

◀油气开发▶

doi:10.11911/syztjs.2020017

碳酸盐岩储层深度酸压用固体颗粒酸的研制

安 娜，罗攀登，李永寿，方裕燕，焦克波

(中国石化西北油田分公司石油工程技术研究院, 新疆乌鲁木齐 830011)

摘要: 在采用常规酸液对高温碳酸盐岩储层进行酸化改造时, 存在酸岩反应速率快、有效作用距离短和难以实现深部酸化的难题, 为此, 以磺基酸为心材, 以有机磺酸和乙基纤维素复合材料为壁材, 采用喷雾干燥工艺固化造粒, 研制了一种新型固体颗粒酸。试验评价表明, 该固体酸在 80~90 °C 温度下可逐步释放出酸液, 120 °C 下的完全释放时间为 25 min, 有效酸质量分数达 10.3% 以上, 反应速率低, 可由液体介质携带到裂缝深处。塔河油田 THX 井应用固体颗粒酸酸化后, 日产油量大幅提高。研究表明, 固体颗粒酸能有效沟通远端储层, 为碳酸盐岩储层高效开发提供了一种新的技术手段。

关键词: 碳酸盐岩储层; 深度酸压; 固体酸; 缓速酸化; 现场试验

中图分类号: TE357.2 文献标志码: A 文章编号: 1001-0890(2020)02-0093-05

Development of Solid Granular Acid for the Deep Acid-Fracturing of Carbonate Reservoirs

AN Na, LUO Pandeng, LI Yongshou, FANG Yuyan, JIAO Kebo

(Research Institute of Petroleum Engineering, Sinopec Northwest Oilfield Company, Urumqi, Xinjiang, 830011, China)

Abstract: Due to acidizing problems present in high-temperature carbonate reservoirs from conventional acids, such as rapid acid-rock reaction, short effective action distance and difficulty in achieving deep acidizing, a new type of solid granular acid has been developed. The solid acid was prepared by taking sulfonic acid as the core material and using organic sulfonic acid/ethyl cellulose composite as capsule materials, and it could be solidified and granulated by adopting a spray drying process. The capsule material can be dissolved gradually and then an acid solution can be released at a certain temperature, so as to increase the action distance of acid. Experimental evaluation showed that the developed solid acid could release an acid solution gradually at a temperature range of 80 to 90 °C, the complete release time at 120 °C was 25 min, and the effective acid concentration was up to 10.3%. Due to the low reaction rate, it can be carried into the deep fractures by liquid media. Field testing of solid granular acid has been conducted in the well THX of the Tahe Oilfield, and the daily oil production capacity was greatly improved. Studies indicated that the solid granular acid could effectively communicate with distal reservoirs, and provide a new technical means for the efficient development of carbonate reservoirs.

Key words: carbonate reservoir; deep acid fracturing; solid acid; retarded acidizing; field test

固体酸酸压是将酸液形成固体状态, 由液体介质携带到裂缝深处后再释放出酸液的一种酸压技术, 可以实现对裂缝深部岩石刻蚀, 达到增长有效酸蚀裂缝长度的目的^[1]。目前, 固体颗粒酸的研究较少, 2004 年乌克兰石油设计研究院研制了固体硝酸脲粉末^[2], 利用非反应流体压开裂缝并将固体硝酸粉未携带至裂缝中的预定位置, 再注入激活剂释放固体酸与岩石反应, 从而对裂缝壁面进行刻蚀并实现深部改造^[3-5]。硝酸是一种强酸, 具有很强的氧化作

用, 对地层有机物堵塞具有很强的解除作用, 但对碳酸盐岩的刻蚀作用相对较差, 同时在使用过程中释

收稿日期: 2019-05-24; 改回日期: 2020-01-13。

作者简介: 安娜 (1985—) 女, 河北新乐人, 2009 年毕业于大庆石油学院应用化学专业, 2012 年获中国石油大学 (北京) 化学工程专业硕士学位, 助理研究员, 主要从事油田酸化压裂工作液的研究与开发工作。E-mail: ann.xbsj@sinopec.com。

