

# 具有吸附作用的酸液缓速外加剂 FL-1 的研制

全红平<sup>1\*</sup>, 吴洋<sup>1</sup>, 李欢<sup>2</sup>, 张太亮<sup>1</sup>

(1. 西南石油大学化学化工学院, 四川 成都 610500;

2. 中石油新疆油田分公司采油二厂, 新疆 克拉玛依 834000)

**摘要:**针对目前常规酸液缓速外加剂普遍存在泵入地层困难, 二次伤害大等问题, 从分子结构出发, 合成了一种具有吸附作用的酸液缓速外加剂。采用 CO<sub>2</sub> 气体采集装置对外加剂延缓酸岩反应性能和缓速酸液的黏度进行了评价。结果表明, 外加剂质量分数为 0.5% 时, 缓速时间为 140 min, 酸液初始黏度为 4.5 mPa·s; 酸岩反应过程中随着盐质量浓度和转子转速的逐渐增大, 酸液缓速外加剂仍具有较好的缓速效果, 并且外加剂与其他处理剂配伍性良好。

**关键词:**缓速外加剂; 吸附; 碳酸盐岩; 缓速性能

中图分类号: TE357.2

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)01-0118-04

## Development of acid retarding additive FL-1 with adsorption property

QUANG Hong-ping<sup>1\*</sup>, WU Yang<sup>1</sup>, LI Huan<sup>2</sup>, ZHANG Tai-liang<sup>1</sup>

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China;

2. 2nd Oil Extration Factory, Xinjiang Oilfield Company, PetroChina, Karamay 83400, China)

**Abstract:** The conventional acid retarding additive has the difficulties in pumping into underlying layer and secondary injury problems. In this study, an acid retarding additive with adsorption property is developed starting from the molecular structure. The retarding performance of acid-rock reaction and viscosity of acid viscosity are evaluated. The results show that the amount of acid retarding additive is 0.5%. The retarding time and initial viscosity of the acid are 140 minutes and 4.5 mPa·s, respectively. As salt content and the rotational speed of rotor are gradually increased, acid retarding admixtures still have a good retarding effect and compatibility with other treatment agents in the process of reaction between acid and carbonate rock.

**Key words:** retarding additive; adsorption; carbonate rock; retarding performance

随着酸化技术的发展, 酸蚀裂缝有效长度和酸化处理后裂缝的导流能力成为储层酸化改造的关键, 如何有效提高酸化半径成为酸化技术需要解决的难题。针对普通酸酸化处理过程中滤失严重, 难以形成深穿透的酸蚀裂缝<sup>[1-4]</sup>; 一般缓速酸又存在泵入及返排困难, 二次伤害较大, 不能形成有效酸蚀裂缝等缺陷<sup>[5-7]</sup>。以阳离子疏水单体(DMP)、烯丙基聚乙二醇(APEG)、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)和丙烯酰胺(AM)合成一种具有吸附作用的酸液缓速外加剂。DMP分子中的阳离子可吸附在岩石表面, 疏水长链随后能覆盖在其表面上, 从而阻止 H<sup>+</sup> 与岩石的接触, 减缓酸岩反应速度, 达到缓速的目的; APEG 中的聚氧乙烯醚长支链具有体积排斥, 钠离子与钙离子聚集在聚氧乙烯醚长支链周围, 主链不易卷曲, 能够提高聚合产物抗盐和抗钙能力。合成的缓速外加剂在酸液中无明显增黏现象, 流动性能较好, 易注入, 有利于低渗透和超低渗透储

层的酸化处理。

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂与仪器

丙烯酰胺(AM)、烯丙基聚乙二醇(APEG-1000)、偶氮二异丁脒盐酸盐(V50), 均为分析纯; 阳离子疏水单体(DMP)、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS), 均为工业级。北京瑞利分析仪器公司生产的 WQF-520 型傅里叶红外光谱仪, KBr 压片法。

### 1.2 外加剂的制备

称取 0.005 mol APEG、0.003 mol DMP、0.005 mol AMPS、0.03 mol AM 和 21.5 mL 去离子水加入三颈瓶中, 放入水浴锅中加热使其溶解, 然后加入 0.0113 g 引发剂 V50, 搅拌均匀置入 50℃ 温度下的水浴锅中反应 6 h, 得到凝胶状产物, 再用无水乙醇洗涤 3~5 次, 直至出现沉淀, 分离后待沉淀在温度

