performance Evaluation of New Acidizing Corrosion Inhibitor[J]. Fault-Block Oil and Gas Field, 2011, 18(2): 261—263.
- [48] 孙铭勤, 张贵才, 葛际江, 等. 盐酸酸化缓蚀剂 DS-1 的合成及性能评价[J]. 钻采工艺, 2005, 28(6): 90—92.
SUN Ming-qin, ZHANG Gui-cai, GE Ji-jiang, et al. Synthesis and Property Evaluation of DS-1 Use in Hydrochloric Acid Acidizing Corrosion Inhibitor[J].Drilling and Production Technology, 2005, 28(6): 90—92.
- [49] 李言涛, 侯保荣. 天然环保型缓蚀剂近期研究进展[J]. 腐蚀科学与防护, 2006, 18(1): 37—40.
LI Yan-tao, HOU Bao-rong. Progress on Natural Environmental Friendly Corrosion Inhibitors for Metals[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2006, 18(1): 37—40.
- [50] 王涛, 张贵才. 油田污水处理及酸化缓蚀剂的应用[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2006, 23(1): 56—59.
WANG Tao, ZHANG Gui-cai. Oil Field Waste Water Treatment and Application of Acidification Corrosion Inhibitor[J]. Corrosion and Protection in Petrochemical Industry, 2006, 23(1): 56—59.
- [51] 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.
HE Yan, HUANG Zhi-yu, FENG Ying, et al. An Acid Corrosion Inhibitor Used in High Temperature and Its Performance[J].Journal of Southwest Petroleum Institute, 2001, 23(5): 61—63.