

高效络合酸体系性能评价及应用

陈凯 陈军 王贵 张强 潘定成 杨国威

中海油田服务股份有限公司油田生产事业部, 天津 300459

摘要:为有效控制二次沉淀的生成,常规砂岩酸化作业一般采用前置液、处理液和后置液三段式注入工艺,作业工序相对复杂。针对这一问题,提出了单步酸化高效络合酸体系。单步岩心流动实验显示,络合酸解堵效果良好,酸化后渗透率提高至初始渗透率的1.68倍;二次沉淀抑制性能和残酸离子浓度分析实验表明,所生成的络合物溶解性好,不易发生二次沉淀。海上油田现场9井次试验均取得良好效果。该体系能简化施工工序,明显减少施工工时,有效降低施工药剂费用。

关键词:络合酸;单步酸化工艺;二次沉淀;实验评价;现场应用

DOI:10.3969/j.issn.1006-5539.2018.05.012

Performance Evaluation and Application of Complex Acid System

Chen Kai, Chen Jun, Wang Gui, Zhang Qiang, Pan Dingcheng, Yang Guowei

Production Optimization Department, China Oilfield Services Limited, Tianjin, 300459, China

Abstract: In the conventional sandstone acidizing operation, in order to effectively control the generation of secondary precipitation, a three-stage injection process of the pre-liquid, the treatment liquid and the post-treatment liquid is generally adopted, and the operation procedure is relatively complicated. Aiming at this problem, a highly efficient complex acid system capable of one-step acidification was proposed. The one-step core flow experiment showed that the complexing acid had good deblocking effect and the acid permeability increased to 1.68 times of the initial permeability; at the same time, the secondary precipitation inhibitory and residual acid ion concentration analysis experiments showed that the generated complex had good solubility and was less prone to secondary precipitation. Good results were obtained in the 9 well tests of offshore oilfield. This system can obviously simplify construction procedures, reduce construction duration and chemical costs.

Keywords: Complex acid; One-step acidification process; Secondary precipitation; Experimental evaluation; Field application

0 前言

为有效控制二次沉淀的生成,常规砂岩酸化作业一般采用前置液、处理液和后置液三段式注入工艺。该酸化模式存在酸化设备占地面积大、作业工艺复杂、作业

环境要求高等问题^[1-8]。

近年来,单步酸化工艺开始出现,该方法能显著简化酸化注入工艺,采用浓缩酸与平台注入水按比例混合稀释方案,大幅度节省海上油田酸化作业的时间、空间和人力^[9-15]。

收稿日期:2018-05-29

作者简介:陈凯(1984-),男,天津人,高级工程师,学士,主要从事油气田增产技术工作。

本文提出的高效络合酸体系能实现单步酸化,其缓速性能、二次沉淀抑制能力、缓蚀性能和单步岩心流动综合性能表现良好,能溶解岩石矿物和解除堵塞物,且不易对储层造成二次伤害^[16-19]。

1 缓速性能评价

1.1 实验方法

将某海上油田沙河街储层岩石矿物粉碎,105℃烘干后过80目筛,用电子天平准确称量岩粉2.0000g,放入塑料烧杯中,加入40mL酸液;将烧杯置于恒温水浴中(90℃),对比在0.5、1、2、4、6h酸液对岩粉的溶蚀率,以研究络合酸体系的缓速性能。

实验用3种酸液分别为土酸、多氢酸、络合酸。

1.2 实验结果

实验结果见图1,土酸与岩粉反应速率最快,反应溶蚀率最高,2h反应基本完成,溶蚀率最高达13.7%;多氢酸溶蚀率比络合酸略低;络合酸表现出明显的缓速性能,随着反应时间延长,络合酸溶蚀率逐渐升高,最高达12.9%。

