

适用于超高温碳酸盐岩储层的 环保型固体酸体系研究

王鼎立¹, 汪全航^{2*}, 石孝志¹, 钱思蓓³, 张照阳¹, 鲍晋¹, 张阳², 毛金成²

(1. 中国石油川庆钻探工程公司井下作业公司, 四川 成都 610051; 2. 西南石油大学, 四川 成都 610500;
3. 中国石油川庆钻探工程公司钻井液技术服务公司, 四川 成都 610051)

摘要: 现有酸液体系以液体盐酸为主剂, 在存放、运输和使用过程中存在设备成本高、安全风险大、酸岩反应速率快、高腐蚀、高污染的问题。基于一种无毒的有机酸酐得到一种耐高温且环保的固体自生酸 SGA, 其在 180°C 下的最高生酸浓度和生酸时间分别为 17.10% 盐酸当量和 120 min。通过添加其他助剂进行复配得到一种耐超高温固体自生酸体系, 并系统研究其性能。优选的自生酸体系为 30% 固体酸+3%~5% 缓蚀剂+0.5% 铁离子稳定剂+0.5% 助排剂+0.6% 胶凝剂。180°C 下, 高压动态平均腐蚀速率仅为 78.36 g/(m²·h), 远低于标准值 [80 g/(m²·h)]; 残酸表面张力较低且无生物毒性; 酸岩反应速率为 -1.49×10^{-4} mol/(s·cm²), 远远小于常规酸液体系的反应速率。该耐超高温固体自生酸具有生酸浓度高、耐高温、低腐蚀、缓速效果好的优点, 适用于 180°C 以上深层、超深层碳酸盐岩储层的酸化改造。

关键词: 超高温; 固体酸; 碳酸盐岩; 环保; 缓释

中图分类号: TE357.2

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)S2-0296-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.S2.053

Environmentally friendly solid acid system for ultra-high temperature carbonate reservoirs

WANG Ding-li¹, WANG Quan-hang^{2*}, SHI Xiao-zhi¹, QIAN Si-bei³, ZHANG Zhao-yang¹,
BAO Jin¹, ZHANG Yang², MAO Jin-cheng²

(1. Downhole Operation Company, CNPC Chuanqing Drilling Engineering Company Limited, Chengdu 610051, China; 2. Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China; 3. Drilling Fluid Technology Services Company, CNPC Chuanqing Drilling Engineering Company Limited, Chengdu 610051, China)

Abstract: The existing acid system, which mainly takes liquid hydrochloric acid as main agent, has the problems such as high equipment cost, high risk, fast reaction rate between acid and rock, high corrosion and high pollution during the storage, transportation and usage processes. SGA, a high-temperature resistant and environmentally friendly solid self-generated acid, is obtained on the basis of a kind of non-toxic organic anhydride, and its maximum acid concentration and acid generation time at 180°C are 17.10% hydrochloric acid equivalent and 120 min, respectively. An ultra-high temperature resistant solid autogenous acid system is obtained by adding other additives for compounding SGA, and its performance is systematically studied. The preferred autogenous acid system contains 30% solid acid, 3%~5% corrosion inhibitor, 0.5% iron ion stabilizer, 0.5% co-discharging agent, and 0.6% gelling agent. Under 180°C, the high-pressure dynamic average corrosion rate is only 78.36 g/(m²·h), much lower than the standard value [80g/(m²·h)]. The residual acid has a low surface tension and no biotoxicity. The acid-rock reaction rate is -1.49×10^{-4} mol/(s·cm²), which is much smaller than that of conventional acid-liquid system. This ultra-high temperature resistant solid autogenous acid system has the advantages such as high acid concentration, high temperature resistance, low corrosion, and good retardation effect, and it is suitable for acidizing and reforming deep or ultra-deep carbonate reservoirs above 180°C.

Key words: ultra-high temperature; solid acid; carbonate rock; environmental protection; slow release

酸化技术是油气储层增产改造常用的一项有效措施,但随着碳酸盐岩储层开发逐渐迈向深层、超深层,常规酸液体系已无法满足储层酸化的技术要求,高温下酸岩反应速率快,使酸液有效作用距离越来越短,难以实现储层深穿透,无法构建有效的裂缝通道。为了突破目前常规酸液体系难以完成高温

储层缓速酸化的难题,对自生酸的研究逐渐得到重视^[1-4]。

自生酸体系属于缓速酸的一种,是通过控制产生活泼 H⁺ 的速度,来提高酸岩作用距离,实现储层深度酸化,主要分为自生有机酸和自生无机酸^[5-6]。Kunze 等^[7]、王强等^[8]通过将含氟酸及含氟酸盐与