基金项目: 国家科技重大专项“西北超深井高效钻完井工艺技术”(编号: 2017ZX05005-005-009) 和“靶向酸压控制因素及暂堵转向实验研究”(编号: 2016ZX05014-005-012) 联合资助。

放的硝酸给施工人员带来一定的危险。

针对固体硝酸酸压存在的问题,笔者研发了新的包裹型固体颗粒酸,开展了固体颗粒酸有效酸质量分数、释放温度、酸岩反应动力学及导流能力等性能测试评价,并在塔河油田 THX 井进行了现场试验,结果表明固体颗粒酸能有效延长酸液作用距离,增产效果显著。

1 固体颗粒酸的研制

1.1 固体颗粒酸心材选择

固体颗粒酸心材应选择对岩石具有较强的溶蚀能力,且易被包裹或容易被固化的酸。甲酸、乙酸虽具有延缓酸岩反应速率的能力,但由于受一定温度下电离常数的影响,实际溶蚀率并不高。

几种常用酸的溶蚀率如表 1 所示。根据表 1 的结果,优选磺基酸作为心材。该酸为白色粉末,室温和干燥环境下化学性质稳定,其水溶液具有与盐酸、硫酸同等的强酸性,对岩石具有较高的溶蚀能力,还具有不挥发、无臭味和对人体毒性极小的特点^[6]。

表 1 几种常用酸在 90 ℃ 下的形态及溶蚀率

Table 1 Morphology and erosion rate of several common acids at 90 ℃

酸类型	形态	溶蚀率, %
10%甲酸	液体	12.79
10%乙酸	液体	15.37
10%硝酸	液体	20.74
10%磺基酸	固体	48.86
10%盐酸	液体	63.75

1.2 固体颗粒酸壁材优选

根据塔河油田高温深井储层裂缝流体温度场,固体酸的壁材要求选择在一定温度条件下可完全溶解的材料,酸压过程中逐步释放固体酸,以有利于酸蚀沟槽的形成。

塔河油田深井酸压温度场模拟计算结果表明,酸压裂缝动态缝长 103.40 m,缝长 50.00 m 处温度为 85 ℃,考虑固体酸释放过程需要 20~30 min,较为缓慢,因此选择耐温能力高于 80 ℃ 的壁材,可以在裂缝的后半段释放出固体酸,延长酸蚀作用距离。不同类型壁材溶解温度及溶解时间的评价结果如表 2 所示。

根据表 2 中的评价结果选择 AE-1 作为固体酸

表 2 几种不同类型壁材的溶解温度及溶解时间

Table 2 Comparison of the dissolution temperature and time of several capsule materials

壁材	溶解温度/℃	完全溶解时间/min
海藻酸钠	常温	5
壳聚糖	不溶	
明胶	40	80
羧甲基纤维素	常温	30
AE-1	80~90	60

的包裹材料。AE-1 主要成分为有机磺酸及羟乙基纤维素的多种材料复合物。

1.3 固体颗粒酸制备与物理性质

磺基酸与 AE-1 采用喷雾干燥工艺,制成了固体颗粒酸,其外观为白色颗粒,粒径为 30/60 目,密度为 1.80~1.90 kg/L,有利于液体携带。采用环境扫描电子显微镜扫描其微观结构,可以看出颗粒为等轴晶系八面体晶型结构,表面光滑。

2 固体颗粒酸性能评价

2.1 有效酸质量分数

固体颗粒酸的有效酸浓度与其对碳酸盐岩的溶蚀能力密切相关,单位质量的固体颗粒酸释放出的 H⁺浓度越大,对碳酸盐岩的溶蚀率越高;测量固体颗粒酸在水中完全释放后的有效 H⁺浓度,换算为盐酸质量分数,从而定量评价固体颗粒酸释放 H⁺的能力。

称取一定质量的固体颗粒酸加入蒸馏水中,置于带恒温及搅拌装置仪器上,恒温至 90 ℃,密闭搅拌 3 h。移取 0.5 g 酸液,加入 20 mL 蒸馏水,滴加 2 滴酚酞指示剂,用浓度 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液滴定测试释放的 H⁺浓度,并折算为盐酸质量分数。固体颗粒酸有效酸质量分数(折算为 HCl)的计算公式为:

$$C = \frac{C_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}} \times 36.5}{0.5} \times 100\% \quad (1)$$

