第 16 卷　第 17 期　2016 年 6 月
1671—1815(2016)17-0162-05
科　学　技　术　与　工　程
Science Technology and Engineering
Vol. 16　No. 17　Jun. 2016
ⓒ　2016　Sci. Tech. Engrg.

镇北油田长 8 油层有机膦酸酸液增注体系研制及应用

帅　群[1,2]　陆小兵[3]　樊勇杰[4]　杨　欢[1*]
(长江大学化学与环境工程学院[1],长江大学期刊社[2],荆州 434023;中石油长庆油田分公司油气工艺研究院[3],西安 710021;
中石油长庆油田分公司第三采油厂[4],银川 750006)

摘　要　酸化技术是储层改造最为常用的技术之一。根据镇北油田长 8 层的储层物性特征,研制并优化适合该储层的酸化增注体系。研究表明,有机膦酸酸液体系主要成分为有机膦酸和含氟化合物,通过酸液添加剂的筛选与研究,确定了酸液体系配方。主体酸配方:2% NH_4F + 10.0% 有机膦酸 + 0.5% 柠檬酸 + 1.5% 乙酸 + 0.5% 助排剂 TF - 1 + 2% 缓蚀剂 SJC;前置酸配方:12% HCl + 3% 乙酸 + 0.5% 柠檬酸 + 1% 缓蚀剂 SJC + 2% 防膨剂 PDMD。岩心伤害试验结果表明有机膦酸体系对镇北油田长 8 层岩心的渗透率显著提高。2014 年 9 月至 12 月,应用有机膦酸酸液分别对镇北长 8 层镇 2x 井、镇 3x 井和镇 9x 井进行现场试验,累计增注 2 219 m^3,平均降压 5.77 MPa。

关键词　有机膦酸　酸化解堵　低伤害　镇北油田
中图法分类号　TE357.2;　　**文献标志码**　B

酸液酸化技术是储层改造最为常用的技术之一[1,2]。酸化反应是一种多相反应[3,4],地层中每种矿物与酸的反应速度都不一致,这就造成了酸化工艺的复杂性。因此,针对不同油藏储层的特点有区别性地研究酸液是迫切需要解决的问题。

镇北油田长 8 油层注水井高压欠注情况较严重,其中储层原始物性差是影响该储层欠注的主要原因。根据敏感性试验和水分析结果[5],镇北油田长 8 层为强水敏性,注入水与地层水不配伍,导致注入水长期注入使原始渗透率降低,提高了该储层的注水压力。本文针对镇北油田长 8 油层的储层物性,研制并优化适合该储层的酸化增注体系。该酸液体系具有深部酸化的能力和低伤害等特点,能够满足该油田开发和生产的需要。

1　实验药品与仪器

1.1　药品

NaOH, Na_2CO_3, $CaCl_2$, $MgCl_2$, KCl, NH_4Cl, NH_4F(分析纯);缓蚀剂 HJF-94、ECS-1、CXZ-820、SJC,防膨剂 PDMD、HE-2、CD-1,助排剂 F-AB、MD-2、TF-1,异抗坏血酸、柠檬酸、乙酸(工业纯);N80 钢片。

2016 年 2 月 14 日收到　　国家科技重大专项(2011ZX0504)资助
第一作者简介:帅　群(1982—),女,硕士,讲师。研究方向:油田化学剂。E-mail:shuai_qun@126.com。
*通信作者简介:杨　欢(1981—),男,博士,副教授。E-mail:yanghuan76@foxmail.com。

1.2　仪器

降压增注驱替装置(创联石油科技有限公司),表/界面张力仪(北京恒奥德科技有限公司)。

2　实验方法

2.1　有机膦酸缓速性能

首先配制 NaOH 标准溶液(1 mol/L),然后配制有机膦酸溶液(质量分数 3%),用 NaOH 标准溶液来滴定酸液以确定有机膦酸溶液的酸度,并绘制酸度曲线,在滴定过程中记录 pH 值的变化。

2.2　有机膦酸抑制沉淀性能

①将有机膦酸与矿化水按体积比 1∶1混合(各取 25 mL),室温下观察溶液是否有沉淀产生并记录现象;②分 3 次向混合溶液中依次加入 0.5 g、1.0 g、2.0 g 的 Na_2CO_3(固体),每 30 min 观察一次现象。