为 50℃ 烘箱中烘 24 h 后,制得外加剂 FL-1。

### 1.3 岩样的准备

为控制大理石与酸液的接触面积,提高酸液与大理石的反应速率的准确性,利用岩样钻取机将大理石制作成直径为 25.26 mm 的圆柱体岩样<sup>[8-9]</sup>,采用环氧树脂对大理石进行包裹,将大理石与酸液的接触面积固定为 5 cm<sup>2</sup>。

### 1.4 缓速性能的测定

固定大理石与酸液的接触面积后,保持一定的温度,在反应器中加入一定量的酸液,向反应器中加入磁力搅拌子,让酸液流动,岩石静止。在此条件下采集单位时间内酸岩反应生成 CO<sub>2</sub> 的体积(即排出水的体积)。然后,通过收集的 CO<sub>2</sub> 气体体积,利用盐酸与大理石的反应方程式反推出碳酸钙的溶蚀量和酸岩溶蚀速率。

由酸岩反应原理,单位时间内的溶蚀速率为:

$$\begin{aligned} u &= [n(\text{碳酸钙}) \times M(\text{碳酸钙})] / (S \times t) \\ &= [n_2 \times M(\text{碳酸钙})] / (S \times t) \\ &= [(V_2 / 1\ 000) / V_1 \times M(\text{碳酸钙})] / (S \times t) \\ &= [0.004\ 09V^2 / (S \times t)] (\text{g} / \text{cm}^2 \cdot \text{min}) \end{aligned}$$

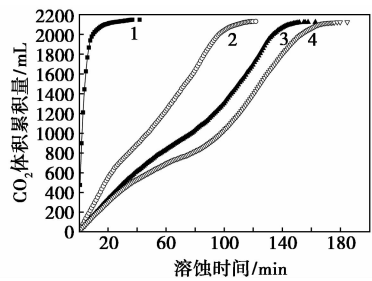
式中: $u$  为酸岩溶蚀速率, g/cm<sup>2</sup>·min;  $n_2$  为单位时间内产生的 CO<sub>2</sub> 摩尔质量, mol;  $V_2$  为单位时间内产生的 CO<sub>2</sub> 体积, mL;  $S$  为酸岩反应接触面积, cm<sup>2</sup>;  $V_1$  为 25℃ 时气体摩尔体积;  $t$  为单位溶蚀时间。

## 2 结果与讨论

### 2.1 FL-1 质量分数对缓速性能的影响

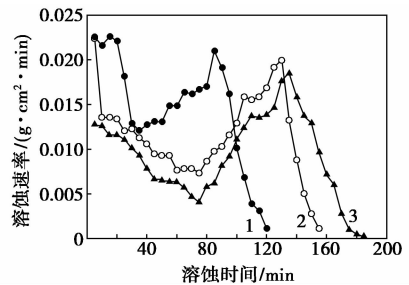
向 20% 的盐酸中加入不同质量分数的 FL-1, 搅拌均匀后,将酸液倒入酸岩反应烧瓶中,并将集热式磁力搅拌器的转速调至 400 r/min,待酸液温度稳定在 75℃ 时,加入酸岩接触面积为 5 cm<sup>2</sup> 的大理石,开始采集产生的 CO<sub>2</sub> 体积累量。在 CO<sub>2</sub> 气体采集装置中测定产生的气体体积,结果如图 1 所示,最后,由 CO<sub>2</sub> 体积计算出溶蚀速率,结果如图 2 所示。

由图 1 可知,随着酸岩反应的进行,生成的 CO<sub>2</sub> 体积总量逐渐增加,20% 盐酸空白样在 30 min 时溶蚀已完成,而加入缓速外加剂 FL-1 后,随着其质量