收稿日期:2024-04-15;修回日期:2024-08-14

作者简介:王鼎立(1992-),男,博士,工程师,主要从事储层增产改造研究工作, wangdl_scjx@cnpc.com.cn;汪全航(1998-),男,博士生,主要从事储层增产改造研究工作,通讯联系人, 1019604517@qq.com。

水溶液进行复配,提高了水解后 HF 的含量,但该体系可能在高温管柱中提前生酸。赵立强等^[1]通过向土酸体系中加入有机多氢酸和有机溶剂,经过多级电离使更多 HF 进入储层深部。Temploton 等^[9]在现场试验中首次引入 HCOOH₃ 和 NH₄F 作为自生酸酸液体系的主要成分,解决了单一土酸无法处理地层深部堵塞等问题。Leschi 等^[10]则对比研究了甲酸甲酯、乙酸甲酯与碳酸盐岩之间的溶蚀作用。Al-Otaibi 等^[11]提出改用乳酸甲酯,克服了甲酸甲酯热稳定性差的同时还提高了有机酸的解离能力。周志凌等^[12]通过在乙醇、氯代叔丁烷、四丁基氟化铵的混合物中加入催化剂,生成自生盐酸体系,能在 130℃ 条件下保持稳定。李成勇等^[13]将稠化剂和自生盐酸合成了一种稠化自生酸,其酸岩反应速率低于普通稠化酸的酸岩反应速率,但在超高温下黏度尚未达到理想状态,还存在酸岩反应速率较快的问题。

目前自生酸体系存在着以下技术难题:①自生酸以液体为主且生酸浓度受限(小于 6% 盐酸当量);②酸液体系都具有一定毒性和腐蚀性,安全环保性较差;③生酸速度不可控,高温、超高温条件下生酸速度仍然较快,在高温深层储层的开发中应用受限。因此,为解决现有自生酸酸液体系存在的不足,并针对高温深层储层开发的地层条件需求,本研究通过优选用于制药和食品工业的无毒有机酸酐作为中间体,对其进行化学改性,研发了一种耐高温的固体自生酸 SGA。本文对 SGA 的溶解性、生酸性能、缓速性、溶蚀性能、缓蚀性以及酸蚀导流能力进行了室内研究和评价。

1 实验部分

1.1 仪器与药剂

FA2004 型电子分析天平(上海良平仪器仪表有限公司);85-1 型磁力搅拌器(上海司乐仪器有限公司);HWCL-3 型电热恒温油浴锅(郑州长城科工贸有限公司);BZY 型表面张力仪(上海恒平仪器有限公司);DHG-9140A 型电热恒温鼓风干燥箱(上海齐欣科学仪器有限公司)。

胶凝剂 SD1-31、铁离子稳定剂 SD1-11、助排剂 SD2-9、缓蚀剂 SD1-41、缓蚀增效剂 SD1-2A 和复合多效剂 SD1-2B,均为工业级,中国石油集团川庆钻探工程有限公司井下作业公司;标准氢氧化钠溶液(4 mol/L);岩屑(取自广元灯影组白云岩)。

1.2 实验方法

1.2.1 残酸生物毒性

将环保型固体自生酸与岩屑反应后制备成残酸,再进行过滤处理,根据标准 SY/T 6788—2020《水溶性油田化学剂环境保护技术评价方法》测试残酸的发光细菌(EC₅₀)值。表 1 是水溶性油田化学剂生物毒性指标。

表 1 水溶性油田化学剂生物毒性指标

EC ₅₀ /(mg·L ⁻¹)	<1	1~100	101~1000	1001~20000	>20000
毒性分级	剧毒	重毒	中毒	微毒	无毒

1.2.2 生酸性能

固体自生酸的生酸性能与其对岩石的溶蚀能力密切相关,单位质量固体自生酸的生酸浓度越大,对岩石的溶蚀率越高。本文通过 NaOH 滴定的方式测定固体自生酸在水中完全释放后的 H⁺ 浓度,并换算为盐酸质量分数,从而定量评价固体自生酸在不同温度下的生酸性能。

1.2.3 溶蚀性能

岩心粉末采用广元灯影组白云岩样研磨,使用酸液质量浓度为 30% 的环保型固体酸。将环保型固体酸与岩心粉末在 25~180℃ 下分别反应 4 h,将反应后的岩心粉烘干、过滤、称重并计算环保型储层改造液的溶蚀率,实验中的酸岩反应溶蚀率通过公式(1)计算获得:

$$\eta = [(m_1 - m_2)/m_1] \times 100\% \quad (1)$$

式中: η 为岩心溶蚀率,%; m_1 与 m_2 分别为试验前后岩心的质量,g。

1.2.4 铁离子稳定性能

在酸化作业中,由于酸液的腐蚀作用,溶液中的铁离子浓度容易升高,为维持酸液体系的稳定性,需要加入铁离子稳定剂来有效控制水中铁离子浓度,使酸液体系保持澄清,依据标准 Q/SY TZ 0082—2015《铁离子稳定剂技术要求及试验方法》评价了体系的稳铁性能。

