

有机多元酸(SY)缓速及防沉淀性能研究

景步宏

(中国石化江苏油田分公司 石油工程技术研究院, 江苏 扬州 225009)

摘要:土酸在用于砂岩储层酸化时存在酸液穿透距离短、产生二次沉淀、措施效果不理想及有效期短的缺点,为此,江苏油田研究应用了一种含有羟基、羧基基团的有机磷酸与氟盐的混合酸液体系——有机多元酸。该酸液体系能够缓慢电离出氢离子,与黏土、石英矿物的反应速率明显低于常规土酸,且具有良好的阻止二次沉淀生成的能力,适合于蒙脱石、高岭石、绿泥石含量较高的储层酸化改造。5口井的现场应用效果表明,该酸液起到了良好的降压增注及增产效果。

关键词:土酸;有机多元酸;酸化效果;防止地层损害;江苏油田

中图分类号:TE35.1⁺2 **文献标识码:**B **文章编号:**1001-0890(2009)03-0103-04

土酸是用于砂岩储层酸化的一种最早且最常见的酸液体系,在应用过程中主要存在以下几方面的问题:

1) 氢氟酸与黏土矿物反应非常迅速,酸液大部分消耗在井筒附近,造成酸液作用时间短,穿透距离短,增产增注效果不理想^[1]。

2) 由于氢氟酸对作为胶结物的黏土矿物过度溶蚀,会造成大量微粒运移、地层胶结疏松或地层垮塌等不良后果^[2]。

3) 氢氟酸与砂岩储层的硅铝酸盐矿物反应生成的硅胶沉淀、氟硅酸盐和氟铝酸盐沉淀、氟化物沉淀、金属氢氧化物沉淀等重新堵塞地层,对地层造成新的伤害^[3-4]。

有机多元酸(SY)是一种含有羟基、羧基基团的有机磷酸与氟盐的混合酸液体系,其主要特点是能逐级电离出氢离子,缓慢生成氢氟酸,能有效溶蚀石英,与黏土、硅酸盐矿物反应速度慢,能有效阻止酸岩反应过程中的二次及三次沉淀,能较好地保持地层的胶结性,具有良好的缓速防沉淀性能。目前该酸液已在江苏油田油水井增产增注中取得了良好的应用效果,具有较大发展潜力和应用前景。笔者对其酸度进行了分析,并通过试验对其溶蚀能力、防垢性能进行了评价分析。

1 有机多元酸的酸度特性及缓速机理

有机多元酸含有多个氢离子,可分别在不同的

化学条件下电离,基本反应式为:



采用酸碱滴定方法确定酸液的酸度曲线,有机多元酸酸液体系的组成为 $X\% \text{HCl} + Y\% \text{SY-1} + Z\% \text{SY-2} + \text{添加剂}$, NaOH 溶液的浓度为 0.5 mol/L ,结果如图 1 所示。从图 1 可以看出,盐酸的酸度曲线只有一个突变点,而且曲线的突变部分是陡峭的,几乎就是直线,说明盐酸是一元强酸,而且在溶液中 H^+ 处于全部电离状态。有机多元酸的酸度曲线有多个突变点,而且突变部分是平滑的,说明有机多元酸是多元弱酸,在溶液中 H^+ 只有部分电离出来,在加入碱液的过程中,随着 H^+ 的消耗溶液中还会有 H^+ 逐渐电离以达到电离平衡。

有机多元酸的酸化机理为:在地层中,酸释放出的 H^+ 与氟盐释放出的 F^- 结合成 HF , HF 再与矿物反应。由于有机多元酸的 H^+ 是逐渐释放的,这

收稿日期:2009-02-18; **改回日期:**2009-04-05

基金项目:中国石化江苏油田分公司科研项目“低渗透油藏降压增注技术应用研究”(编号:JD06002)部分研究内容

作者简介:景步宏(1964—),男,1988年毕业于石油大学(华东)采油工程专业,高级工程师,副院长,西南石油大学在读博士研究生,从事石油工程技术研究与管理工作。

