文章编号:1000-4092(2023)04-716-07

高温酸化环境中吡啶季铵盐与锑离子的协同缓蚀作用*

李 嘉[1],孙亚东[1],王 虎[2]

(1. 四川川庆井下科技有限公司,四川 德阳 618000;2. 西南石油大学新能源与材料学院,四川 成都 610500)

摘要:吡啶季铵盐和锑盐常常作为高温酸化缓蚀剂的组分,将两者复配协同增效也常常被应用于高温酸化的缓蚀剂应用中。运用高温高压化学浸泡和电化学测试技术,研究了2-甲基吡啶季铵盐(BDJ)与不同浓度Sb_2O_3在20%HCl中对N80钢的协同缓蚀作用,并通过接触角测试、扫描电子显微镜(SEM)、能谱分析(EDS)、X射线衍射技术(XRD)及全反射红外光谱(ATR)探究了高温高压下缓蚀剂BDJ+Sb_2O_3的成膜性能,并提出了高温酸化条件下BDJ与Sb_2O_3协同缓蚀成膜的机理。研究表明:BDJ与Sb_2O_3协同缓蚀作用明显,且Sb_2O_3随着浓度增加,缓蚀效果显著提升,当加入2% BDJ+0.5% Sb_2O_3时,N80钢片在20%盐酸中的腐蚀速率可降至18.0 g/(m²·h),远低于标准要求的腐蚀速率[45 g/(m²·h)],且缓蚀效率超过95%。混合缓蚀剂导致腐蚀电位正移,降低了腐蚀反应的热力学倾向。缓蚀剂协同作用形成了锑单质+BDJ的复合相膜,进而有效地增加界面接触角,抑制酸腐蚀。

关键词:酸化缓蚀剂;吡啶季铵盐;锑离子;协同作用

文献标识码:A **DOI**:10.19346/j.cnki.1000-4092.2023.04.023

中图分类号:TG174.42 **开放科学(资源服务)标识码(OSID)**:

0 前言

油气田开发过程中,酸化技术是常用的增产措施。酸化施工时,通常将高浓度盐酸或土酸挤注进入地层,腐蚀岩石,增大油气通道,从而达到增产的目的。为了降低井下管柱的腐蚀速率,提高井筒的使用寿命,最为常用的防护措施是加注高效缓蚀剂[1-3]。含有N、O、S、P等基团的有机物能够成为很好的供电子体,同时有机分子中的不饱和双键、苯环及其它环状结构的大π键等,能够与铁原子次外层空轨道形成配位结构,进而形成稳定的化学吸附,增加金属在环境介质中的化学稳定性[4]。目前,国内应用较为广泛的酸化缓蚀剂主要有咪唑啉季铵盐、喹啉季铵盐、曼尼希碱,辅以金属盐、表面活性剂、丙炔醇、碘化物、乌洛托品来提高缓蚀效果[5-7]。

在高温酸化条件下,通常现场应用的缓蚀剂都是多组分组成的混合物,其中季铵盐和金属阳离子复配使用是较为普遍的组合方式。国内外针对复杂多组分的高温酸化缓蚀剂有一些研究。Norimichi等[8]运用电化学和表面表征技术研究了三乙基锑在$HClO_4$、HCl及H_2SO_4溶液中的缓蚀行为,结果表明,酸性介质中三乙基锑形成的缓蚀剂膜由内外两层构成,外层为锑和铁的氧化物,内层为金属锑和金属铁。三乙基锑对金属的高效缓蚀性能源自于内层膜的高度耐蚀性。表面增强拉曼光谱也证实了酸性介质中,三乙基锑在铁和镍表面形成了强防腐性能的复合膜层[9]。季铵盐与锑盐、表面活性剂、溶剂等混合使用,能起到很好的缓蚀增效作用[10-12]。课题组前期研究了喹啉季铵盐缓蚀剂与不同浓度的Sb_2O_3、CuI及$NiSO_4$在20%HCl、140 ℃环境中对N80钢的协同作用效果,得到了最优化的缓蚀剂配

* **收稿日期**:2022-10-06;**修回日期**:2023-04-02。

作者简介:李嘉(1978—),男,高级工程师,西南石油大学应用化学专业博士(2010),从事油田化学相关领域的技术和管理工作,通讯地址:618000 四川川庆井下科技有限公司,电话:0838-5192833,E-mail:lij02_jx@cnpc.com.cn。

方：2%喹啉季铵盐+0.5% Sb_2O_3。缓蚀剂成膜研究表明，喹啉季铵盐与锑化物协同作用形成复合膜，最终导致缓蚀效率大幅度提升，有效地抑制了酸化腐蚀过程[13]。

尽管国内外针对酸性介质中金属缓蚀剂进行了较多的研究，但是针对高温酸化条件下季铵盐与锑盐的复配机理研究还相对较少。同时，国内外针对高温酸化缓蚀剂的开发，更多地是基于经验性的尝试，虽有成功的配方和研究可供参考，但是该领域缺乏成熟完善的理论。尤其是多组分缓蚀剂，各组分之间如何形成协同增效，高温高酸高压条件下不同缓蚀剂的电化学作用机理等，这些问题的解决，有助于诠释高温缓蚀剂作用机理，进而指导缓蚀剂科学高效开发。

本文主要针对N80钢片在20%盐酸介质中，高温（140 ℃）和高压（15 MPa）条件下，吡啶季铵盐和锑盐作为酸化缓蚀剂的协同缓蚀作用开展研究。通过开展高温高压化学浸泡（失重法）和高温高压原位电化学技术，获取两组分缓蚀剂最佳协同作用配方和缓蚀作用电化学机理，并通过缓蚀剂成膜的表面分析，获取高温酸化缓蚀剂协同作用的机理。