1.2.5 高温高压动态腐蚀

参照标准 SY/T 5405—2019《酸化用缓蚀剂性能试验方法及评价指标》,在 90℃ 下测试 N80 钢片在固体酸体系中的静态腐蚀速率,反应时间为 4.0 h;采用 SY-2 型酸岩反应旋转岩盘仪进行实验,在温度 180℃、压力为 16 MPa、转速为 60 r/min、腐蚀时间为 4.0 h 条件下,测试 P110 钢片在固体酸体系中的动态腐蚀速率。

1.2.6 酸岩反应动力学测试

实验温度分别为 120、150、180℃。用热缩管包裹碳酸盐岩岩心, 单次实验用酸 500 mL, 实验压力 7 MPa, 圆盘转速为 300 r/min。参比酸、双重缓速酸的酸岩反应时间分别为 5、10 min。酸液浓度采用 NaOH 滴定法进行标定。酸岩反应为复相反应, 按式(2)计算酸岩反应速率。

$$J = 10^{-3} \times [(C_0 - C_1)/(t_1 - t_2)](V/S) \quad (2)$$

式中: J 为酸岩动态反应速率, $\text{mol}/(\text{s} \cdot \text{cm}^2)$; C_0 为酸液摩尔浓度, mol/L ; C_1 为余酸摩尔浓度, mol/L ; V 为参加反应的酸液体积, mL ; t_1 为酸岩反应开始时间, s ; t_2 为酸岩反应结束时间, s ; S 为酸岩反应接触面积, cm^2 。

1.2.7 酸蚀裂缝导流能力测试

酸蚀裂缝导流能力是影响酸压效果的关键参数之一。酸蚀裂缝导流能力受酸的溶解力、酸岩反应的刻蚀形态、酸对岩石的绝对溶解量、闭合应力、施工参数和施工工艺等的影响^[14]。采用裂缝导流能力试验仪定量评价双重缓速酸液的酸蚀裂缝导流能力。实验温度 180℃, 闭合压力 5~60 MPa。按式(3)计算酸蚀裂缝导流能力。

$$KW_f = 1.67 \times 10^{-3} (Q\mu L/h\Delta p) \quad (3)$$

式中: KW_f 为酸蚀裂缝的导流能力, $\text{m}^2 \cdot \text{cm}$; Q 为通过平行板的流量, mL/min ; μ 为液体的黏度, $\text{mPa} \cdot \text{s}$; L 为平行板的长度, cm ; Δp 为平行板两端压差, MPa ; h 为模拟酸蚀裂缝的宽度, cm 。

2 固体酸 SGA 基本性能研究

2.1 溶解性能

相较于常规酸液, SGA 以固体形式存在, 在运输、存储、安全环保等方面具备显著优势, 但只有当其在水里面溶解才能逐步释放出 H^+ , 因此本次实验在 30~110℃ 对 SGA 的溶解度进行研究。如图 1 所示, 随着温度从 30℃ 升高至 110℃, SGA 的溶解度从 45 g/100 mL 增加至 55 g/100 mL。分析认为, 这是

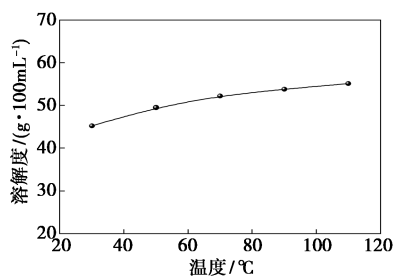


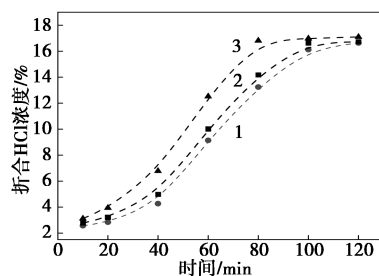
图 1 不同温度下 SGA 的溶解度

由于 SGA 分子中氨基、离子基团、羧基等亲水基团的存在, 赋予其优异的溶解性能, 避免了由于溶解不彻底导致的堵塞地层的风险。

2.2 生酸速度

相较于传统的常规酸液, 固体自生酸的供酸原理是靠酸酐水解产生释放的 H^+ , 其中存在水解反应的中间过程, 因此具备常规酸液所没有的缓释性能, 能有效提高裂缝长度及改造范围, 达到深度布酸的目的。为了更好地模拟现场实际情况, 采用质量分数 30 wt% 的固体酸, 分别在 90℃、150℃ 和 180℃ 条件下测试固体酸的生酸速率。