2.3　有机膦酸对 Ca^{2+} 的螯合作用

①100 mL 的去离子水稀释 1 mL 的有机膦酸原液;②加入质量分数为 5% 的 NaOH 溶液,将 pH 值调节到 10 ~ 11;③加入 10 mL 质量分数为 2% 的 Na_2CO_3溶液;④缓慢加入 0.25 mol/L 的 $CaCl_2$溶液,直到沉淀不再增加,记录 $CaCl_2$溶液的消耗量,在滴加过程中加入 NaOH 溶液,使 pH 值始终处于 10 ~ 11 之间;⑤平行测试 3 次,取平均值;⑥计算有机膦酸酸螯合 Ca^{2+} 能力 N,N 值越大,说明有机膦酸的螯合能力越强。

$$N = 40.08VC。$$

式中:N 为有机膦酸螯合钙离子的能力,mg/mL;V 为 $CaCl_2$溶液的消耗量,mL;C 为 $CaCl_2$溶液的有效浓度,mol/L。

3　有机膦酸酸液体系的确定与性能

3.1　有机膦酸性能评价

3.1.1　缓速性能

酸液主剂的主要成分为有机膦酸和氟化物(NH_4F),其缓速性能可以用酸度曲线来进行分析。从图 1 可见,盐酸溶液的酸度曲线仅有一个突变点,而且曲线的突变部分是很陡峭的,表明盐酸是强酸,在溶液中 H^+完全电离,不具有缓冲性;有机膦酸的酸度曲线具有三个突变点,而且突变部分是平滑的,说明有机膦酸是多元弱酸,在溶液中 H^+多级电离具有缓冲性。

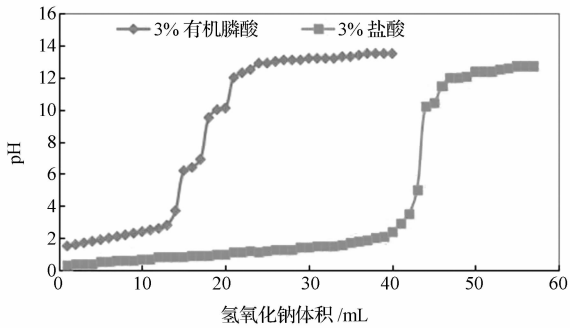

图 1　3% HCl 和 3% 有机膦酸酸度曲线图

Fig. 1　Acidity of 3% HCl and 3% organic phosphonic acid

3.1.2　抑制沉淀性能

有机膦酸可抑制氟化物的沉淀。实验室自制矿化水,其配方为 2% KCl + 2% NaCl + 2% $MgCl_2$ + 2% $CaCl_2$(配方中的百分数为质量分数,下同)。用矿化水与有机膦酸的混合液模拟砂岩酸化反应过程中的离子强度,用 Na_2CO_3(固体)逐步提高和调整溶液 pH 值,考察不同酸液配方抑制酸液二次沉淀的能力(即抑制 $CaSiF_6$)。试验现象如表 1 所示。

表 1　氟化物沉淀试验现象(室温)

Table 1　Fluoride precipitation test phenomenon(room temperature)

酸液	初次混合	第一次加入碳酸钠	第二次加入碳酸钠	第三次加入碳酸钠
土酸	澄清	微浑浊	浑浊	浑浊,沉淀
有机膦酸体系	澄清	澄清	澄清	微浑浊

注:土酸配方为 12% HCl + 3% HF;有机膦酸体系配方为 2% NH_4F + 10% 有机膦酸。

土酸体系前两次加入碳酸钠后溶液已出现浑浊现象,而有机膦酸体系直到第 3 次加入碳酸钠后才有微浑浊现象出现,说明有机膦酸能够较好地螯合高价金属离子,从而抑制沉淀的生成。

3.1.3　对 Ca^{2+}的螯合作用

在 pH 值为 10 ~ 11 的条件下,碳酸钠溶液中加入氯化钙溶液,会立刻形成不溶性的碳酸钙沉淀。如果加入一定量有机膦酸,这种情况就不会出现。试验结果如表 2 所示,N 为 164.67 mg/mL,说明 50 ℃时有机膦酸对钙离子有一定的螯合能力,在实际地层中能减少氟化钙沉淀,从而有效减弱二次沉淀对酸化效果的影响。