式中: C 为固体颗粒酸有效酸质量分数; C_{NaOH} 为 NaOH 溶液浓度, mol/L; V_{NaOH} 为 NaOH 溶液消耗体积, L。

测试不同质量分数固体颗粒酸的 H⁺浓度,折算为盐酸的平均有效酸质量分数,结果为,固体颗粒酸质量分数为 7.0%, 10%, 15% 和 20% 时,其有效酸质量分数分别为 4.5%, 6.9%, 10.3% 和 13.6%。可以

看出,随着固体颗粒酸质量分数增大,有效酸质量分数不断增大,当固体颗粒酸质量分数为15%时,有效酸浓度折算为盐酸质量分数可达到10.3%。

2.2 释放温度

固体颗粒酸的释放温度与延缓酸岩反应速率的能力密切相关,良好的固体颗粒酸应具有中低温下不释放H⁺、温度升高后缓慢释放H⁺的性能。

称取2.0 g固体颗粒酸,加入盛有100 mL蒸馏水的烧杯中,置于恒温水浴锅中,水浴锅从20 ℃开始升温,每升高5 ℃,恒温20 min,测量溶液中的H⁺浓度,结果见图1。从图1可以看出,温度升至80 ℃后,溶液中的H⁺浓度才开始增大,说明固体颗粒酸具有较强的耐温能力,在地面及井筒中不会释放H⁺,通过液体携带至裂缝深部后,随地层温度升高才逐步释放H⁺。

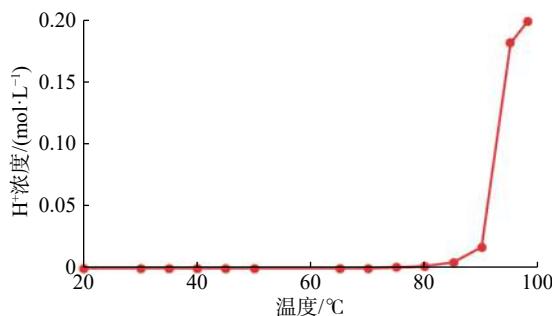


图1 固体颗粒酸的H⁺浓度与温度的关系

Fig.1 Relationship between the temperature of granular acid and the concentration of hydrogen ions

2.3 释放速度

在明确固体颗粒酸释放温度的基础上,开展了高温下固体颗粒酸的释放速度试验,以便为固体颗粒注入地层后的反应时间提供依据。为了更好地模拟现场实际情况,采用质量分数15.0%的固体颗粒酸(折算为盐酸的有效酸质量分数为10.3%),进行了温度85, 100和120 ℃条件下的释放速度试验。

温度85 ℃下的酸液释放速度试验采用水浴加热,在不同时间下进行取样,计算有效酸质量分数;温度100和120 ℃下的酸液释放速度试验采用旋转岩盘酸岩反应及腐蚀测试仪,分别将蒸馏水及固体酸加入试验仪的2个釜体中,密封好后用高压氮气瓶加压至2.0 MPa,并加热至试验温度,迅速打开釜体之间的气动阀,将蒸馏水驱替至固体酸釜体中,自动取样系统在不同时间下实时取样,计算有效酸质量分数。不同温度、不同时间下的固体颗粒酸有效酸质量分数计算结果如图2所示。