在 90℃ 下的固体酸生酸速率试验采用水浴加热, 在不同时间下进行取样, 计算有效酸质量分数; 在 150℃ 和 180℃ 下的固体酸生酸速率试验采用高温高压动态腐蚀测试仪, 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、不同时间下的固体酸有效酸质量分数计算结果如图 2 所示。



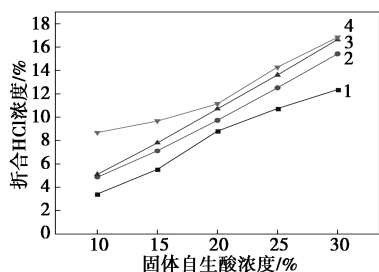
1—90℃; 2—150℃; 3—180℃

图 2 SGA 生酸速率

从图 2 可以看出, 随着温度从 90℃ 升高到 180℃, 固体酸达到最大生酸浓度的时间从 120 min 降低到 90 min, 且生酸浓度从 16.63% HCl 当量升高至 17.1% HCl 当量, 展现出优异的缓速性能, 可满足超高温油气藏深部酸化的目的。同时, 随着反应时间的推进, 固体自生酸的释放可以分为三个阶段, 在前期存在一个缓慢释放的过程, 酸性释放约 5% 的折合盐酸当量; 在 40 min 时释放速度明显加快; 在 80 min 后释放速度减缓, 此时酸性释放约 16% 的折合盐酸当量。这是由于在有机酸酐的改性过程中引入了与酸酐活性不同的氢离子, 使固体酸在水溶液中释放存在次第关系, 宏观上表现为固体酸酸性的分阶段释放。

2.3 生酸能力

生酸能力是评价固体酸性能好坏的重要指标,其决定固体酸对地层的刻蚀能力^[14]。根据酸碱滴定原理,研究了不同浓度SGA在25~180℃下的生酸能力,如图3所示。在25℃下,随着固体酸浓度从10 wt%增加到30 wt%,固体酸生酸浓度从3.42%盐酸当量增加到12.34%盐酸当量。值得强调的是,当固体酸浓度为30 wt%时,随着温度从25℃升高到180℃,固体酸生酸浓度从12.34%盐酸当量增加到17.10%盐酸当量,展现出优异的耐高温性能和生酸能力,满足超深层碳酸盐岩储层酸压对固体酸生酸能力和耐高温性能的要求。



1—25℃;2—50℃;3—90℃;4—180℃

图3 不同温度下的生酸能力

2.4 残酸生物毒性

酸液的毒性是其安全性能的重要指标之一,可通过检测残酸的发光细菌(EC_{50})来表征残酸的生物毒性^[15]。表2是固体酸SGA溶液残酸生物毒性的检测结果。

表2 残酸生物毒性测试结果

样品名称	$EC_{50}/(mg \cdot L^{-1})$	毒性分级
固体酸SGA溶液残酸	7.1×10^4	无毒
盐酸返排液	2800	微毒

表2结果表明,固体酸SGA溶液残酸中发光细菌的浓度为 7.1×10^4 mg/L,为盐酸残酸中发光细菌浓度的25倍,展现出良好的生物降解性能。

3 固体酸酸液体系综合性能研究

3.1 配伍性

酸液添加剂对酸化效果的影响巨大,作业时需要挑选合适的酸液添加剂及其浓度。酸液添加剂的主要种类有胶凝剂、铁离子稳定剂、助排剂、缓蚀剂、缓蚀增效剂、复合多效剂等。本文采用目前油田使用性能较好的酸液胶凝剂SD1-31、铁离子稳定剂SD1-11、助排剂SD2-9、缓蚀剂SD1-41、缓蚀增效

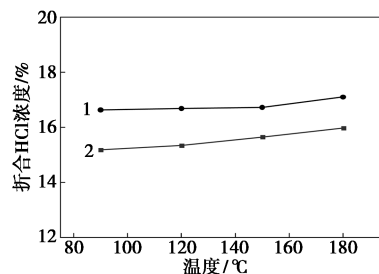
剂SD1-2A和复合多效剂SD1-2B与固体酸SGA组成超高温碳酸盐岩储层的环保型固体酸体系:30%固体酸+0.5%胶凝剂+1.0%铁离子稳定剂+1.0%助排剂+1.5%缓蚀增效剂+1.0%复合多效剂+1.0~5.0%缓蚀剂。将酸液体系在25℃、90℃和180℃下老化4 h,均无沉淀、分层现象,不产生絮状物,配伍性良好,不会对地层造成二次伤害,实验结果如表3所示。