1　实验部分

1.1　材料与仪器

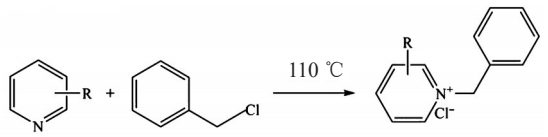
盐酸、2-甲基吡啶、氯化苄、Sb_2O_3，分析纯，成都科龙化工试剂厂。腐蚀实验所用钢片为N80钢片，尺寸为40 mm×13 mm×2 mm，实验前采用320、500、1000、2000号砂纸逐级打磨，然后分别用去离子水、石油醚、无水乙醇进行清洗，最后冷风吹干，称重备用。

GYF-301型高温高压腐蚀评价釜（哈氏合金釜），大连科茂实验设备有限公司；CS350型电化学工作站，武汉科思特仪器有限公司；Nicolet 6700型红外光谱（FT-IR），美国热电公司；ZEISS EV0型扫描电子显微镜（SEM）及能谱分析（EDS），德国卡尔蔡司公司；X Pert PRO MPD型X-射线衍射仪（XRD），荷兰帕纳科公司。

1.2　实验方法

（1）吡啶季铵盐的合成

将2-甲基吡啶与氯化苄按物质的量为1∶1混合，在油浴110 ℃下搅拌反应4 h制得吡啶季铵盐（BDJ）[14-17]，然后通过重结晶提纯。具体反应式如式（1）所示：



（1）

（2）腐蚀实验

参考中国石油天然气行业标准SY/T 5405—2019《酸化用缓蚀剂性能试验方法及评价指标》进行腐蚀评价实验。具体过程如下：在高温高压腐蚀评价釜中，将N80钢片浸泡在含有一定量缓蚀剂的20%盐酸中，在140 ℃、总压为15 MPa下连续浸泡4 h后，取出试片，清洗、干燥处理后称量，并计算失重、腐蚀速率和缓蚀效率。

（3）电化学测试

高温高压原位电化学测试在高温高压釜中进行。实验采用特制的三电极，其中工作电极为标准N80钢片（接触面积为1 cm^2），辅助电极是Pt片电极，参比电极是Pt丝电极，所有电极都通过哈氏合金进行夹具夹持，仅暴露出电极部分，夹具与电极之间通过聚四氟乙烯绝缘。实验过程中所使用的腐蚀介质均为20%盐酸（缓蚀剂加注情况有所差异），实验温度为140 ℃。

（4）缓蚀剂成膜的表面分析

高温高压失重实验结束后，用去离子水冲洗钢片表面，然后冷风吹干。采用自制接触角测量仪进行接触角测试，在钢片表面垂直滴入100 μL的去离子水，测量接触角。XRD测试采用铜靶（λ=1.5418 Å），扫描速率40°/ min。XRD测试后，将样品进行截面SEM观察进而EDS测试。对在20%盐酸+2% BDJ+0.5% Sb_2O_3中，140 ℃高温和15 MPa高压下反应4 h后的N80钢片进行全反射红外光谱测试，全反射红外光谱测试范围为4000～500 cm^{-1}。

2　结果与讨论

2.1　吡啶季铵盐（BDJ）+Sb_2O_3的协同缓蚀作用

在高温（140 ℃）、高压（15 MPa）的酸化条件下，N80钢片在加有2%吡啶季铵盐（BDJ）和不同加量Sb_2O_3的20%盐酸中的腐蚀速率及缓蚀剂对N80钢片的缓蚀效率见图1。由图1可知，单独加入2%的缓蚀剂BDJ可以显著降低N80钢片在20%盐酸中的腐蚀速率，由空白时的1898.7 g/（m^2·h）降至188.4 g/（m^2·h），缓蚀效率可达90.1%，但腐蚀速率仍达不到标准要求的45 g/（m^2·h）。加入的Sb_2O_3可

以与BDJ产生显著的协同增效作用，随着Sb_2O_3加量的增大，N80钢片在20%盐酸中的腐蚀速率显著下降，缓蚀效率大幅提升。当Sb_2O_3加量为0.1%时，腐蚀速率可降至25.6 g/(m²·h)；Sb_2O_3加量为0.5%时腐蚀速率可以降至18.0 g/(m²·h)，远低于标准要求的45 g/(m²·h)，同时缓蚀剂加量也低于标准要求的3%。