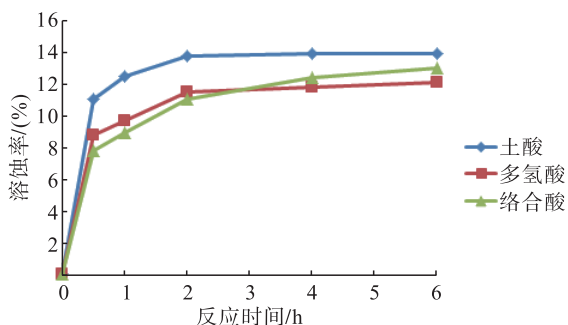


图1 酸岩反应溶蚀率与反应时间

2 二次沉淀抑制性能评价

2.1 实验方法

2.1.1 盐水配制

盐水 1#:2% CaCl₂ + 2% MgCl₂;

盐水 2#:2% NaHCO₃ + 2% KCl;

盐水 3#:2% KCl + 2% AlCl₃ + 2% NaHCO₃;

盐水 4#:5 000 mg/L Fe³⁺ 溶液;

盐水 5#:2 000 mg/L Al³⁺ 溶液。

2.1.2 氟化物沉淀抑制性

将盐水 1#与酸液等体积(50 mL + 50 mL)混合,然后加入饱和 Na₂CO₃ 溶液调节混合液的 pH 值,观察是否有沉淀生成,将混合液高温处理 2 h;再将高温处理后的溶液离心分离、烘干后称量沉淀重量。

2.1.3 氟硅酸盐沉淀抑制性

将盐水 2#与酸液等体积(50 mL + 50 mL)混合,在 1 h 内分 3 次加入 SiO₂ 含量为 2.9 g/kg 的 Na₂SiO₃ 溶

液,每次滴加 5 mL,观察是否有沉淀生成;滴加完毕后,将其在高温下静置 2 h;再将高温处理后的溶液离心分离、烘干后称量沉淀重量。

2.1.4 氟铝酸盐沉淀抑制性

将盐水 3#与酸液等体积(50 mL + 50 mL)混合,将混合液高温处理 2 h;再将高温处理后的溶液离心分离、烘干后称量沉淀重量。

2.1.5 氢氧化物沉淀抑制性

将盐水 4#与酸液等体积(50 mL + 50 mL)混合,然后加入饱和 Na₂CO₃ 溶液调节混合液的 pH 值到 3(Fe³⁺),观察是否有沉淀生成,将混合液高温处理 2 h;再将高温处理后的溶液离心分离、烘干后称量沉淀重量。

将盐水 5#与酸液等体积(50 mL + 50 mL)混合,然后加入饱和 Na₂CO₃ 溶液调节混合液的 pH 值到 4(Al³⁺),观察是否有沉淀生成,将混合液高温处理 2 h;再将高温处理后的溶液离心分离、烘干后称量沉淀重量。

2.2 实验结果

以土酸酸液(6% HCl + 3% HF)为基准,计算络合酸酸液的沉淀抑制率。

通过比对残酸中的二次沉淀生成量,计算出络合酸抑制二次沉淀的能力。表 1 为不同酸液体系的二次沉淀生成量,表 2 为以 6% HCl + 3% HF 体系为基准物计算络合酸体系对不同类型二次沉淀的抑制率。由表 1~2 数据可以直观地看出,络合酸对氟化物、氟硅酸盐、氟铝酸盐、氢氧化物的沉淀抑制率分别达到 75.38%、76.72%、70.83%、73.04%,综合二次沉淀抑制率超过 70%。所以,络合酸解堵体系能有效起到前置酸抑制氟化物沉淀,后置液抑制氢氧化物沉淀生成的作用,同时能抑制处理液过程中可能生成的氟硅酸盐、氟铝酸盐沉淀,基本不会对储层造成新的伤害,实现单步法酸化。

表 1 不同类型酸液产生的沉淀 单位:g

酸液类型	氟化物沉淀量	氟硅酸盐沉淀量	氟铝酸盐沉淀量	氢氧化铁沉淀量	氢氧化铝沉淀量
6% HCl + 3% HF	1.054 8	1.089 5	0.852 6	1.178 9	1.083 3
络合酸	0.259 7	0.253 6	0.248 7	0.306 7	0.302 4

表 2 酸液对不同类型二次沉淀抑制率

酸液类型	氟化物抑制率 / (%)	氟硅酸盐抑制率 / (%)	氟铝酸盐抑制率 / (%)	氢氧化铁抑制率 / (%)	氢氧化铝抑制率 / (%)
6% HCl + 3% HF	0	0	0	0	0
络合酸	75.38	76.72	70.83	73.98	72.09