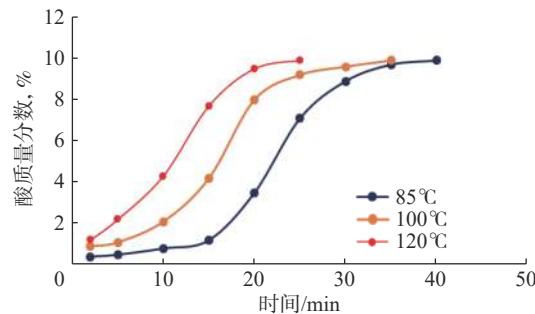


图2 固体颗粒酸不同温度下释放酸质量分数与时间的关系

Fig.2 Release rate curves of granular acid at different temperatures

从图2可以看出:随着温度升高,固体颗粒酸的释放速度明显加快;85 ℃条件下有一个缓慢释放的过程,40 min内基本完全释放;100 ℃条件下35 min内基本完全释放;120 ℃条件下25 min内基本完全释放。固体颗粒酸在不同温度下的酸液释放速度均较低,可满足碳酸盐岩的深度酸压需求。

2.4 酸岩反应速率

使用旋转岩盘酸岩反应及腐蚀测试系统测试固体颗粒酸的酸岩反应速率^[7-8],测试采用塔河油田碳酸盐岩油藏岩心,油藏温度120 ℃,并与胶凝酸盐反应速率测试结果进行对比。酸岩反应速率计算公式为:

$$J = KC^m \quad (2)$$

式中:J为酸岩反应速率, mol/(cm²·s);K为反应速率常数,(mol^{1-m}· L^m)/(cm²·s);C为反应表面酸浓度,mol/L;m为反应级数。

式(2)两边取对数,得:

$$\lg J = \lg K + m \lg C \quad (3)$$

利用旋转岩盘装置可测得一定温度压力和转速条件下的C值和J值,反应速率常数K和反应速率级数m在一定条件下为常数,因此,用lgJ和lgC作图得一直线,采用最小二乘法对lgJ和lgC进行线性回归,m为斜率,lgK为截距,求得K和m值,从而确定酸岩反应速率计算公式。

120 ℃下固体颗粒酸和胶凝酸的反应速率回归结果分别如图3与图4所示。回归结果表明,固体颗粒酸酸岩反应速率 $J=6.16 \times 10^{-6} C^{0.2508}$,胶凝酸酸岩反应速率 $J=3.17 \times 10^{-5} C^{0.3582}$ 。对比固体颗粒酸与胶凝酸的酸岩反应速率,可以看出固体颗粒酸的反应速率大大低于胶凝酸,缓速效果好。

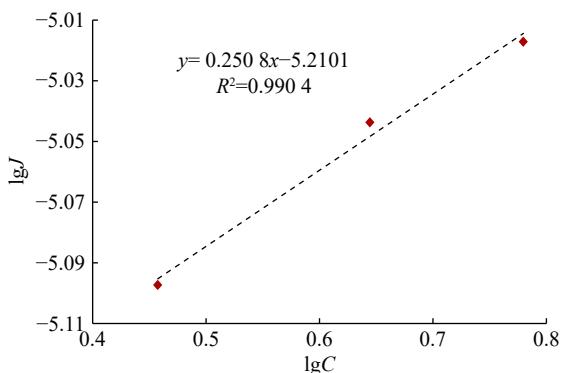


图 3 120 °C 下固体颗粒酸液浓度与酸岩反应速率的关系
Fig.3 Relationship between the concentration of granular acid and acid-rock reaction rate at 120 °C

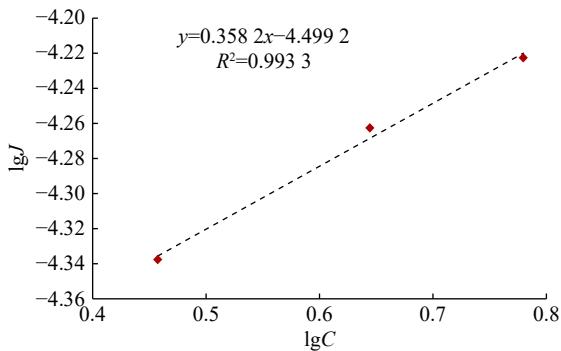


图 4 120 °C 下胶凝酸液浓度与酸岩反应速率的关系
Fig.4 Relationship between the concentration of gelled acid and reaction rate of acid-rock at 120 °C