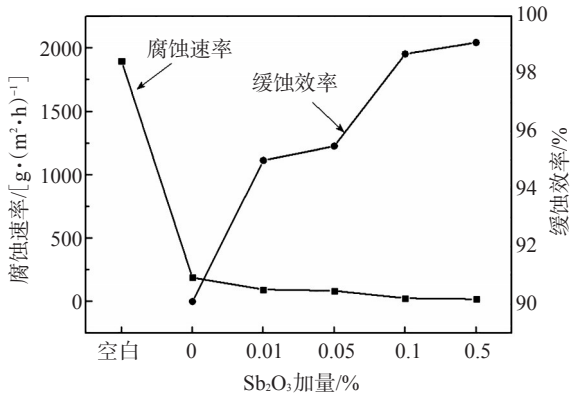


图1 N80钢片在加有2%吡啶季铵盐(BDJ)和不同加量Sb_2O_3的20%盐酸中的腐蚀情况

在90 ℃下，N80钢片在加有不同缓蚀剂的20%盐酸中的电化学测试结果如图2所示。开路电位(OCP)测试结果(图2a)表明，N80钢片在未加缓蚀剂的空白酸液中的开路电位波动较大，2200 s后才逐渐趋于平稳，表明初期界面腐蚀反应较为剧烈，随着腐蚀时间的延长，界面反应逐渐稳定。在酸液中加入缓蚀剂后开路电位正移，仅加入2%BDJ的体系，开路电位波动较大；而在2%BDJ的基础上加入Sb_2O_3后，开路电位随时间波动较小，表明缓蚀剂成膜能够一定程度地抑制腐蚀反应[18]。此外，随着Sb_2O_3加量的增大，开路电位整体正移较为明显，表明混合缓蚀剂在N80钢片表面成膜降低了腐蚀反应的热力学倾向，同时缓蚀剂对阳极过程的抑制作用更为突出[19]。

线性极化阻力R_p测试对电极破坏小，更能准确地反映瞬时的腐蚀速率。不同缓蚀剂加注条件下R_p和缓蚀效率η如图2b所示。缓蚀剂BDJ的加入导致R_p轻微增大；同时，在加注2% BDJ后，缓蚀效率η随着Sb_2O_3加量的增加整体上呈现上升。EIS测试结果表明(图2c，表1)，BDJ和Sb_2O_3之间存在明显的协同作用，随着复配缓蚀剂中Sb_2O_3含量的增加，容抗弧半径显著增大，表明腐蚀反应的阻力加大，缓蚀效果增加。当缓蚀剂为2% BDJ+0.5% Sb_2O_3时，EIS拟合计算得到的缓蚀效率高达95.6%。极化曲线测试(图2d，表2)也证实了这一结果。随着缓蚀剂Sb_2O_3浓度的增加，缓蚀效率上升，缓蚀剂为2% BDJ+0.5 Sb_2O_3时的缓蚀效率达到了95.4%，对N80钢片的腐蚀起到了有效的抑制。

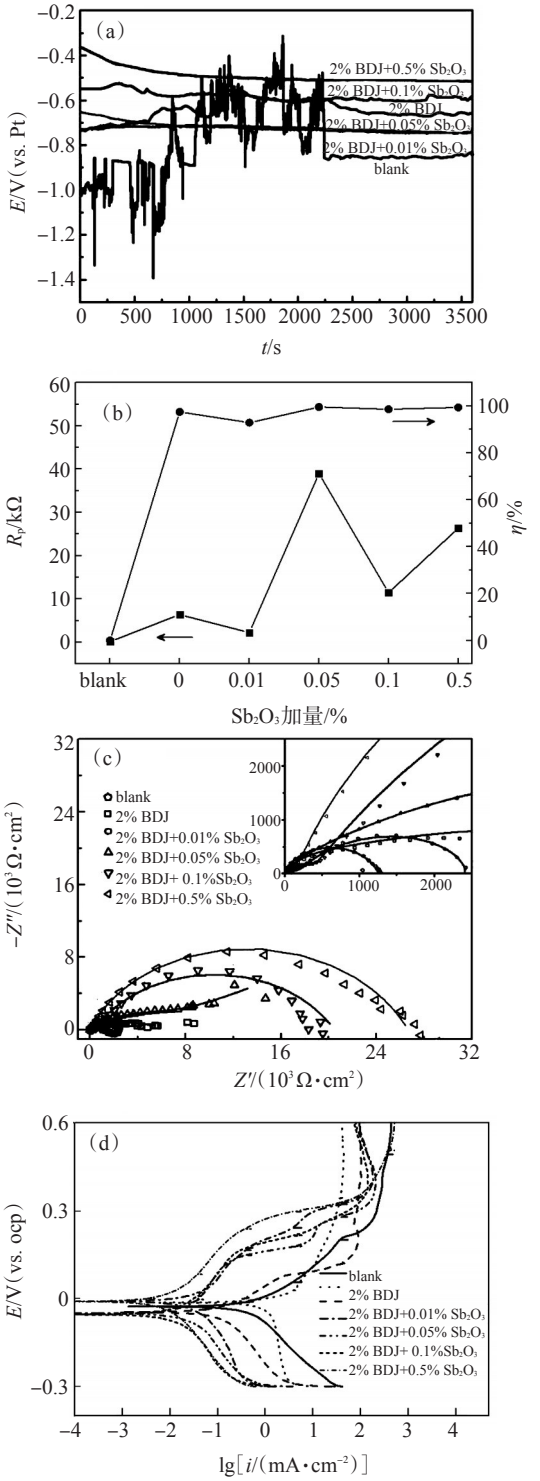


图2 N80钢片在20%HCl介质中加入缓蚀剂2% BDJ+SB_2O_3的电化学测试结果

表 1　不同缓蚀剂加注情况下的EIS拟合数据

缓蚀剂	R_s/(Ω·cm²)	R_{ct}/(Ω·cm²)	η/%
空白	8.92	1118.0	–
2% BDJ	40.22	263.8	–
2% BDJ+0.01% Sb_2O_3	11.04	1155.0	3.2
2% BDJ+0.05% Sb_2O_3	9.85	5276.0	78.8
2% BDJ+0.1% Sb_2O_3	38.60	20 090.0	94.4
2% BDJ+0.5% Sb_2O_3	8.45	25 400.0	95.6