表3 不同温度下固体酸与酸液添加剂配伍性

添加剂	温度/ ℃	刚配制好时现象				老化4 h后现象			
		颜色	透明度	沉淀	分层	颜色	透明度	沉淀	分层
固体酸体系	25	棕色	半透明	无	无	棕色	半透明	无	无
	90	棕色	半透明	无	无	棕色	半透明	无	无
	180	棕色	半透明	无	无	棕色	半透明	无	无

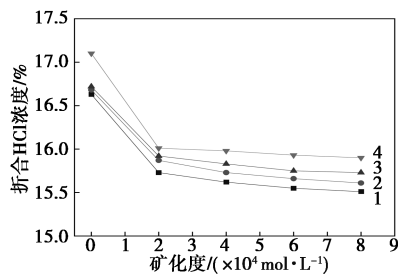
3.2 生酸稳定性能

考虑到酸液在施工过程中可能涉及到采用地层水或采出水配液,本节研究了胶凝剂和模拟地层水对环保型固体酸体系生酸稳定性能的影响,实验结果如图4所示。



1—无胶凝剂;2—0.6%胶凝剂

(a) 胶凝剂对SGA生酸能力的影响



1—90℃;2—120℃;3—150℃;4—180℃

(b) 矿化度对SGA生酸能力的影响

图4 胶凝剂和矿化度对固体酸体系生酸稳定性能的影响

如图4(a)所示,随着胶凝剂SD1-31的引入,固体酸在不同温度下的生酸能力略有降低,降幅约为8.72%;此外,如图4(b)所示,在180℃下,随着

矿化度从 0 mg/L 增加到 8.0×10^4 mg/L, 酸液生酸能力从 17.1% 盐酸当量降低到 15.9% 盐酸当量, 但均高于 15% 盐酸当量, 展现出良好的抗盐性能, 具备使用不同盐酸配液的能力。分析认为, 由于固体酸 SGA 是一种改性酸酐, 其水解会产生大量 H^+ 和小分子季铵盐类表面活性剂, 而阳离子胶凝剂和无机盐的存在, 导致 SGA 水解反应平衡向左移动, 抑制 SGA 水解, 导致 SGA 生酸浓度降低。

表 4 不同温度下固体酸与酸液添加剂配伍性

实验类型	酸液	实验温度/℃	钢片类型	试前质量/g	试后质量/g	腐蚀速率/ [$g \cdot (m^2 \cdot h)^{-1}$]	平均腐蚀速率/ [$g \cdot (m^2 \cdot h)^{-1}$]
静态腐蚀	15% 盐酸	25	P110	11.2163	11.0972	21.89	20.48
				11.4215	11.3178	19.07	
	30% SGA			11.2788	11.2491	5.46	5.72
				11.2881	11.2556	5.97	
	30% SGA+1% SD1-41	90	N80	10.4532	10.4388	3.61	3.68
				10.3421	10.3272	3.76	
动态腐蚀	30% SGA+5% SD1-41	180	P110	11.3188	10.8825	80.20	78.36
				11.4865	11.0702	76.52	

除了静态腐蚀之外, 高温高压动态腐蚀可为酸液现场应用提供有效且直接的实验数据。在缓蚀剂 SD1-41 加量为 5% 时, 酸液在 180℃、16 MPa、60 r/min 下保持 4 h 后, 酸液 P110 钢片的腐蚀速率为 $78.36 g/(m^2 \cdot h)$, 小于行标规定的 $80 g/(m^2 \cdot h)$, 且钢片表面光亮如初, 无点蚀等明显可见的局部, 达到行业一级标准。

3.4 表面张力

为了在酸化施工完成后方便工作液的返排处理, 需要加入助排剂降低酸液的表面张力, 因此针对破胶后残酸, 评价助排剂的助排性能, 降低残酸的表面张力, 提高返排效果, 需要对助排剂进行评价。利用 BZY 型全自动表面张力仪测试不同浓度助排剂下残酸的表面张力, 实验结果见表 5。当助排剂加量为 0.5% 时, 残酸的表面张力仅为 23.5 mN/m, 远低于水的表面张力 ($72.4 mN/m$), 有利于酸液返排。