络合酸之所以能有良好的二次沉淀抑制性能,是因为所研究的高效络合酸体系加入了络合剂。络合剂是指能与金属原子或离子发生配位作用,生成具有环状结构配体

物质的络合物。络合物呈现环状或者笼状结构,非常稳定,不易被酸碱破坏,具有较好的溶解能力。络合剂能够溶解砂岩组分中的金属盐,如 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Ba^{2+} 等,能够抑制砂岩溶蚀中产生金属盐沉淀的问题。

3 缓蚀性能评价

3.1 实验方法

参考 SY/T 5405-1996《酸化用缓蚀剂性能试验方法及评价指标》进行腐蚀实验,评价络合酸的缓蚀性能。在 90°C 条件下对 N 80 钢片进行腐蚀速率测定,腐蚀时间 4 h。

3.2 实验结果

钢片腐蚀前后形态见图 2,腐蚀速率见表 3。

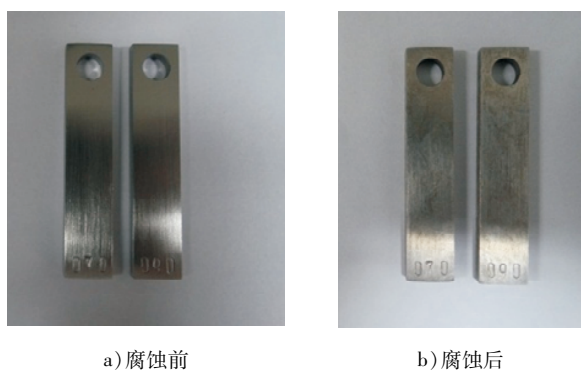


图 2 腐蚀实验前后钢片外观

表 3 腐蚀实验数据

酸液类型	钢片编号	腐蚀速率 $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$	平均腐蚀速率 $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$
络合酸	070	2.25	2.34
	090	2.42	

表 4 酸液流动前后岩心的渗透率改善统计表

岩心编号	驱替体系	温度 / $^\circ\text{C}$	酸化前渗透率 / $10^{-3} \mu\text{m}^2$	酸化后渗透率 / $10^{-3} \mu\text{m}^2$	渗透率提高 / (%)
R 3-1	土酸	90	39.75	13.25	-66.7
R 3-2	络合酸		50.75	85.45	68.4

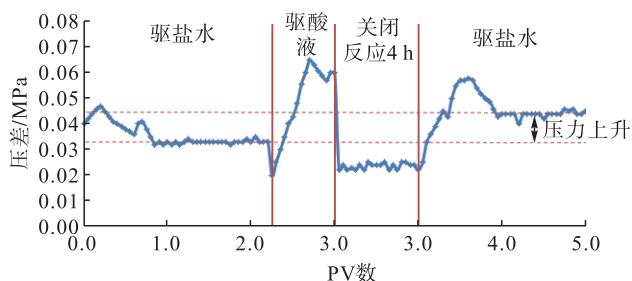


图 3 土酸在 90°C 下驱替压差曲线

从图 3 可以看出,土酸进入岩心后压力显著上升,说明酸岩反应剧烈,压力上升较明显。酸岩反应 4 h 后,再驱替盐水,稳定压力上升显著,说明储层产生较大伤害。

在 90°C 条件下,络合酸的腐蚀速率是 $2.34 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,达到行业一级标准,腐蚀后的钢片表面均匀附着一层保护膜,起到良好的防腐作用。

4 单步岩心流动综合性能评价

4.1 实验方法

1) 配置 5% 的 NH_4Cl 标准盐水 1 000 mL,土酸酸液 (6% HCl + 3% HF) 体系、络合酸酸液体系各 200 mL。

2) 将岩心抽真空 24 h,饱和 5% NH_4Cl 标准盐水 48 h,并将酸液和盐水加入储液罐中,岩心安装到夹持器中。

3) 设置围压为 5 MPa,温度设定为 90°C ,流量恒定为 $0.2 \text{ mL}/\text{min}$ 。

4) 正驱 NH_4Cl 溶液,直到压力稳定,测定初始岩心渗透率。

5) 拆出口端接头,然后反驱酸液,待酸液从管线接头处均匀流出后,再连接接头和管线,保证管线被酸液充满,然后继续注入 0.8 PV 的酸液,关闭阀门,酸岩反应 4 h。