注：R_s—电解质电阻；Rct—电荷转移电阻。

表 2　不同缓蚀剂加注情况下的极化曲线拟合数据对比

缓蚀剂	b_a/(mV·dec⁻¹)	b_c/(V·dec⁻¹)	i_{corr}/(10⁻⁶A·cm⁻²)	η_p/%
空白	57.3	−85.4	335.0	–
2%BDJ	30.0	−1915.0	713.9	–
2% BDJ+0.01% Sb_2O_3	48.1	−103.6	75.9	77.3
2% BDJ+0.05% Sb_2O_3	129.7	−311.3	45.9	86.3
2% BDJ+0.1% Sb_2O_3	167.5	−95.3	20.4	93.9
2% BDJ+0.5% Sb_2O_3	12.3	−163.1	15.3	95.4

注：b_a—阳极极化塔菲尔斜率；b_c—阴极极化塔菲尔斜率，i_{corr}—腐蚀电流密度，η_p—缓释效率。

2.2　复配缓蚀剂的成膜性能

通过对缓蚀剂成膜的接触角测试，可以获取不同缓蚀剂膜对金属表面疏水性能的变化，从而判断缓蚀性能的差异。不同缓蚀剂加注情况下，高温高压酸化腐蚀实验后，水在N80钢片表面膜上的接触角测试结果如表3所示。N80钢片在未加入缓蚀剂的20%盐酸中腐蚀后，水在其表面上的接触角为0°，表明腐蚀后表面无明显保护膜，且由于活性腐蚀，导致表面粗糙度较大，相较腐蚀前接触角更小。N80钢片在加有缓蚀剂的20%盐酸中腐蚀后，水在其表面上接触角变大。加入2% BDJ使接触角增至39.6°；再加入Sb_2O_3后，随着Sb_2O_3加量的增大，接触角显著增大，表明BDJ与Sb_2O_3协同形成了缓蚀剂膜，其防护作用随着Sb_2O_3加量的增大而提升，这与失重评价实验的结果一致。当Sb_2O_3加量达到0.1%时，接触角最大，继续加大Sb_2O_3加量时接触角反而减小，且多次重复实验得到相同的结果。其原因可能是当BDJ与较高浓度的Sb_2O_3协同成膜，最终形成季铵盐+Sb单质的复合相膜，进一步提升Sb_2O_3含量则导致界面以Sb单质的金属膜为主，水在其表面的接触角低于在复合相膜上的。高浓度Sb_2O_3下形成的膜更厚、更致密，因而其缓蚀效果更好。

表 3　水在不同条件高温高压失重实验后钢片表面上的接触角

缓蚀剂	接触角/°
空白	0
2% BDJ	39.6
2% BDJ+0.01% Sb_2O_3	74.1
2% BDJ+0.05% Sb_2O_3	83.9
2% BDJ+0.1% Sb_2O_3	99.2
2% BDJ+0.5% Sb_2O_3	69.5

注：水在未腐蚀N80钢片表面上的接触角为24.0°。

为了进一步了解BDJ与Sb_2O_3协同成膜机理，对不同缓蚀剂加注条件下高温失重实验结束后的钢片进行界面分析，考察钢片表面膜形貌及元素组成。图3为不同高温酸化条件下，失重实验后钢片的截面形貌(SEM)。表4为EDS面扫描获取的产物膜元素组成。从图3可知，未加入缓蚀剂时，N80钢片的表面腐蚀产物明显，且表面不平滑，有较明显的腐蚀后痕迹，表明高温盐酸介质中N80钢腐蚀较为严重。向20%盐酸中加入2% BDJ后，失重实验后N80钢片表面较为均匀，说明腐蚀得到了一定程度的抑制。随着Sb_2O_3的加入，失重试验后N80钢片截面的微观形貌差异较小，当Sb_2O_3加量较高时，能够观测到界面出现类似于空心球状结构、厚度约10 μm的膜层。该膜层能够形成较为致密的金属表面覆盖层，进而抑制腐蚀介质在N80表面的吸附。

界面膜层的EDS面扫分析结果(表4)显示，随着Sb_2O_3加量的增大，Sb元素和C元素的含量均显著增加。表明季铵盐(BDJ)与锑化物协同成膜，N80钢片表面的相膜为两种物质共同构成的复合膜。

为进一步了解复配缓蚀剂的成膜机理，对加注2%BDJ+0.5%Sb_2O_3缓蚀剂的样品进行界面线扫描分析。图4为线扫描获得的界面元素分布规律。结果表明，界面处锑元素含量较高，表明复合相膜组成中含有一定的Sb组分。同时界面处C元素波动