表 2　有机膦酸对钙离子的螯合能力(50 ℃)

Table 2　Chelating ability of organic phosphonic acid to the calcium ion(50 ℃)

试验序号	氯化钙溶液的消耗量 V/mL	有机膦酸螯合钙离子能力 N/(mg · mL^{-1})
1	17.1	171.34
2	15.9	159.32
3	16.3	163.37
均值	16.4	164.67

3.2　酸液添加剂的优选

酸液中辅助添加剂的作用在于防止过度腐蚀,防止形成酸渣和发生乳化,防止铁沉淀,助排,稳定黏土等[6]。室内对清洁缓速酸体系中主要的辅助添加剂进行了优选。

3.2.1　缓蚀剂

缓蚀剂是确保酸化解堵措施正常施工的关键。缓蚀剂选择不恰当不仅不会帮助生产,反而会造成对施工设备的腐蚀,甚至出现加快腐蚀情况。同时因腐蚀过程中有可能引入铁离子,形成铁沉淀物,对储层带来伤害。镇北油田长 8 油层的地层温度基本在 50 ℃以下,按照 SY/T 5405 - 1996 标准《酸化用缓蚀剂性能试验方法及评价指标》对缓蚀剂 HJF-94、ECS-1、CXZ-820、SJC 进行了静态腐蚀试验,试验结果见表 3。可以看出在酸液中加入 4 种缓蚀剂后钢片均未出现点蚀情况,其中缓蚀剂 SJC 对试片的腐蚀速率最小,缓蚀性能较好。

表 3　静态腐蚀试验

Table 3　Static corrosion test

酸液配方	缓蚀剂	质量分数/%	腐蚀速率/[g · (m^2 · h)$^{-1}$]	是否有点蚀
12% HCl + 3% HF	HJF-94	0.5	1.96	否
	ECS-1	0.5	2.56	否
	CXZ-820	0.5	2.95	否
	SJC	0.5	1.88	否

3.2.2　防膨剂

(1)防膨剂的筛选。长 8 储层黏土含量较高存

在一定的速敏性与水敏性,酸液中加入适量的防膨剂可以防止酸化过程中因酸液进入地层后引起黏土膨胀、分散、运移,导致渗透率下降的问题。一般认为酸液中的氢离子能够与黏土矿物离子发生置换,具有一定的黏土防膨效果,但研究表明,黏土在盐酸中易分解,对储层产生伤害,而乙酸虽不会使黏土分解,但仍会产生黏土膨胀[7,8]。故需在酸液体系中加入防膨剂来抑制黏土矿物的水化膨胀。试验选取了5种防膨剂对比其与有机膦酸体系组合后的防膨性能,配方:①有机膦酸体系+2% NH_4Cl;②有机膦酸体系+2% KCl;③有机膦酸体系+2% CD-1;④有机膦酸体系+2% PDMD;⑤有机膦酸体系+2% HE-2。5种配方的防膨率如图2所示,有机膦酸体系中加入2%的PDMD后黏土防膨率可达到94.14%,其防膨效果明显强于其他防膨剂,因此选择质量分数2%的PDMD作为防膨剂。

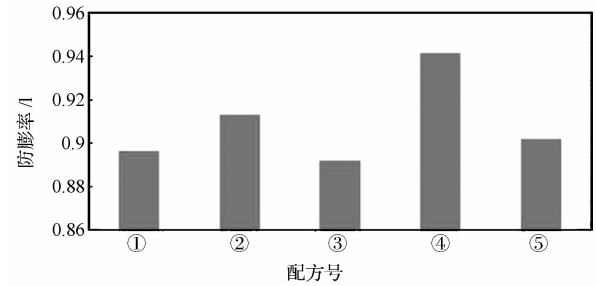

图2 不同黏土稳定剂防膨性能对比试验

Fig. 2 Comparative test of anti swelling properties of different clay stabilizers