采用质量分数均为 10.0% 的胶凝酸和固体颗粒酸, 分别进行酸岩反应速率测试, 测试前后岩石表面的形态分别如图 5 和图 6 所示。从图 5 和图 6 可以看出, 岩心在胶凝酸中的溶蚀比较剧烈, 反应后岩石表面起伏较大, 形成的沟槽明显; 固体颗粒酸对岩石表面的溶蚀较弱, 岩心表面酸蚀后主要是平缓的波纹, 形成的沟槽与胶凝酸相比不太明显。研究表明, 固体颗粒酸的缓速效果优于胶凝酸, 但其对岩石的溶蚀能力相对较弱。

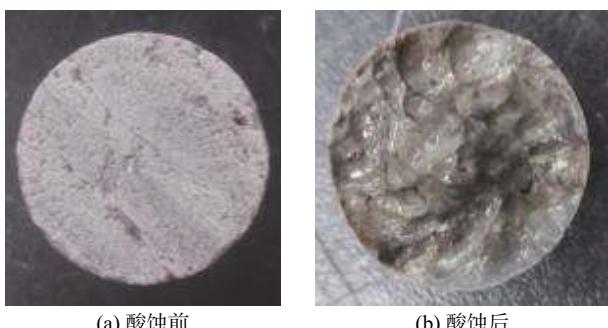


图 5 质量分数为 10.0% 胶凝酸溶蚀前后的岩心表面形态
Fig.5 Core surface morphology before and after eroding by 10.0% mass fraction of gelled acid

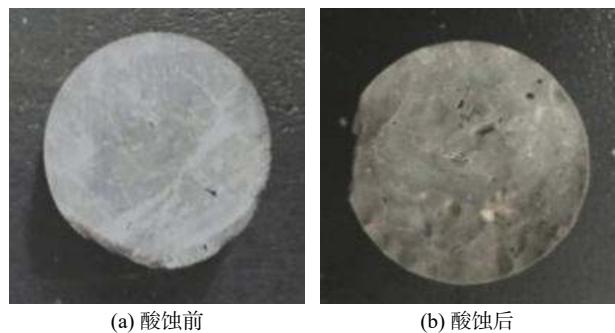


图 6 质量分数为 10.0% 固体颗粒酸溶蚀前后的岩心表面形态
Fig.6 Core surface morphology before and after eroding by 10.0% mass fraction of solid granular acid

2.5 裂缝导流能力

固体颗粒酸具有在裂缝深处释放酸液和酸液酸性较弱的特点, 缓速释放能力较好, 能有效延长酸蚀作用距离。缓速释放能力较好, 酸岩反应表现为对岩石的溶蚀作用相对较弱, 因此对固体颗粒酸处理后裂缝的导流能力进行了测试^[9-12]。设计了 3 组导流能力对比试验, 1 号岩板采用固体颗粒酸释放后的酸液, 模拟固体颗粒酸对地层刻蚀; 2 号岩板采用先注固体颗粒酸、后注胶凝酸, 模拟固体颗粒酸与胶凝酸交替注入工艺; 3 号岩板采用胶凝酸携带固体颗粒酸进行酸压, 试验结果如图 7 所示。

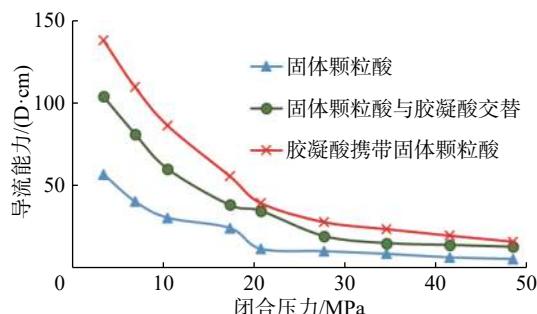


图 7 不同酸液的酸蚀裂缝导流能力对比
Fig.7 Comparison of diversion capacity in eroded fractures by different acids

由图 7 可以看出: 固体颗粒酸酸蚀裂缝的导流能力保持较好, 但在闭合压力作用下导流能力较差, 其原因是固体颗粒酸溶蚀能力低, 溶蚀面较为平整; 固体酸和胶凝酸交替注入时的导流能力明显增大, 岩石溶蚀质量大幅提高; 采用胶凝酸携带固体颗粒酸时, 由于胶凝酸的溶蚀能力强, 导流能力最好。