表 5 助排剂性能测试

SD2-9 浓度/%	0.5	1.0	2.0
表面张力平均值/($mN \cdot m^{-1}$)	23.5	21.6	20.5

3.5 铁离子稳定能力

在酸化作业中, 由于酸液的腐蚀作用, 溶液中的

3.3 缓蚀性能

固体酸酸液体系的缓蚀性能如表 4 所示。在 25℃ 下, 不加缓蚀剂时, 30 wt% 固体酸对 P110 钢片的腐蚀速率为 $5.72 g/(m^2 \cdot h)$, 约为 15% 盐酸腐蚀速率的 30% 左右。在缓蚀剂 SD1-41 加量为 1.0%、30 wt% 的固体酸溶液在 90℃ 保持 4 h 时, 酸液对 N80 钢片的腐蚀速率为 $3.68 g/(m^2 \cdot h)$, 达到行业一级标准。

铁离子浓度容易升高, 为维持酸液体系的稳定性, 需要加入铁离子稳定剂来有效控制水中铁离子浓度, 使酸液体系保持澄清。铁离子稳定性能评价实验结果如表 6 所示, 在加入 0.5% 的铁离子稳定剂 SD1-11 时, 酸液稳定铁离子能力为 95 mg/mL, 具有良好的稳定铁离子能力。

表 6 铁离子稳定能力值测定结果

SD1-11 浓度/%	0.5	1	2
稳定 Fe^{3+} 能力/($mg \cdot mL^{-1}$)	95	150	275

3.6 溶蚀性能

溶蚀性能是衡量酸液进入地层后, 与储层岩石反应效果的重要指标。酸液进入地层后, 必须能对地层岩石或岩屑产生有效溶蚀, 溶解地层孔隙中的散碎岩屑, 刻蚀地层天然岩壁或压裂裂缝壁面, 提高储层孔隙度和导流能力^[16]。为测定环保型固体酸体系与碳酸盐岩发生化学反应的反应程度, 开展了 25~180℃ 下酸液对大理石块的溶蚀实验, 所得结果见图 5。

从图 5 可以看出, 酸液在常温下即可与岩屑发生酸岩反应, 溶蚀率为 41.47%, 达到溶蚀的效果。随着温度的升高, 溶蚀率逐渐提高。当温度达到 120℃ 时, 溶蚀率超过 90%, 并随温度的升高趋近于

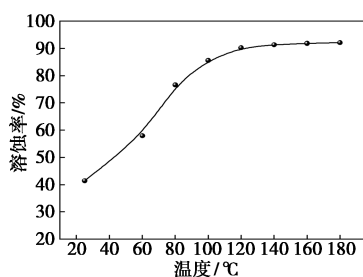


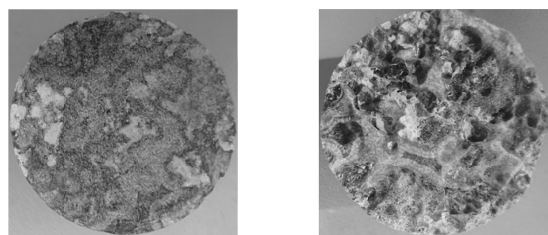
图5 20~180℃下酸液对岩屑的溶蚀率

平稳。分析认为,温度变化对环保型固体酸体系溶蚀岩屑的影响主要为两方面:①温度的升高会促进SGA的水解,加快酸性的释放,产生更多的 H^+ 参与酸液反应,增强溶蚀作用;②温度越高,酸岩反应速率越快,溶蚀效果更加明显。从该实验可知固体自生酸酸液体系具备较好的溶蚀能力。

3.7 酸岩反应速率

为了进一步研究环保型固体酸体系在实际储层中的酸岩反应速率,本次研究使用SY-2型酸岩反应旋转岩盘仪测定了环保型固体酸的酸岩反应速率,测试采用广元灯影组白云岩露头岩心,模拟油藏温度为180℃,并与胶凝酸反应速率测试结果进行对比。本次实验使用的胶凝酸配方:15%盐酸+3.0%胶凝剂+1.0%铁离子稳定剂+1.0%助排剂+1.5%缓蚀增效剂+1.0%复合多效剂+3.5%缓蚀剂,其最高耐温为160℃。

本次实验采用环保型固体酸与岩石在180℃、500 r/min、7 MPa下反应5 min,测得酸岩反应速率为 $-1.49 \times 10^{-4} \text{ mol}/(\text{s} \cdot \text{cm}^2)$,为负数,反应前后的岩心表面形态见图6,岩心在环保型固体酸中反应后岩石表面起伏较大,形成的沟槽明显。而胶凝酸与岩石在160℃、500 r/min、7 MPa下反应5 min测得的酸岩反应速率为 $3.78 \times 10^{-4} \text{ mol}/(\text{s} \cdot \text{cm}^2)$,远远大于固体酸体系酸岩反应速率。环保型固体酸体系在180℃下,随着酸岩反应的进行,固体酸生酸浓度大于酸岩反应消耗的酸浓度,表明固体酸在180℃下持续生酸,相较于胶凝酸体系,其酸液有效作用距离