(2)防膨剂体系降压增注模拟试验。评价步骤:岩心常规数据测定;地层水真空饱和岩心;注入水驱替,测液相渗透率 K_{w1}。洗油,2%防膨剂PDMD溶液饱和,驱替,测渗透率 K_{w2},确定防膨剂PDMD对岩心的影响程度。岩心选取镇2x井区、镇3x井区的天然岩心。图3为在注入水中加2%的防膨剂PDMD后,压力与渗透率变化值,可以看出膨缩剂提高长8油层渗透率,降低注水压力。

3.2.3 铁离子稳定剂

按照SY/T 6571—2003《酸化用铁离子稳定剂性能评价方法》标准,在50 ℃下评价了4种铁离子稳定剂的络合性能。试验结果如表4所示,异抗坏血酸的效果比较好,但从经济价值、储层温度上考虑,选择2%柠檬酸或者0.5%柠檬酸+1.5%乙酸比较适合。这2种稳定剂与 Fe^{3+} 形成的螯合物都具有较高的稳定常数,但是过量的柠檬酸与钙离子生成的沉淀具有很小的溶解度,容易给地层带来新的伤害,因此选用0.5%柠檬酸+1.5%乙酸作为铁离子稳定剂。

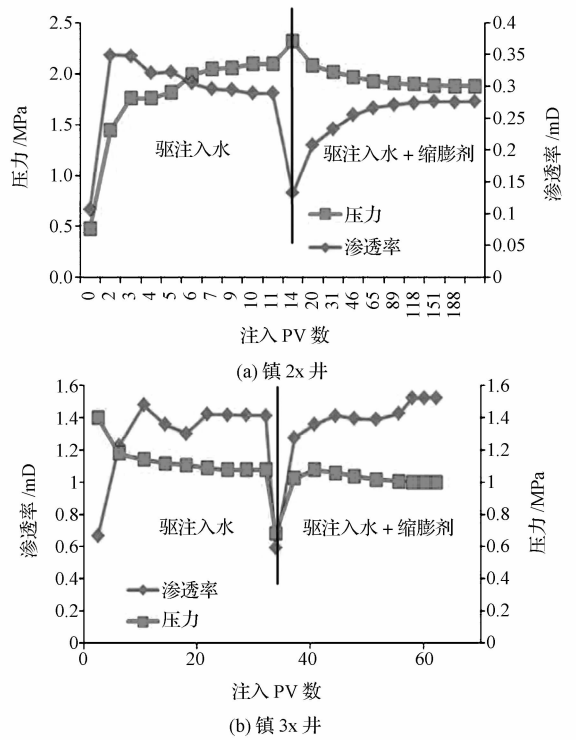

图3 防膨剂模拟评价试验曲线图

Fig. 3 Shrinkage swelling agent simulation evaluation test

表4 不同铁离子稳定剂络合性能

Table 4 Complexation properties of different iron ion stabilizers

铁离子稳定剂	质量分数/%	络合性能/(mg·L^{-1})
柠檬酸	2	2 720
乙酸	2	1 660
异抗坏血酸	2	4 340
柠檬酸+乙酸	0.5+1.5	2 840

3.2.4 助排剂

助排剂能极大地降低酸液的表面张力以及油水界面张力,减小酸液对油层的伤害,提高酸液解堵效果[9]。室内用表面张力仪对3种助排剂进行了性能测试,结果见表5,可以看出TF-1助排剂质量浓度大于0.5%时,能够较大幅度地降低溶液的表面张力,具有良好的助排性能。

表5 注入不同质量浓度助排剂的酸液表面张力

Table 5 Surface tension of fracturing fluid with different mass concentration cleanup additive

样品型号	酸液表面张力/(mN·m^{-1})			
	0.1%	0.3%	0.5%	0.7%
F-AB	30.76	28.25	26.89	26.12
MD-2	31.13	28.57	27.44	26.86
TF-1	41.81	30.74	26.68	25.93

3.3　有机膦酸酸液体系建立

有机膦酸酸液体系配方由前置酸、主体酸组成。主体酸配方:2% NH_4F + 10.0% 有机膦酸 + 0.5% 柠檬酸 + 1.5% 乙酸 + 0.5% 助排剂 TF - 1 + 2% 缓蚀剂 SJC;前置酸配方:12% HCl + 3% 乙酸 + 0.5% 柠檬酸 + 1% 缓蚀剂 + 2% 防膨剂 PDMD。