1—20% HCl; 2—20% HCl+0.4% FL-1;  
3—20% HCl+0.5% FL-1; 4—20% HCl+0.6% FL-1

图 1 FL-1 质量分数对 CO<sub>2</sub> 累计体积量的影响



1—0.4% FL-1; 2—0.5% FL-1; 3—0.6% FL-1

图 2 不同质量分数的 FL-1 在不同时间点的溶蚀速率

分数的增加,CO<sub>2</sub> 体积累量增加速度逐渐减小,酸岩反应时间逐渐增大。当 FL-1 质量分数为 0.5% 时,鲜酸转变为残酸的时间可达 140 min 以上。由图 2 可知,FL-1 在不同质量分数下,溶蚀速率先减小后增大,最后逐渐减小。这是由于外加剂 FL-1 逐渐吸附在岩石表面,吸附保护膜逐渐建立,阻碍了 H<sup>+</sup> 与岩石表面的接触;随着反应的进行,溶蚀速率先逐渐增大后逐渐减小,这是由于外加剂达到吸附饱和后,外加剂发生部分水解,吸附膜逐渐解析,酸岩反应的接触机会增多;最后,H<sup>+</sup> 浓度下降,溶蚀速率变慢,使得溶蚀速率最后逐渐下降。

### 2.2 含盐质量浓度对缓速性能的影响

用 20% 的盐酸配置质量分数为 0.5% 的 FL-1 缓速外加剂 30 mL,再加入不同质量浓度的 NaCl,搅拌均匀后,待酸液温度稳定在 75℃ 时,加入酸岩接触面积为 5 cm<sup>2</sup> 的大理石,并将集热式磁力搅拌器

(上接第 117 页)

[8] Seck Leong Lee. Latest developments in Albemarle hydroprocessing catalysts[J]. Catalysts Courier, 2006, 63: 8-9.

[9] 王鼎聪. 纳米自组装合成大孔径介孔氧化铝[J]. 中国科学 B 辑: 化学, 2009, 39(5): 420-431.

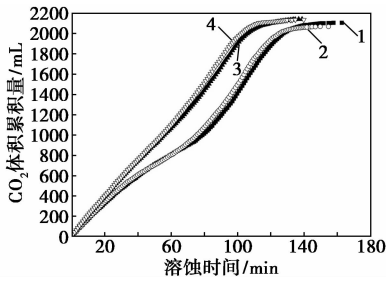
[10] 乔志强, 田松柏. FCC 催化剂结焦原因分析及对策[J]. 广石化科技, 2006, 11: 42-48.

[11] 丁巍, 王鼎聪, 赵德智, 等. 纳米自组装催化剂金属分散度对催化活性的影响[J]. 现代化工, 2014, 34(5): 113-116.

[12] 甄晓波, 王鼎聪, 丁巍, 等. 纳米自组装催化剂对催化裂化混合油抗结焦性能的研究[J]. 石油化工高等学校学报, 2013, 26(1): 11-16.

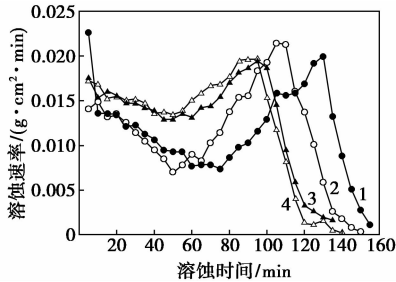
[13] 吴福君. 氢油比对加氢工艺的影响[J]. 经济技术协作信息, 2010, 31: 91. ■