(a) 反应前

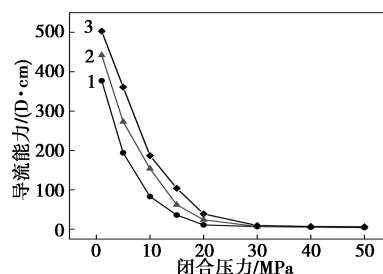
(b) 反应后

图6 固体酸体系酸岩反应前后岩心表面形态

长,展现出优异的耐温性能和缓速性能。这有利于增大酸液的有效作用距离,可有效沟通远端储层,适用于超高温碳酸盐岩储层的深部酸化和裂缝壁面不均匀刻蚀。

3.8 裂缝导流能力

本次研发的固体自生酸展现出优异的生酸能力和缓速释放性能,能有效延长酸蚀作用距离。为研究该固体自生酸对岩石的溶蚀能力,对环保型固体酸体系和胶凝酸体系处理后裂缝的导流能力进行了测试,试验结果如图7所示。



1—固体自生酸;2—胶凝酸;3—固体自生酸与胶凝酸交替

图7 不同酸液的酸蚀裂缝导流能力对比

固体自生酸和胶凝酸的酸蚀裂缝的导流能力保持较好,闭合压裂低于10 MPa时均达到80 D·cm以上,但随着闭合压力的增加,导流能力均下降,且胶凝酸刻蚀后的酸蚀裂缝导流能力比固体自生酸酸蚀后的裂缝导流能力强,其中,固体自生酸和胶凝酸交替注入时的导流效果最佳。分析认为,胶凝酸体系中盐酸含量高于固体自生酸,且固体自生酸由于其缓速的性质,生酸速率相对较慢,酸液与岩心未完全反应,因此导致固体自生酸的酸蚀裂缝导流能力小于胶凝酸的酸蚀裂缝导流能力。

4 结论

(1)室内研究结果表明,研发的固体自生酸SGA具备优异的溶解性和生酸性能,在180℃的超高温下,有效酸浓度折算为HCl的质量分数可达到17.10%。

(2)加入SD1-41作为酸液缓蚀剂,体系在90℃下的静态腐蚀速率为 $3.68 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,在180℃下的动态腐蚀速率为 $78.36 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,均低于行业一级标准。

(3)固体酸酸液在常温下即可与岩屑发生酸岩反应,溶蚀率为41.47%,达到溶蚀的效果。随着温度的升高,溶蚀率逐渐提高,当温度达到120℃时,溶蚀率超过90%。

(4) 经 160℃ 的超高温酸岩反应测试, 固体自生酸酸液体系与实验岩心的反应速率为 $-1.49 \times 10^{-4} \text{ mol}/(\text{s} \cdot \text{cm}^2)$, 酸性逐级释放, 有利于增大酸液的作用距离。

(5) 固体自生酸具有生酸速率相对较慢的特点, 导致其导流能力相对于胶凝酸较低, 当闭合压力低于 10 MPa 时, 也能达到 80 D·cm 以上, 通过与胶凝酸交替注入, 能有效提高酸蚀后的导流能力。