联系电话:(0514)87760409

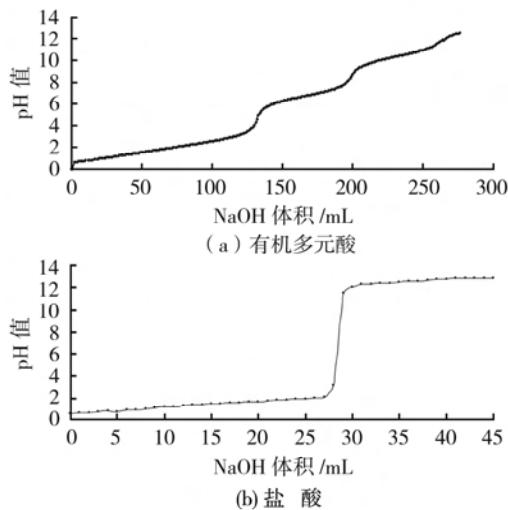


图 1 有机多元酸(SY)与盐酸度曲线对比

样生成 HF 的速度就很慢,就可以长时间地维持酸液中 HF 的浓度较低,由此就可以降低 HF 与黏土的反应速度,从而也就能达到深部酸化的效果^[5]。

2 黏土、石英溶蚀能力分析

采用 4 种酸液分别与黏土及石英反应,考察在不同时间酸液对黏土及石英的溶蚀率^[6-9]。试验所用黏土是山东潍坊出产的膨润土,化学成分主要是蒙脱石。试验温度 80 ℃。4 种酸液分别为:SY 酸 + 盐酸(6% SY-1 + 4% SY-2 + 6% HCl)、SY 酸 + 乙酸(6% SY-1 + 4% SY-2 + 6% HAC)、SY 酸(9% SY-1 + 4% SY-2)、土酸(12% HCl + 3% HF)。试验结果如图 2、图 3 所示。

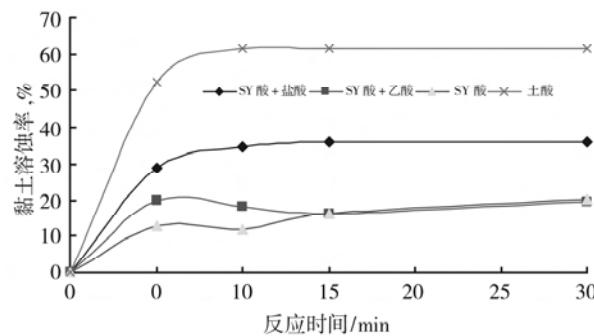


图 2 不同酸液对黏土的溶蚀能力比较

由图 2 可以看出,土酸 5 min 的黏土溶蚀率达到 52.46%,10 min 达到 61.75%。SY 酸 + 盐酸、SY 酸 + 乙酸、SY 酸 5 min 的黏土溶蚀率分别为 28.82%、19.91%、12.73%,远低于土酸的黏土溶蚀率。说明有机多元酸能有效限制黏土的溶蚀,而土酸体系溶蚀黏土能力极强、反应速度极快,因此有机

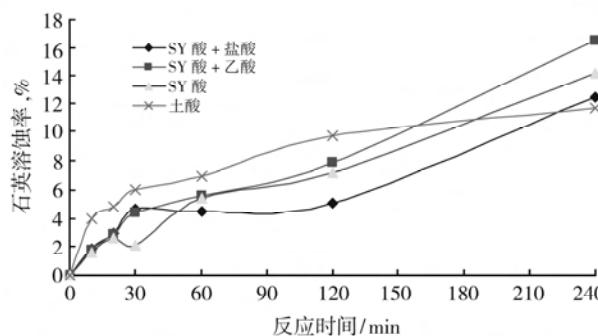


图 3 不同酸液对石英的溶蚀能力比较

多元酸体系不仅能有效保证地层胶结物的完整性,防止因黏土过度被溶蚀而产生的地层坍塌,还具备良好的深穿透能力。

从图 3 可以看出,土酸 240 min 的石英溶蚀率为 11.75%,SY 酸 + 盐酸、SY 酸 + 乙酸、SY 酸 240 min 的石英溶蚀率分别为 12.46%、16.48%、14.18%。有机多元酸在初始阶段溶解石英的速度没有土酸快,但是随着时间的延长,有机多元酸溶解石英的速度开始变得比土酸快,且溶蚀率呈上升趋势,因此停注以后,酸液仍具有活性,在关井后的较长时间内 SY 酸液仍能继续溶解石英,进一步提高地层渗透率。

3 阻垢性能研究

3.1 氟化物沉淀试验

用盐水来模拟油气田地层流体,考察有机多元酸对氟化物沉淀的抑制作用。盐水由 2% KCl、2% NaCl、2% CaCl₂ 和 2% MgCl₂ 以及蒸馏水组成,分两次用碳酸钠调高溶液的 pH 值,观测沉淀情况,试验温度 24 ℃。试验结果见表 1。

表 1 有机多元酸对氟化物沉淀的抑制作用

酸液	初始状态		第一次		第二次	
	pH 值	沉淀	加碳酸钠		加碳酸钠	
			pH 值	沉淀	pH 值	沉淀
1 [#]	1.1	无	1.4	浑	2.1	有
2 [#]	1.9	无	2.2	无	3.5	有
3 [#]	2.6	无	4.4	无	7.6	无