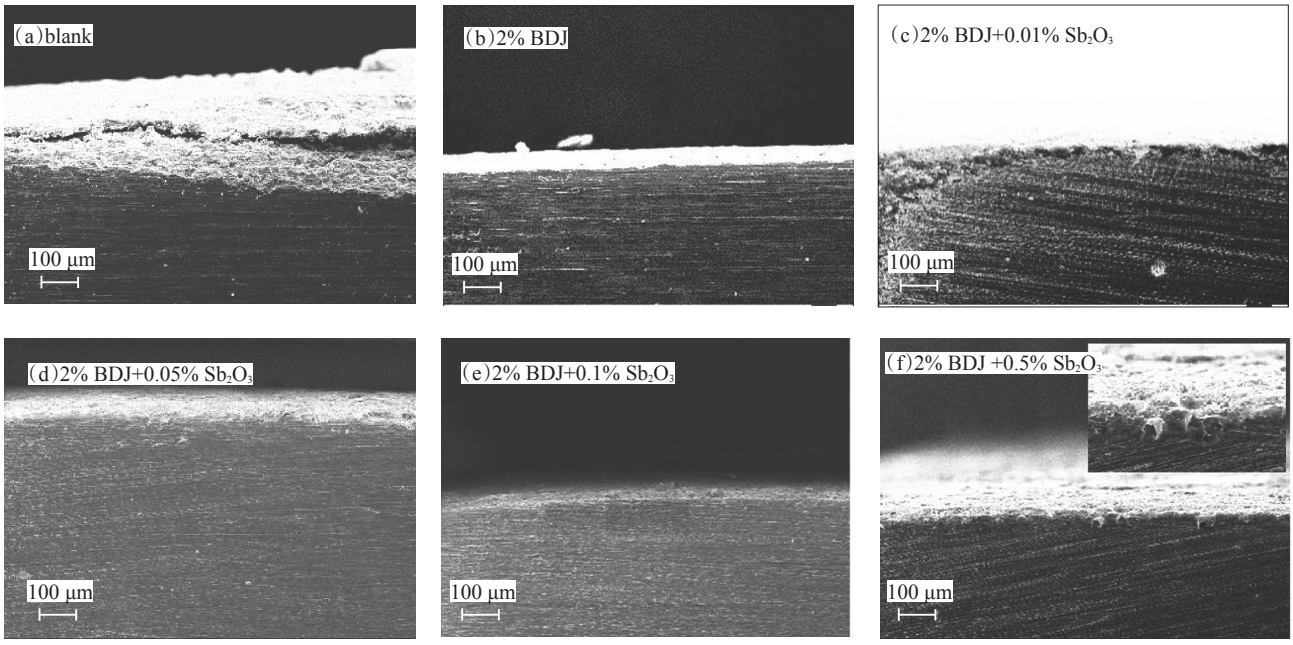


图3 不同缓蚀剂加注条件下失重实验后钢片截面形貌

表4 不同缓蚀剂加注条件下失重实验后样品界面膜层的EDS分析

缓蚀剂	元素含量/%			
	C	O	Sb	Fe
空白	2.45	10.56		84.43
2% BDJ	11.07	3.40		83.67
2% BDJ + 0.01% Sb_2O_3	12.95	9.36	3.81	68.47
2% BDJ + 0.05% Sb_2O_3	15.40	5.61	29.23	43.37
2% BDJ + 0.1% Sb_2O_3	14.13	7.39	24.61	51.12
2% BDJ + 0.5% Sb_2O_3	17.98	8.19	34.38	33.70

也较大,这与季铵盐吸附成膜有一定关系。O元素在界面含量较高,同时可以看出O最大含量较Sb元素更为靠近基体。O元素含量高可能与缓蚀剂成膜前钢片的腐蚀过程有关。

不同缓蚀剂加注条件下腐蚀实验得到的钢片的XRD曲线如图5所示。未加缓蚀剂时,在腐蚀后的钢片表面检测到腐蚀产物,而随着2%BDJ+Sb_2O_3复配缓蚀剂中Sb_2O_3加量的增大,钢片表面Sb单质的峰逐渐增强,同时未观测到其它锑化合物的晶体形式。这表明锑元素主要以单质形式成膜,起到有效保护基体的作用。在20%盐酸中加入的Sb_2O_3形成Sb^{2+}离子,一定条件下Sb^{2+}离子被还原形成锑单

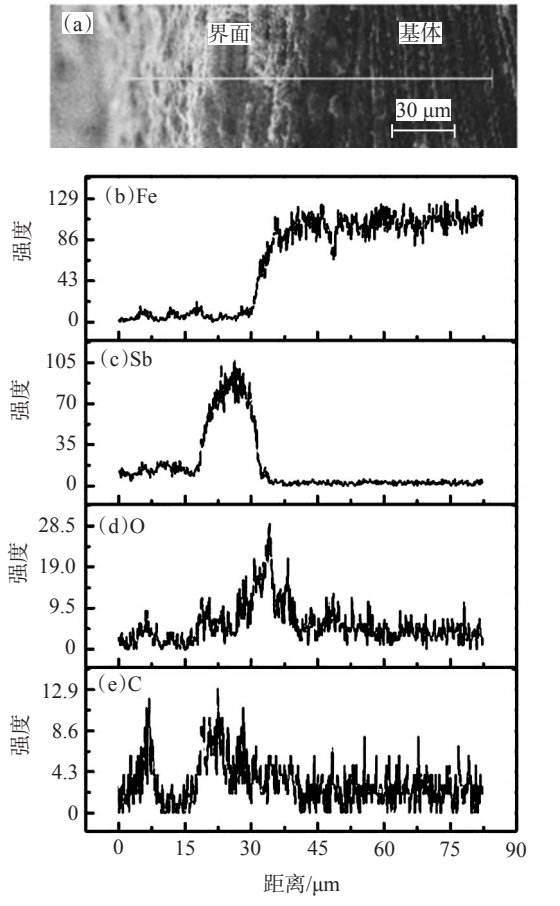


图4 加注2%BDJ+ 0.5%Sb_2O_3的缓蚀剂钢片腐蚀实验后的界面SEM照片(a)和界面扫描结果(b—e)