6) 打开阀门,正驱 NH_4Cl 溶液,返排出酸液,每个 PV 用接管收集残酸,当液体不再为酸性,停止收集液体,驱替盐水至压力稳定,计算酸岩反应后岩心渗透率。

7) 停止流动实验,泄压,取出岩心,观察并记录岩心的端面,残酸送样 ICP 测定返排液的离子含量。

4.2 实验结果

4.2.1 岩心驱替实验

在 90°C 条件下,进行土酸、络合酸的酸液流动驱替实验,驱替的压差曲线见图 3~4,渗透率变化见表 4。

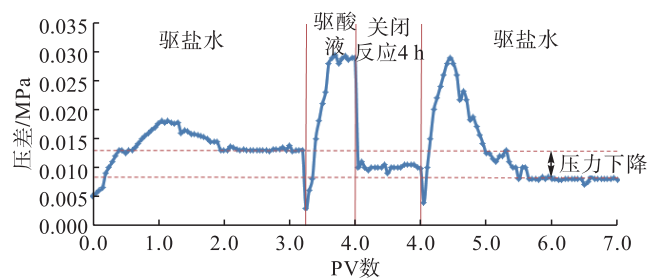


图 4 络合酸在 90°C 下驱替压差曲线

从图 4 可以看出,络合酸大幅提高岩心渗透率,络合酸能有效抑制二次沉淀的生成。酸岩反应 4 h 后,再驱替盐水,改善压差 0.005 MPa,说明储层特性明显改善。

4.2.2 残酸离子浓度分析实验

为进一步验证驱替实验结果的可靠性,将两种酸液体系的返排液进行 ICP 离子含量分析。本次实验过程酸液体积是岩心孔隙体积的 0.8 倍,因此,在 3 倍孔隙体积的盐水经过岩心后,返排液的 pH 值已经达到 7 左右,基本没有酸液残留。所以,本次实验仅选取前 3 个孔隙体积的返排液^[20]。

从表 5 可以看出,络合酸体系中的络合剂在溶液中与金属离子发生强的络合作用,所生成的络合物溶解性好,不易发生沉淀。返排液 PV 数增加,离子浓度下降,应为盐水返排稀释酸液所致。

表 5 酸液返排液 ICP 离子分析 单位:mg/L

返排液类型	Ca ²⁺ 浓度	Al ³⁺ 浓度	Fe ³⁺ 浓度	Si ⁴⁺ 浓度
土酸 1 PV	35.7	3.77	11.5	0.306
土酸 2 PV	32.4	2.471	5.82	0.468
土酸 3 PV	31.02	0.314	3.273	0.051
络合酸 1 PV	247.74	5.371	53.22	2.489
络合酸 2 PV	164.51	4.992	56.68	2.265
络合酸 3 PV	161.3	4.966	30.58	3.135

4.2.3 分析

结合岩心驱替实验结果及残酸离子浓度分析可知:

- 1) 土酸酸液体系对岩心造成一定伤害。
- 2) 络合酸酸液体系能有效抑制二次沉淀的生成。

表 7 施工工时、费用对比统计表

酸液类型	施工流程	施工工时/h			药剂费用/万元 (按单井 60 m ³ 酸液计算)
		准备	配液	酸化施工	
盐酸 + 土酸	前置液、处理液、后置液	24	6	4	8
络合酸	处理液	24	2	1	5.5

6 结论

1) 高效络合酸体系具有良好的缓速、缓蚀性能。

2) 通过单步岩心流动综合性能评价,该络合酸解堵效果良好,酸化后岩心渗透率明显改善,实现单步酸化。

3) 二次沉淀抑制性和残酸离子浓度分析实验表明,所生成的络合物溶解性好,不易发生二次沉淀;络合酸对氟化物、氟硅酸盐、氟铝酸盐、氢氧化物的沉淀抑制率分别达到 75.38%、76.72%、70.83%、73.04%,基本不会对储层造成新的伤害。