3 现场试验

塔河油田 THX 井完钻井深 5 911.00 m, 垂深

5 732.00 m, 酸化层段为奥陶系鹰山组 5 891.00~5 911.00 m 井段, 岩性为黄灰色、浅黄灰色泥晶灰岩, 砂屑泥晶灰岩, 泥晶砂屑灰岩, 钻进该井段时漏失钻井液 1 000 m³, 自然投产, 间开 11 轮次, 注水 2 轮次, 注水压力高, 油水置换差, 开井即高含水。该井多轮次挖潜后近井潜力不足, 远端通道未打开。

该井采用地面交联酸+固体颗粒酸深穿透酸化施工工艺, 交联酸在裂缝远端消耗完后, 携带的固体颗粒酸在地层温度作用下, 释放酸液进一步溶蚀地层, 以提高裂缝导流能力。设计地面交联酸用量 200 m³, 携带固体颗粒酸 15 t, 施工排量达 5.2 m³/min, 施工压力由 62 MPa 降至 42 MPa, 沟通效果明显, 施工曲线如图 8 所示。改造后产油量 15.0 t/d, 与改造前产油量 0.6 t/d 相比大幅提高, 增产效果显著。

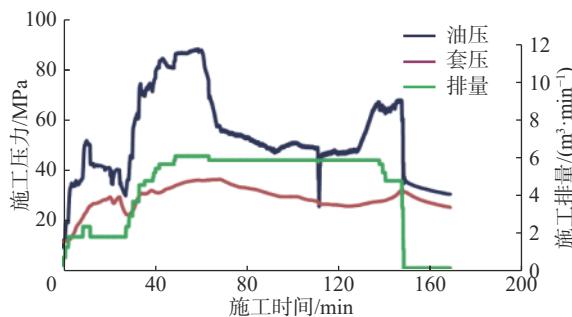


图 8 THX 井酸化施工曲线

Fig.8 Acidizing curves of the Well THX

4 结 论

1) 室内试验结果表明, 质量分数 15.0% 的新型固体颗粒酸有效酸浓度与质量分数 10.3% 的盐酸相同, 溶蚀能力也与其相当。

2) 固体颗粒酸的释放温度为 80~90 °C, 在 120 °C 下 25 min 内可完全释放, 满足高温储层酸压要求。

3) 酸岩反应速率测定试验结果表明, 固体颗粒酸反应速率更低, 缓速性能优异, 能提高酸压裂缝有效缝长。

4) 固体颗粒酸具有能够进入裂缝深处及酸液酸性较弱的特点, 导致其导流能力相对较低, 需要与其他酸液交替注入或采用其他酸液携带注入, 以提高酸压后的导流能力。

5) 固体颗粒酸酸化现场试验效果显著, 可以有效沟通远端储层, 实现储层深部改造。

参 考 文 献

References

[1] 蒋廷学, 周珺, 贾文峰, 等. 顺北油气田超深碳酸盐岩储层深穿透

酸压技术 [J]. 石油钻探技术, 2019, 47(3): 140~147.

JIANG Tingxue, ZHOU Jun, JIA Wenfeng, et al. Deep penetration acid-fracturing technology for ultra-deep carbonate oil & gas reservoirs in the Shunbei Oil and Gas Field[J]. Petroleum Drilling Techniques, 2019, 47(3): 140~147.

[2] 祝琦, 蒋官澄, 兰夕堂, 等. 固体硝酸 CA-1 的性能实验研究 [J]. 钻井液与完井液, 2013, 30(3): 70~72.

ZHU Qi, JIANG Guancheng, LAN Xitang, et al. Performance research on solid nitric acid CA-1[J]. Drilling Fluid & Completion Fluid, 2013, 30(3): 70~72.

[3] 李楠, 罗志锋, 鄢宇杰, 等. 智能控制固体酸 SRA-1 释放研究 [J]. 石油与天然气化工, 2019, 48(1): 86~90.