参考文献

- [1] 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.
- [2] 方裕燕, 张焯, 杨方政, 等. 一种高温就地自生酸酸液体系的性能评价[J]. 油田化学, 2014, (2): 191-194.
- [3] 刘平礼, 孙庚, 李年银, 等. 新型高温砂岩酸化体系缓速特性研究[J]. 钻井液与完井液, 2013, 30(3): 76-78.
- [4] 王冬梅, 张建利, 王勇, 等. 疏松砂岩油藏氟硼酸酸化技术研究与应用[J]. 钻采工艺, 2003, 26(4): 48-49.
- [5] 杨荣. 高温碳酸盐岩储层酸化稠化自生酸液体系研究[D]. 成都: 西南石油大学, 2015.
- [6] 李小刚, 朱静怡, 刘紫薇, 等. 自生酸酸液体系研究进展及展望[J]. 特种油气藏, 2022, 29(6): 1-10.
- [7] Kunze K R, Shaughnessy C M. Acidizing sandstone formations with fluoboric acid[J]. Society of Petroleum Engineers Journal, 1983, 23(1): 65-72.
- [8] 王强. 高孔高渗砂岩油藏氟硼酸深部酸化技术研究及现场应用[D]. 成都: 西南石油学院, 2003.
- [9] Templeton C C, Richardson E A, Karnes G T, et al. Self-generating mud acid[J]. Journal of Petroleum Technology, 1975, 27(10): 1199-1203.
- [10] Leschi P, Demarthon G, Davidson E, et al. Delayed-release acid system for cleanup of al khali horizontal openhole drains[C]. SPE International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control, OnePetro, 2006.
- [11] Al-Otaibi M B, Al-Moajil A M, Nasr-El-Din H A. In-situ acid system to clean up drill-in fluid damage in high-temperature gas wells[C]. IADC/SPE Asia Pacific Drilling Technology Conference and Exhibition, Society of Petroleum Engineers, 2006.
- [12] 周志凌, 杨兆中, 张浩, 等. 一种自生土酸、其制备方法及其应用: CN105602538A[P]. 2024-08-11.
- [13] 李成勇, 周珺, 李瑶, 等. 一种高粘低酸岩反应速率的稠化自生酸: CN111500276A[P]. 2024-08-11.
- [14] 徐志鹏, 夏亚文, 苏徐航, 等. 碳酸盐岩高温储层自生酸体系研发与评价[J]. 应用化工, 2021, 50(9): 2344-2347.
- [15] 徐太平, 李栓, 陈丽, 等. 环保型储层改造液研究及现场应用[J]. 精细与专用化学品, 2023, 31(3): 5-9.
- [16] 安娜, 罗攀登, 李永寿, 等. 碳酸盐岩储层深度酸压用固体颗粒酸的研制[J]. 石油钻探技术, 2020, 48(2): 93-97. ■
- [17] 冯军强, 张凌云. 冷冻法硝酸磷肥技术在贵州芭田的实施[Z]. 第二十三届全国磷复肥行业年会论文集. 北京, 2016: 262-269.
- [18] 吴俊虎, 王波, 李相桥, 等. 响应曲面法优化硝酸磷体系深度脱钙工艺研究[J]. 应用化工, 2023, 52(3): 651-655.
- [19] 贡长生. 加快我国磷系高技术材料的发展[J]. 现代化工, 2009, 29(7): 1-7.
- [20] 赵宇光, 姜启川, 任露泉, 等. Fe-C-Ti-Mn 合金系中 TiC 原位生成反应的热力学分析[J]. 吉林大学学报(工学版), 2004, 34(1): 1-6.
- [21] 赵中伟, 刘旭恒. Li-Fe-P-H₂O 系热力学分析[J]. 中国有色金属学报, 2006, 16(7): 1257-1263.
- [22] 何利华, 赵中伟, 刘旭恒, 等. 室温下 Li-Fe(II)-P-H₂O 体系共沉淀制备 LiFePO₄ 的热力学分析[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(7): 1766-1770.
- [23] La Iglesia A. Estimating the thermodynamic properties of phosphate minerals at high and low temperature from the sum of constituent units[J]. Estudios Geologicos, 2009, 65(2): 109.
- [24] Longfei M, Song L, Yunlong C. Effects of different ligands value on the synthesis of FePO₄ precursor[J]. Materials Science Forum, 2015, 809/810: 267-271.
- [25] 叶焕英, 郑典模, 陈骏驰, 等. 超细二水磷酸铁的制备研究[J]. 无机盐工业, 2012, 44(4): 59-61.
- [26] 郑典模, 潘鹤政, 伍丽萍, 等. 超细磷酸铁的制备及其电化学性能研究[J]. 电源技术, 2015, 39(1): 58-61.
- [27] Ma Y, Shen W, Yao Y. Preparation of nanoscale iron(III) phosphate by using ferro-phosphorus as raw material[J]. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 2019, 252(2): 022032.
- [28] 苏晓飞, 张校刚. 水热法制备 LiFePO₄ 正极材料[J]. 化学进展, 2011, 23(6): 1090-1099.
- [29] 袁文龙, 王碧侠, 赵瑛, 等. 用钛白副产硫酸亚铁合成磷酸铁前驱体[J]. 有色金属工程, 2023, 13(7): 61-68.
- [30] 阮恒, 易均辉, 龚福忠. 圆片状磷酸铁的制备及热分解动力学研究[J]. 化工技术与开发, 2012, 41(7): 25-28, 4.
- [31] 苏勇杰, 张勇, 陈喆, 等. 圆片状超细二水磷酸铁的制备与表征[J]. 武汉工程大学学报, 2018, 40(1): 66-70.
- [32] 姚耀春, 鲁劲华, 马毅, 等. 用铁粉制备电池级材料磷酸铁的试验研究[J]. 湿法冶金, 2019, 38(2): 140-144. ■

(上接第 295 页)