注:1[#] 为 12% HCl + 3% HF; 2[#] 为 9% HCl + 3% HF + 3% SY-1; 3[#] 为 3% HF + 9% SY-1 + 3% SY-3。

由表 1 可知,在第一次加入碳酸钠之后,土酸溶液就出现了浑浊现象,而两种有机多元酸酸液均没有出现浑浊。虽然土酸的 pH 值始终保持最低,但其抑制氟化物沉淀的能力明显不如有机多元酸体

系。试验结果表明, 有机多元酸酸液具有较好的抑制氟化物沉淀的性能。

3.2 硅酸盐沉淀试验

用自来水配制含质量浓度 100 mg/L 的 CaCl_2 、40 mg/L 的 MgCl_2 、40 mg/L 的 AlCl_3 、100 mg/L 的 NaHCO_3 盐水。将酸液与盐水等体积混合, 在 1 h 内分 3 次加入二氧化硅质量分数为 29% 的硅酸钠溶液 1 mL。试验结果见表 2。

表 2 有机多元酸对硅酸盐沉淀的抑制作用

酸 液	加入不同体积的硅酸钠溶液后的沉淀情况		
	1 mL	2 mL	3 mL
12% HCl+3% HF	无	无	有
3% HF+9% SY-1+3% SY-3	无	无	微浑浊

从表 2 可以看出, 有机多元酸对硅酸盐沉淀的抑制作用要好于土酸。

3.3 阻垢机理分析

有机多元酸对溶液中多价金属离子具有良好的络合能力, 并且还可以在很低的浓度下将远高于化学计量相应量(按照螯合机制的)的多价金属离子“螯合”于溶液中, 从而使一些容易生成沉淀的金属离子保持溶液状态。

在砂岩酸化过程中, 氢氟酸与储层岩石矿物反应将产生 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 等多价金属离子, 而且这些金属离子容易以各种形式生成沉淀, 从而堵塞孔道, 影响渗透率和最终的酸化处理效果^[10]。有机多元酸在溶液中通过抑制和阻滞沉淀晶种生成, 使溶液中缺少必要的和一定数量的晶种, 这些金属离子就很难继续生长发育成沉淀。由于有机多元酸抑制晶种的生成, 与金属化合物分子之间不存在定量的化学作用, 因此用很少量的有机多元酸就可以明显地抑制沉淀生成。

4 现场应用

截至目前, 江苏油田应用有机多元酸(主要配方为 6% SY-1+4% SY-2+6% HCl)对 5 口油水井实施了酸化改造(其中低渗高压欠注井酸化降压增注 4 口、油井酸化 1 口), 均取得了良好的降压增注、增产效果, 详细结果见表 3。从表 3 可以看出, F2-5 井、G11-4 井、G6-19 井和 T83-9 井 4 口注水井日增注量均达到了 15 m^3 以上, 注水压力明显降低, 对应油井产量下降趋势也得到了明显遏制。JX4 油井措施前日产油 0.4 t(日产液 0.6 t), 措施后初期日产油 2.8 t(日产液 3.6 t), 目前日产油 2.2 t(日产液 2.8 t), 产能得到了明显恢复, 有效期已长达 1 a 以上。

表 3 江苏油田有机多元酸酸化效果统计

井 号	注水量/ $\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$			注水压力/MPa			有效期
	措施前	措施后初期	目前	措施前	措施后初期	目前	
G11-4	20	40	40	19.0	10.0	16.5	2007.10—目前
G6-19	20	30	30	19.5	13.5	18.0	2007.12—目前
F2-5	8	30	30	23.8	12.0	16.0	2008.7—目前
T83-9	15	30	30	30.0	18.0	25.0	2008.12—目前

5 结 论

1) 土酸与黏土矿物的反应速度较快, 容易产生二次沉淀, 而且会对岩石骨架造成破坏, 易引起微粒运移和地层坍塌, 对地层产生伤害。

2) 有机多元酸含有多个氢离子, 可以在不同的 pH 值条件下缓慢电离出氢离子, 提供足够的氢离子与氟盐反应生产氢氟酸。有机多元酸在与储层岩石反应过程中, 可以保持溶液中氢离子浓度较高, 有利于阻止各种沉淀的生成。

3) 有机多元酸酸液对石英具有较高的溶蚀率, 在氢氟酸浓度相同的情况下, 其溶蚀率高于土酸。同时, 有机多元酸可以抑制酸液与黏土的反应速度, 能有效防止地层基质被破坏。

4) 室内试验和现场应用结果表明, 有机多元酸液可以有效提高地层渗透率并取得理想的应用效果, 具有较大发展潜力和推广价值。

参 考 文 献

- [1] 埃克诺米德斯 M J, 诺尔蒂 K G. 油藏增产措施 [M]. 康德泉, 周春虎, 译. 北京: 石油工业出版社, 1991: 560-586.