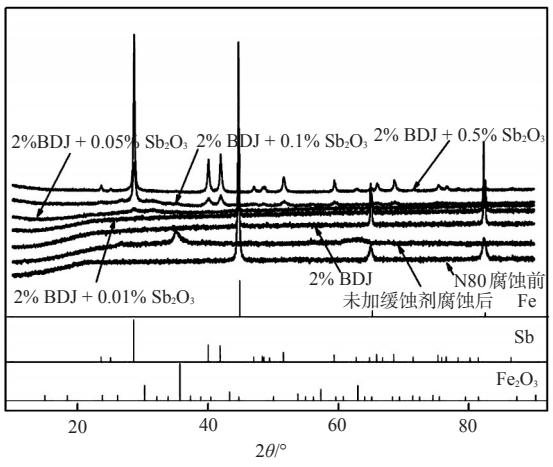


图5　不同缓蚀剂加注条件下腐蚀实验得到的钢片的XRD曲线

质，形成相膜。然而，仅仅加入0.5% Sb_2O_3作为缓蚀剂而不加入季铵盐时，测得的N80钢片的平均腐蚀速率为1876.3 g/(m^2·h)，与不加任何缓蚀剂的腐蚀速率[1898.7 g/(m^2·h)]非常接近，这表明单独的Sb_2O_3在高温酸化条件下并无明显的缓蚀效果，无法完成Sb^{2+}离子被还原形成锑单质的成膜过程。因此可推断，季铵盐在锑离子还原成膜过程中起到了一定的辅助作用。

通过全反射红外光谱分析可以获取有机缓蚀剂成膜信息。图6为N80钢片在加有2% BDJ+0.5% Sb_2O_3缓蚀剂的20%盐酸中腐蚀后成膜的全反射红外光谱(ATR)。其中，699.66 cm^{-1}处为季铵盐中芳环面外弯曲振动吸收峰，1101.44 cm^{-1}处为C—H弯曲振动吸收峰，1450.20 ～1598.11 cm^{-1}处为苯环骨架吸收峰，N^+—CH_2的亚甲基弯曲振动吸收峰

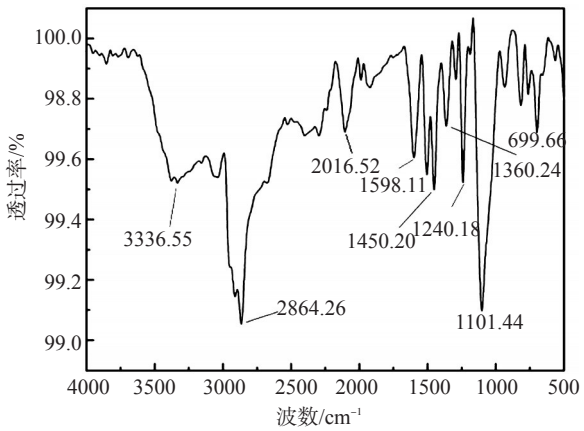


图6　N80钢片在含2%BDJ+0.5%Sb_2O_3缓蚀剂的20%盐酸中腐蚀后成膜的全反射红外光谱(ATR)

出现在1360.24 cm^{-1}附近，2016.52 cm^{-1}对应的是C=C=N的吸收峰，2864.26 cm^{-1}处可能是金属氧化物对应的峰，3336.55 cm^{-1}处尖锐吸收带为分子内氢键吸收峰。红外光谱分析表明，N80钢片试样表面成膜中含有吡啶季铵盐成分。BDJ与锑盐协同作用成膜，并存在于最终保护膜中，形成复合相膜。

2.3　BDJ与Sb_2O_3协同缓蚀成膜机理

通过上述研究可以得出，140 ℃酸化条件下复配缓蚀剂(BDJ+Sb_2O_3)的协同缓蚀作用机理为：锑盐和季铵盐协同作用形成沉淀型复合相膜(锑单质+季铵盐的复合膜)，有效地隔离了腐蚀介质和金属基体，抑制金属在高温酸化介质中的腐蚀。

从缓蚀作用的物理化学机理来看，缓蚀剂能与酸液中的物质生成具有一定保护性的薄膜并附着在钢片的基体上。SEM测试结果表明，复配缓蚀剂在金属基体表面形成沉淀型相膜。该保护膜使得酸液中的H^+与金属基体的接触几率变小，甚至变成零。沉淀膜的存在使得局部区域的腐蚀电位变高，从而降低腐蚀倾向。XRD证明了表面成膜物质为锑单质。而EDS及ATR结果则表明膜中含有有机季铵盐成分。综合表明，酸性介质中季铵盐吸附成膜，并促进高价锑还原沉积于界面，共同形成复合相膜，机械隔离+降低化学反应活性(季铵盐吸附供电子，饱和Fe电子轨道)的方式达到协同缓蚀作用。

BDJ与Sb_2O_3在酸性介质中的协同缓蚀成膜机理示意图如图7所示。Sb_2O_3在盐酸中溶解并形成Sb^{3+}，Sb^{3+}可与BDJ中的苯环及吡啶环的大π键形成配位键(Sb—C键键长约为337 pm，弱作用的配位结构，有利于下一步Sb^{3+}还原)[20]。BDJ在金属表面容易形成化学吸附，季氮原子及环状结构为供电子体，与Fe原子次外层空电子轨道形成键合作用，进而实现化学吸附。BDJ+ Sb^{3+}的配合物在金属表面成膜后，金属表面未被配合物膜覆盖处会发生腐蚀阳极电化学反应：