4) 截止目前,高效络合酸体系已应用 9 井次,其中油井 3 井次、水井 6 井次,效果良好;同时,该体系能简化施工工序,明显减少施工工时,有效降低施工药剂费用。

5 现场应用

目前该络合酸体系已经在国内海上油田实施 9 井次,成功率 100%,油水井解堵效果良好。

5.1 现场应用统计

现场酸化数据见表 6。

表 6 现场应用统计表

序号	井号	井别	施工前后效果比对
1	P 5-1	水井	酸化后视吸水指数提高至酸化前的 30 倍
2	P 5-2	水井	酸化后视吸水指数提高至酸化前的 2.1 倍
3	T 1-1	油井	酸化投产,日产气 34 805 m ³ /d
4	T 1-2	油井	施工前产液 73.2 m ³ /d,酸化后产液 80.5 m ³ /d
5	A 9-1	水井	酸化后视吸水指数提高至酸化前的 26.5 倍
6	A 9-2	水井	酸化后视吸水指数提高至酸化前的 2.7 倍
7	A 8-1	水井	酸化后视吸水指数提高至酸化前的 2.3 倍
8	A 8-2	水井	酸化后视吸水指数提高至酸化前的 3.7 倍
9	A 1	油井	施工前产液 112.9 m ³ /d,酸化后产液 136.6 m ³ /d

5.2 施工工时、费用对比

以现场应用的 6 井次水井络合酸酸化作业统计数据为例,具体数据见表 7。

参考文献:

- [1] Gatewood J R, Hall B E, Roberts L D, et al. Predicting Results of Sandstone Acidizing [J]. Journal of Petroleum Technology, 1970, 22 (6): 693-700.
- [2] Hill A D, Lindsay D M, Silberberg I H, et al. Theoretical and Experimental Studies of Sandstone Acidizing [J]. Society of Petroleum Engineers Journal, 1981, 21 (1): 30-42.
- [3] Gunawan H, Susanto H, Widyantoro B, et al. Fracture Assisted Sandstone Acidizing, Alternative Approach to Increase Production in Tight Sandstone Reservoir [C]//Paper 154947 - MS Presented at SPE Oil and Gas India Conference and Exhibition, 28-30 March, 2012, Mumbai, India. New York:

- SPE, 2012.
- [4] Roza R E, Paez J, Rojas A M, et al. An Alternative Solution to Sandstone Acidizing Using a Nonacid Based Fluid System with Fines-Migration Control [C]//Paper 109911 - MS Presented at SPE Annual Technical Conference and Exhibition, 11 - 14 November, 2007, Anaheim, California, USA. New York: SPE, 2007.
- [5] 杨乾龙,李年银,张随望,等.砂岩油藏注水井连续注入酸化技术[J].特种油气藏,2015,22(6):137-140.
Yang Qianlong, Li Nianyin, Zhang Suiwang et al. Continuous Injection Acidizing Technique for Water Injector of Sandstone Reservoir [J]. Special Oil & Gas Reservoirs, 2015, 22 (6): 137 - 140.
- [6] 许定达,任坤峰,赵林,等.海上稠油区块高效复合酸化解堵技术研究与应用[J].科学技术与工程,2016,16(27):157-160.
Xu Dingda, Ren Kufeng, Zhao Lin, et al. Research and Application of High Efficient Compound Acidification and Plugging Removal Technology for Offshore Heavy Oil Block [J]. Science Technology and Engineering, 2016, 16 (27): 157 - 160.
- [7] 刘平礼,孙庚,邢希金,等.砂岩储层酸化智能复合酸液体系研究及应用[J].西南石油大学学报:自然科学版,2015,37(6):138-143.
Liu Pingli, Sun Geng, Xing Xijin, et al. Study and Application of Intelligent Integrated Acid System for Sandstone Stimulation [J]. Journal of Southwest Petroleum University: Science & Technology Edition, 2015, 37 (6): 138 - 143.
- [8] 刘平礼,兰夕堂,王天慧,等.砂岩储层酸化的新型螯合酸液体系研制[J].天然气工业,2014,34(4):72-75.
Liu Pingli, Lan Xitang, Wang Tianhui, et al. Development and Research of a Novel Chelating Acid System for Sandstone Reservoir Acidification [J]. Natural Gas Industry, 2014, 34 (4): 72 - 75.
- [9] 兰夕堂.注水井单步法在线酸化技术研究及应用[D].成都:西南石油大学,2014.
Lan Xitang. Research and Application of SSOA Technology for Injection Water Well [D]. Chengdu: Southwest Petroleum University, 2014.
- [10] 赵立强,潘亿勇,刘义刚,等. HA 一体化砂岩酸化酸液体系的研制及其性能评价[J].天然气工业,2017,37(9):57-62.
Zhao Liqiang, Pan Yiyong, Liu Yigang, et al. Research and Performance Evaluation on an HA Integrated Acid System for Sandstone Acidizing [J]. Natural Gas Industry, 2017, 37 (9): 57 - 62.
- [11] 王宝峰.砂岩基质酸化中的二次伤害物及其预防措施[J].石油知识,1999,(6):27.
Wang Baofeng. Second Harmful Substance in Sandstone Matrix Acidification and Its Preventive Measures [J]. Petroleum Knowledge, 1999, (6): 27.
- [12] Li L, Nasr-El-Din H A, Chang F F, et al. Reaction of Simple Organic Acids and Chelating Agents with Calcite [C]//Paper IPTC 12886 Presented at the International Petroleum Technology Conference, 3 - 5 December, 2008, Kuala Lumpur, Malaysia. Kuala Lumpur: IPTC, 2008.
- [13] Frenier W W, Wilson D, Crump D, et al. Use of Highly Acid-Soluble Chelating Agents in Well Stimulation Services [C]//Paper 63242 - MS Presented at SPE Annual Technical Conference and Exhibition, 1 - 4 October, 2000, Dallas, Texas, USA. New York: SPE, 2000.
- [14] Frenier W W, Rainey M, Wilson D, et al. A Biodegradable Chelating Agent is Developed for Stimulation of Oil and Gas Formations [C]//Paper 80597 - MS Presented at SPE Exploration and Production Environmental Conference, 10 - 12 March, 2003, San Antonio, Texas, USA. New York: SPE, 2003.
- [15] Mahmoud M A, Nasr-El-Din H A, Wolf C D, et al. Evaluation of a New Environmentally Friendly Chelating Agent for High-Temperature Applications [J]. Society of Petroleum Engineers Journal, 2010, 16 (3): 559 - 574.
- [16] Sokhanvarian K, Nasr-El-Din H, De-Wolf C, et al. Thermal Decomposition of Chelating Agents and a New Mechanism of Formation Damage [C]//Paper 165153 - MS Presented at SPE European Formation Damage Conference & Exhibition, 5 - 7 June, 2013, Noordwijk, The Netherlands. New York: SPE, 2013.
- [17] Nasr-El-Din H A, Li L L, Crews J B, et al. Impact of Organic Acids/Chelating Agents on the Rheological Properties of an Amidoamine-Oxide Surfactant [J]. Spe Production & Operations, 2011, 26 (1): 30 - 40.
- [18] Adenuga O O, Nasr-El-Din H A, Sayed M A I. Reactions of Simple Organic Acids and Chelating Agents with Dolomite [C]//Paper 164480 - MS Presented at SPE Production and Operations Symposium, 23 - 26 March, 2013, Oklahoma City, Oklahoma, USA. New York: SPE, 2013.
- [19] Chang F, Qu Q, Frenier W. A Novel Self-Diverting-Acid Developed for Matrix Stimulation of Carbonate Reservoirs [C]//Paper 65033 - MS Presented at SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, 13 - 16 February, 2001, Houston, Texas, USA. New York: SPE, 2001.
- [20] 康燕.通过残酸离子浓度测定评价酸液性能[J].化工时刊,2004,18(9):53-55.
Kang Yan. Acidizing Fluid Performance Analyzing by the Concentration of Ions in Spent Acid [J]. Chemical Industry Times, 2004, 18 (9): 53 - 55.