- [2] 威廉斯 B B, 吉德里 J L. 油井酸化原理[M]. 罗景琪, 译. 北京: 石油工业出版社, 1983.
- [3] 伦纳德·卡尔法亚. 酸化增产技术[M]. 吴奇, 邹洪岚, 张汝生, 等译. 北京: 石油工业出版社, 2004.
- [4] Fambrough J D. A comparison of short-core and long-core acid flow testing for matrix acidizing design[R]. SPE 26186, 1993.
- [5] 邓颖. 论缓速土酸[J]. 矿物岩石, 2001, 21(2): 68-72.
- [6] 黄志宇, 何雁, 吉淑梅. 砂岩地层深部延缓酸化酸液配方研究[J]. 西南石油学院学报, 2000, 22(2): 67-69.
- [7] 何耀春, 白连彩, 郑平, 等. 水井复合解堵剂 HGA-1 的研究与应用[J]. 油田化学, 1997, 14(3): 209-212, 229.
- [8] 付美龙, 赵林, 汪伟英, 等. BRJ 系列乳液型注水井解堵剂的研究及应用[J]. 江汉石油学院学报, 1999, 21(1): 45-47.
- [9] 赵玲莉, 冯业庆. FRZ+EYL 复合增注技术的应用研究[J]. 西南石油学院学报, 2001, 23(3): 54-57.
- [10] 陈康良, 黄瑛. 硅质地层土酸酸化工艺的理论与实践[J]. 油田化学, 2002, 19(4): 374-378.

[审稿 王友启]

Retardation and Deposition Control Mechanism of Organic Multivariate Acid (SY)

Jing Buhong

(Petroleum Engineering & Technology Research Institute, Jiangsu Oilfield Company, Sinopec, Yangzhou, Jiangsu, 225009, China)

Abstract: The acidification of sandstone usually uses the acid system which contains HF. However, most of acids are consumed near the wellbore and cause secondary precipitation, and the results and effective period are not good. Thus, the purpose of this research is to choose an excellent acid system, which can reduce the speed of reaction of HF and hydrosyalite, avoid the secondary precipitate, and improve the effect of acidification. This paper analyzed the characteristic of organic multivariate acid system (SY) and the mechanism of retardation. SY could ionize hydrogen ion and keep the pH of acid, the reaction speed of HF and clay and quartz are slower than that of HF. It can control the secondary precipitation which is suitable for formation contains montmorillonite, kaolinite and chlorite. The applications in 5 wells indicate that it enhanced production obviously.

Key words: mud acid; organic multi-acid; acidizing effect; formation damage prevention; Jiangsu Oilfield

胜利油田应用新型酸液体系提高低渗透油藏开发效果

为提高低渗透油藏储层酸化及酸压效果, 胜利油田自主研发了黏弹性表面活性自转向酸, 并形成了新型酸化工艺技术。黏弹性表面活性自转向酸酸液体系通过在常规酸液中加入具有特殊结构的表面活性剂, 来调整酸液黏度、降低沿程摩阻, 达到降低酸液滤失, 调整吸液剖面等目的, 克服了常规酸在低渗透油气藏酸化、酸压改造中酸液滤失严重、穿透深度小、酸蚀裂缝导流能力低的缺点。此外, 该酸液体系在高温下性能不受影响。

黏弹性表面活性自转向酸酸化技术在胜利油田的老 292-斜 1 井等 3 口井进行了应用并获得成功, 增油效果显著。目前, 黏弹性表面活性自转向酸酸化技术已在胜利油田 20 余口井进行了应用, 并全部获得成功。该项技术也为国内外同类油气藏提高酸化、酸压效果提供了一条有效途径。

大港油田成功应用复合式分级控砂筛管完井工艺

西 48-8-3H 井生产层砂粒度中值小, 分选性、均匀性差, 细粉砂岩含量高达 42%, 单层精密复合滤砂管防砂挡砂效果差, 完井工艺优化难度大。为此, 该井采用了复合式分级控砂筛管完井工艺并取得成功。

复合式分级控砂筛管由多层过滤网组成, 每层过滤网的网眼目数不同, 外层过滤网的网眼大于内层, 一定粒径的地层砂被外层过滤网挡住, 形成第一级稳定砂桥。更细的地层砂将被内层过滤层进行第二次吸纳过滤, 形成第二级砂桥, 最终更小的细粉砂将随流体产出。该工艺有效提升了筛管完井工艺对此类储层的工艺适应性。西 48-8-3H 井初期日产液量控制在 32 m³, 日产油约 30 t, 井口产液中不含砂, 目前日产油稳定在 26 t 左右。