3.4　岩心伤害试验

通过岩心伤害试验进一步评价有机膦酸酸液体系对镇北油田长 8 油层的适应性。试验用岩心为镇北油田长 8 油层岩心。试验步骤:地层水饱和岩心;正向驱注入水测得渗透率 K_1;正向驱前置酸 0.5 PV,驱主体酸 1 PV,伤害 4 h;返排至水溶液为中性;正向驱注入水溶液测得渗透率 K_2;求出伤害率。

有机膦酸体系对长 8 油层镇 2x 井岩心流动试验,岩心尺寸为 Φ2.516 cm × 6.99 cm,孔隙度为 0.133 2,渗透率为 2.05 mD,试验温度 50 ℃,试验结果如图 4 所示。最终渗透率比 K_2/K_1 为 1.080 9,酸化后渗透率比酸化前的渗透率高,压力有所下降,酸化处理效果较好。

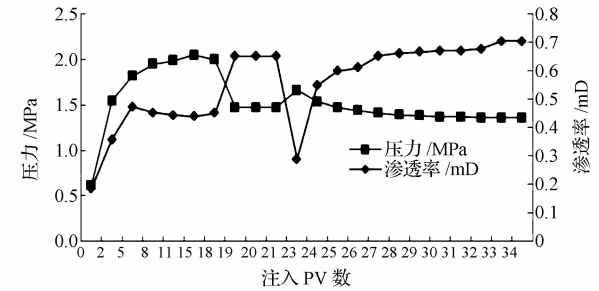

图 4　有机膦酸体系对镇 2x 井岩心流动试验

Fig. 4　Core flow test of Zhen 2x well of organic phosphoric acid system

4　现场试验

2014 年 9 月至 2014 年 12 月,应用有机膦酸酸液共施工 3 口井,取得了较好的试验价值和推广效果(表 6)。以镇 2x 井为例,该井于 2005 年 10 月 25 日投产,为完善注采井网,2010 年 5 月 12 日转注,转注初期,配注 20 m^3/d,实注 20 m^3/d。措施前配注 20 m^3/d,实注 0 m^3/d,油压 22.8 MPa。现场施工采用分段塞非连续性注入。注入工艺流程为:活性水洗井→潜在酸酸压(总酸量 54 m^3,压力 37.5 MPa,反应 3.5 h)→返排→求吸水→开井正常注水。在增加了主体酸(缓速酸)用量的同时,增加了前置酸和后置酸两个段塞。截至 2014 年 12 月 15 日累计增注 2 219 m^3,单井平均降压 5.77 MPa。

表 6　现场试验效果统计表

Table 6　Statistics of field test result

井号	日配注/($m^3 \cdot d^{-1}$)	措施前		措施后		累计增注/m^3
		油压/MPa	注水量/m^3	油压/MPa	注水量/m^3	
镇 2x 井	20	22.8	0	18.2	20	313
镇 3x 井	20	21.2	0	13.7	20	1 236
镇 9x 井	15	22.0	7	16.8	20	670
合计						2 219

5　结论

(1)确定了有机膦酸酸液体系的基本配方。主体酸配方:2% NH_4F + 11.0% 有机膦酸 + 0.5% 柠檬酸 + 1.5% 乙酸 + 2.0% 异丙醇 + 0.5% 助排剂 TF-1 + 2% 缓蚀剂 SJC;前置酸配方:12% HCl + 3% 乙酸 + 0.5% 柠檬酸 + 1.0% 异丙醇 + 1% 缓蚀剂 + 2% 防膨剂 PDMD。

(2)岩心伤害试验验证有机膦酸体系具有改善渗透率的效果。前置酸 + 主体酸对岩心酸化后渗透率比酸化前的渗透率高,压力有所下降,酸化处理效果较好。

(3)2014 年 9 月至 12 月,应用有机膦酸酸液共施工 3 口井,累计增注 2 219 m^3,平均降压 5.77 MPa。

参　考　文　献

1　Bryant S L. An improved model of mud acid/sandstone chemistry. SPE Annual Technical Conference and Exhibition. Dallas: Society of Petroleum Engineers, 22855-MS, 1991: 6—9