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$$

在金属表面被配合物膜覆盖处，则是高电位的阴极区发生如下阴极反应：

$$Sb^{3+} + 3e \rightarrow Sb$$

在配合物膜未覆盖、露出新鲜Fe基体处，形成了Sb单质膜，填补了覆盖膜未保护到的金属基体。

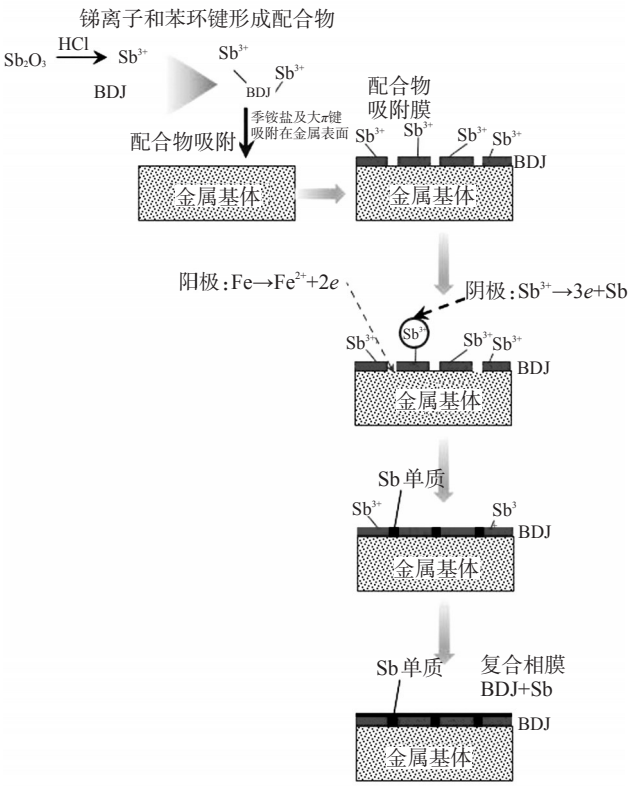


图7 BDJ+Sb_2O_3在酸性介质的N80钢表面协同成膜机理

Sb单质的电极电位为0.204 V(vs. SHE),在盐酸中不会发生氢去极化反应,可以有效抑制酸腐蚀。反应继续进行,在金属表面形成了较为致密的BDJ+Sb复合保护膜,有效地抑制了金属的进一步腐蚀。

3 结论

BDJ与Sb_2O_3在盐酸中对钢片存在着显著的协同缓蚀效应。在140 ℃、20%盐酸高温高压酸化条件下,加入2% BDJ+0.5% Sb_2O_3后N80钢片的腐蚀速率可降至18.0 g/(m^2·h),远低于标准要求的腐蚀速率。

混合缓蚀剂(2%BDJ+0.5%Sb_2O_3)在N80钢片表面形成了锑单质+BDJ的复合相膜,进而有效地增加界面接触角,抑制酸腐蚀。

溶液中Sb^{3+}与BDJ中的苯环及吡啶环的大π键形成配位键,配合物在N80钢片表面形成化学吸附,未覆盖金属基体发生氧化反应,Sb^{3+}发生还原反应形成Sb,最终形成较为致密的BDJ+Sb复合保护膜,有效抑制腐蚀介质对基体的侵蚀。

参考文献:

[1] FINŠGAR M, JACKSON J. Application of corrosion inhibitors for steels in acidic media for the oil and gas industry: A review [J]. Corros Sci, 2014, 86(3):17-41.

[2] 李东良,贾李军,徐一平,等. 油田系统的缓蚀剂研究进展[J]. 材料保护, 2021, 54(1):147-153.

[3] QURAISHI M A, CHAUHAN D S, ANSARI F A, Development of environmentally benign corrosion inhibitors for organic acid environments for oil-gas industry [J]. J Mol Liq, 2021, 329(1): 115514.

[4] 王彬, 杜敏, 张静. 油气田中抑制CO_2腐蚀缓蚀剂的应用及其研究进展[J]. 腐蚀与防护, 2010, 31(7):503-507.

[5] 张漫路, 赵景茂. 缓蚀剂协同效应与协同机理的研究进展[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2016, 36(1):1-10.

[6] ABDOLREZA F, ALIREZA R, NEHZAT S, et al. A theoretical and experimental study of castor oil-based inhibitor for corrosion inhibition of mild steel in acidic medium at elevated temperatures [J]. Corros Sci, 2020, 175: 108871.

[7] KHADOM A A, JASSIM S A, KADHIM M M, et al. Influence of apricot constituents as eco-friendly corrosion inhibitor for mild steel in acidic medium: A theoretical approach [J]. J Mol Liq, 2022, 347:117984.

[8] SAITO N, NISHIHARA H, ARAMAKI K. The formation of a highly protective and persistent film against iron corrosion in acid solution with triethylstibine [J]. Corros Sci, 1991, 32(5-6):577-591.

[9] SAITO N, NISHIHARA H, ARAMAKI K. The mechanism for corrosion protective film formation on iron and nickel in acid solution with organic-antimony compound [J]. Corros Sci, 1992, 33(8):1253-1265.

[10] DENNIS A W, PHYLLIS K H, JAMES R L, et al. Inhibited acid system for acidizing wells: US 5209859[P]. 1993-05-11.

[11] WALKER M L. Method and composition for acidizing subterranean formations: US 4498997 [P]. 1985-02-12.

[12] ALI S, REYES J S, SAMUEL M M, et al. Self-diverting acid treatment with formic-acid-free corrosion inhibitor: US 20100056405A1[P]. 2010-03-04.

[13] 王虎, 肖博文, 许家科, 等. 喹啉季铵盐与几种金属阳离子作为盐酸酸化缓蚀剂的协同作用研究[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2020, 37(1):8-11.

[14] 王虎, 李琛琛, 唐鋆磊, 等. 喹啉季铵盐中氯和溴对其缓蚀性能的影响[J]. 腐蚀与防护,2016,37(4):321-326.