LI Nan, LUO Zhifeng, YAN Yujie, et al. Study on release of smart controlled solid acid SRA-1[J]. Chemical Engineering of Oil & Gas, 2019, 48(1): 86~90.

[4] 李峰, 赵海龙, 梅玉芬. 固体有机酸-潜伏酸酸化用于稠油井解堵 [J]. 油田化学, 1999, 16(2): 113~115.

LI Feng, ZHAO Hailong, MEI Yufen. Acidizing viscous oil production wells with solid mixed organic/latent acids[J]. Oilfield Chemistry, 1999, 16(2): 113~115.

[5] 赵立强, 刘欣, 刘平礼, 等. 新型碳酸盐岩油气层酸压技术: 固体酸酸压技术 [J]. 天然气工业, 2004, 24(10): 96~98.

ZHAO Liqiang, LIU Xin, LIU Pingli, et al. Acid-frac technique with solid acid: new acid-frac technique for carbonate reservoir[J]. Natural Gas Industry, 2004, 24(10): 96~98.

[6] 周迎菊, 宋淑娥, 刘武友, 等. 氨基磺酸-氟化氢铵酸化液用于注水井解堵 [J]. 油田化学, 1999, 12(3): 230~233.

ZHOU Yingju, SONG Shuge, LIU Wuyou, et al. Aminosulfonic acid/ammonium hydrofluoride acidizing system for removing blockage in water injection wells[J]. Oilfield Chemistry, 1999, 12(3): 230~233.

[7] 周林波, 刘红磊, 解皓楠, 等. 超深碳酸盐岩水平井水力喷射定点深度酸化压裂技术 [J]. 特种油气藏, 2019, 26(3): 158~162.

ZHOU Linbo, LIU Honglei, XIE Haonan, et al. Fixed-point acid fracturing technology in the ultra-deep carbonate horizontal well[J]. Special Oil & Gas Reservoirs, 2019, 26(3): 158~162.

[8] 刘建坤, 蒋廷学, 周林波, 等. 碳酸盐岩储层多级交替酸压技术研究 [J]. 石油钻探技术, 2017, 45(1): 104~111.

LIU Jiankun, JIANG Tingxue, ZHOU Linbo, et al. Multi-stage alternative acid fracturing technique in carbonate reservoirs stimulation[J]. Petroleum Drilling Techniques, 2017, 45(1): 104~111.

[9] 王涛, 赵兵, 曲占庆, 等. 塔河老区井周弱势通道暂堵酸压技术 [J]. 断块油气田, 2019, 26(6): 794~799.

WANG Tao, ZHAO Bing, QU Zhanqing, et al. Temporarily plugging and acid-fracturing technology in weak channels near wellbore region in Tahe Oilfield[J]. Fault-Block Oil & Gas Field, 2019, 26(6): 794~799.

[10] 王明星, 吴亚红, 孙海洋, 等. 酸液对酸蚀裂缝导流能力影响的研究 [J]. 特种油气藏, 2019, 26(5): 153~158.

WANG Mingxing, WU Yahong, SUN Haiyang, et al. Influence of acid on the conductivity of acid corrosion fracture[J]. Special Oil & Gas Reservoirs, 2019, 26(5): 153~158.

[11] 赵立强, 高俞佳, 袁学芳, 等. 高温碳酸盐岩储层酸蚀裂缝导流能力研究 [J]. 油气藏评价与开发, 2017, 5(1): 20~26.

ZHAO Liqiang, GAO Yujia, YUAN Xuefang, et al. Research on flow conductivity of acid etched fracture of carbonate reservoir under high temperature[J]. Reservoir Evaluation and Development, 2017, 5(1): 20~26.

[12] 李年银, 赵立强, 张倩, 等. 酸压过程中酸蚀裂缝导流能力研究 [J]. 钻采工艺, 2008, 31(6): 59~62.

LI Nianyin, ZHAO Liqiang, ZHANG Qian, et al. Acid etched fracture conductivity study in acid fracturing[J]. Drilling & Production Technology, 2008, 31(6): 59~62.