2　Morgenthaler L N, Zhu D, Mou J Y, *et al*. Effect of reservoir mineralogy and texture on acid response in heterogeneous sandstones. SPE Annual Technical Conference and Exhibition. Texas: Society of Petroleum Engineers, 102672-MS, 1992: 24—27

3　Walsh M P, Lake L W, Schechter R S. Adescription of chemical precipitation mechanisms and their role in formation damage during stimulation by hydrofluoric acid. Journal of Petroleum Technology, 1982; 34(9): 1—16

4　Li Y, Fambrough J D, Montgomery C T. Mathematical modeling of secondary precipitation from sandstone acidizng. SPE Formation Damage Control Conference. Louisiana: Society of Petroleum Engineers, 39420-MS, 1998: 18—19

5　杨　欢,罗　跃,姚　斌,等. 镇北油田注水井欠注原因分析及治理对策. 石油天然气学报, 2013; 35(11): 129—131
Yang Huan, Luo Yue, Yao Bin, *et al*. Analysis of under-injection in injection wells of Zhenbei oilfield and the countermeasures. Journal of Oil and Gas Technology, 2013; 35(11): 129—131

6　杨建华,宋运武,郭喜霞,等. 低渗油藏降压增注技术. 油气藏评价与开发, 2011; 1(4): 51—55
Yang Jianhua, Song Yunwu, Guo Xixia, *et al*. The technology of depressurization augmented injection for low-permeability reservoir. Reservoir Evaluation and Development, 2011; 1(4): 51—55

7 杨 欢,罗 跃,陆小兵,等. 镇北油田长 3 层多段塞复合增注剂的研制及应用. 科学技术与工程,2014;12(35):47—51
Yang Huan, Luo Yue, Lu Xiaobing, *et al*. Development and applications of muti slug compound augmented injection agent for Chang 3 reservoir in Zhenbei oilfield. Science Technology and Engineering, 2014; 12(35):47—51
8 张学锋. 防膨剂 HDS—01 及其缩膨降压增注技术. 油田化学, 2004;21(2):142—145
Zhang Xuefeng. Stimulation of water injection wells by using swelled clay shrinkage agent HDS—0. Oilfield Chemistry, 2004; 21 (2): 142—145
9 陈大钧. 油气田应用化学. 北京:石油工业出版社,2011: 245—258
Chen Dajun. Applied chemistry of oil and gas fields. Beijing: Petroleum Industry Press,2011:245—258

Development and Applications of Organic Phosphoric Acid Augmented Injection Agent for Chang 8 Reservoir in Zhenbei Oilfield

SHUAI Qun[1,2], LU Xiao-bing[3], FAN Yong-jie[4], YANG Huan[1*]
(School of Chemistry and Environment Engineering[1], Periodical Agency[2],
Yangtze University, Jingzhou 434023, P. R. China; Research Institute of Oil & Gas Technology,
Changqing Oilfield Company, PetroChina[3], Xi'an 710021, P. R. China;
No. 3 Oil Production Plant, Changqing Oilfield Company, PetroChina[4], Yinchuan 750006, P. R. China)

[**Abstract**] Acidizing technology was one of the most commonly used technology for reservoir reconstruction. Poor original property of Chang 8 reservoir Zhenbei oilfield was one of the main influential factors of the reservoir development. Acid system was researched and optimizated for Chang 8 reservoir in Zhenbei Oilfield. The study showed that the main components of the organic acid liquid system were organic phosphorus acid and fluorine containing compounds. Through the selection and study of acid additives, the formula of acid solution was determined. Main acid formula was 2% NH_4F + 10. 0% organic phosphoric acid + 0. 5% citric acid + 1. 5% acetic acid + 0. 5% auxiliary drainage agent TF-1 + 2% corrosion inhibitor SJC. Pretreated acid formula was 12% HCl + 3% acetic acid + 0. 5% citric acid + 1% corrosion inhibitor SJC. The results of core damage experiment showed that the system of organic phosphate significantly increased the permeability of Chang 8 reservoir Zhenbei oilfield. From September to December in 2014, organic phosphonic acid was applied in Zhen2x well, Zhen 3x wells and Zhen 9x well. The injection rate increased 2 219 m^3, while injection pressure drop about 5. 77 MPa.

[**Key words**] organic phosphoric acid acidizing plug removal low damage Zhenbei oilfield