[15] 李琛琛. 喹啉与异喹啉季铵盐的合成及缓蚀机理研究[D]. 成都:西南石油大学,2016.

[16] 胡语芯. 含氮杂环化合物与含硫化合物缓蚀协同效应的研究[D]. 成都:西南石油大学,2019.

[17] TANG J L, HU Y X, HAN Z Z, et al. Experimental and

(下转第735页。to be continued on p.735)

Current Status and Prospects of Drilling Fluid Plugging Materials for Lost Circulation Formations

LIU Jing[1], MA Cheng[1], YANG Chao[2], ZHONG Feisheng[3], LUO Genxiang[1]

(*1. School of Petrochemical Engineering, Liaoning Petrochemical University, Fushun, Liaoning 113001, P R of China; 2. Dalian Research Institute of Petroleum and Petrochemicals, Sinopec, Dalian, Liaoning 116045, P R of China; 3. Zhangwu Lianxin Foundry Silica Sand Company, Ltd, Fuxin, Liaoning 123200, P R of China*)

Abstract: Lost circulation is the main technical problem that restricts the improvement of quality and efficiency of oil and gas drilling engineering. Improving the success rate of one-time plugging is an urgent need to ensure "safe, efficient, and economical" drilling in global oilfields. This paper summarized the leakage mechanism of drilling fluid, introduced the properties and interaction mechanism of various plugging materials such as bridging, high water loss, curing, polymer gel and smart materials, and then clarified the problems existing in current plugging materials. The bridging and plugging material was inexpensive, easy to operate, widely sourced, and had little impact on the rheological properties of drilling fluid. However, its particle size had poor compatibility with the leakage channel of formation. Furthermore, its formula was complex. High water loss plugging material was easy to use, effective, and had a high success rate in plugging. But it had some deficiencies. For example, the composition was complex, the water loss rate was difficult to control, and the blockage was not easy to remove. Curable plugging material was inexpensive, had high pressure sealing ability, and simple preparation and operation processes. However, its construction safety risks were high. Polymer gel plugging material had strong adaptability to leakage channels, good viscous resistance and anti-shearing dilution ability. However, its high-temperature resistance was low, long-term sealing performance and compatibility with drilling fluid were poor. Furthermore, the gelation time was difficult to control. Intelligent plugging material could intelligently adapt to various complex formations. It had strong pertinence and little damage to the formation. However, its plugging mechanism and adaptability needed to be further improved. The future development direction of plugging materials was proposed, such as the development of intelligent plugging materials and drilling fluid plugging materials for high-temperature well in deep and ultra deep wells.

Keywords: *plugging material*; *leakage mechanism*; *lost circulation*; *drilling fluid*; *review*

(上接第722页。continued from p. 722)

theoretical study on the synergistic inhibition effect of pyridine derivatives and sulfur-containing compounds on the corrosion of carbon steel in CO_2-saturated 3.5 wt% NaCl solution [J]. Molecules, 2018, 23:3270.

[18] TANG J L, HU Y X, WANG H, et al. Complicated synergistic effects between three corrosion inhibitors for Q235 steel in a CO_2-saturated 3.5 wt% NaCl solution [J]. Int J Electrochem Sci, 2019, 14:2246-2264.

[19] KOKALJ A. Corrosion inhibitors: physisorbed or chemisorbed? [J]. Corros Sci, 2022, 196:109939.

[20] 项斯芬，严宣申，曹庭礼，等. 无机化学丛书·典藏版(第四卷)[M]. 北京：科学出版社，2018：352-359.

Synergistic Corrosion Inhibition Effects of Pyridine Quaternary Ammonium Salt and Antimony Cation at High Temperature Acidizing

LI Jia[1], SUN Yadong[1], WANG Hu[2]

(*1. Sichuan Chuanqing Downhole Technology Company Ltd, Deyang, Sichuan 618000, P R of China; 2. School of Materials Science and Engineering, Southwest Petroleum University, Chendu, Sichuan 610500, P R of China*)

Abstract: As important ingredients in corrosion inhibitor at high temperature acidizing, pyridine quaternary ammonium salt and antimony salt have been universally used in application. In this paper, chemical soaking at high temperature and high pressure and electrochemical measurements was carried out to investigate the synergistic corrosion inhibition effects between pyridine quaternary ammonium salt (BDJ) and Sb_2O_3 on N80 steel in 20%HCl solution. The performance of the formed film at different conditions was analyzed using contact angle, scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), X-ray diffraction (XRD) and attenuated total reflectance (ATR). The mechanism of film forming process of acidizing corrosion inhibitor relating BDJ and Sb_2O_3 was proposed. The results showed that there existed in apparent synergistic corrosion inhibition between BDJ and Sb_2O_3. With the increase of Sb_2O_3 concentration, the inhibition efficiency was remarkably enhanced. When adding corrosion inhibitor of 2% BDJ + 0.5% Sb_2O_3, the corrosion rate of N80 steel decreased to 18.0 g/(m^2·h), which was far less than the requirement of 45 g/(m^2·h), as a result, the inhibition efficiency increased over 95%. The mixture inhibitor shifted the potential positively and decreased the corrosion tendency thermodynamically. The protective film was consisted of compound film with Sb and BDJ inside, which effectively enlarged the contact angle and inhibited the acid corrosion.

Keywords: *corrosion inhibitor in acidizing*; *pyridine ammonium quaternary salt*; *antimony cation*; *synergistic effect*