的转速调至 400 r/min,测定其 CO<sub>2</sub> 气体累计体积量及溶蚀速率,结果分别如图 3 和图 4 所示。



1—0 g/L;2—25 g/L;3—50 g/L;4—75 g/L

图 3 NaCl 质量浓度对 CO<sub>2</sub> 累计体积量的影响



1—0 g/L;2—25 g/L;3—50 g/L;4—75 g/L

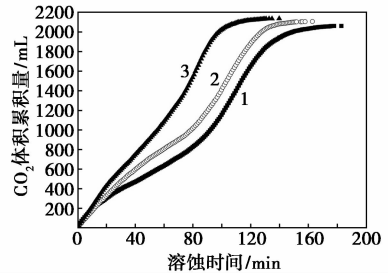
图 4 NaCl 质量浓度对不同时间点的溶蚀速率影响

由图 3 可知,随着 NaCl 质量浓度的升高,CO<sub>2</sub> 体积量增加速度逐渐增大。当质量浓度达到 50 g/L 和 75 g/L 时,2 种条件下的 CO<sub>2</sub> 体积量、残酸浓度的变化相差不大,缓速时间达到 120 min。这是由于缓速外加剂 FL-1 含有抗盐的磺酸基和聚氧乙烷基侧链,能提高外加剂的抗盐能力;此外,聚氧乙烷基侧链上的氧原子含有孤对电子,能使 Na<sup>+</sup> 在聚氧乙烷基侧链周围聚集,使分子链更加舒展,分子链能有效地覆盖在岩石表面。由图 4 可知,随着 NaCl 质量浓度的升高,酸岩溶蚀速率逐渐增大,溶蚀时间逐渐缩短。但当 NaCl 质量浓度达到 50 g/L 以上时,溶蚀速率变化趋于稳定。同时,在不同 NaCl 质量浓度下,溶蚀速率都先逐渐降低,说明酸液缓速外加剂在不同盐质量浓度下仍能吸附在岩石表面,发挥缓速作用。

### 2.3 转速对缓速性能的影响

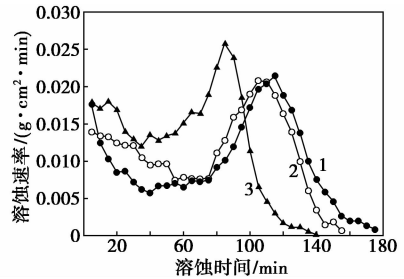
转子的转速将会影响酸岩的流动速度,从而对酸岩反应产生较大的影响。向 30 mL 20% 的盐酸中加入不同质量分数的 FL-1,搅拌均匀后,将酸液到入酸岩反应烧瓶中,待酸液温度稳定在 75℃ 时,加入酸岩接触面积为 5 cm<sup>2</sup> 的大理石,随后在不同磁力搅拌器的转速下采集产生的 CO<sub>2</sub> 体积。结果如

图 5 和图 6 所示。



1—0 r/min;2—400 r/min;3—800 r/min

图 5 转速对 CO<sub>2</sub> 累计体积量的影响



1—0 r/min;2—400 r/min;3—800 r/min

图 6 转速对溶蚀速率的影响

由图 5 可知,随着转速的增大,CO<sub>2</sub> 体积量增加速度逐渐增大,溶蚀时间逐渐缩短,转速增加到 800 r/min 时,缓速时间达到 120 min,实验表明缓速外加剂随转子转速的增大仍具有较好的缓速效果。由图 6 可知,转速由 0 r/min 增加到 400 r/min 时,溶蚀速率无显著的影响,当转速增加到 800 r/min 时,溶蚀速率明显增大。产生以上现象是由于,随着转速的增大,H<sup>+</sup> 向岩石表面的对流和扩散作用加强,导致 H<sup>+</sup> 传质速度增大。同时,转速的增大,酸液流速的加快,使岩石表面的扩散边界层的厚度和黏度减小,从而大大降低 H<sup>+</sup> 向岩石表面扩散的阻力<sup>[11-14]</sup>。

### 2.4 缓速酸液黏度的评价

缓速外加剂的黏度会影响酸化工作液的注入能力,若酸化工作液的黏度较大,酸液则不容易进入深部地层,将降低酸化半径。因此,需对缓速酸外加剂 FL-1 酸化工作液黏度进行评价。配制不同质量分数的 FL-1 酸液,采用 ZNN-D6B 型电动六速黏度计,于 170 s<sup>-1</sup> 下测定酸化工作液的黏度,结果如表 1 所示。

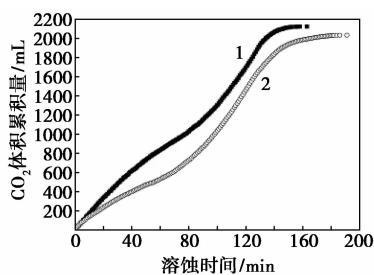
表 1 外加剂 FL-1 加量对酸液黏度的影响

FL-1 质量分数/%	0.4	0.5	0.6
黏度/(mPa·s)	3.0	4.5	7.5

由表1可以看出,FL-1在不同质量分数下,酸液初始表观黏度较小,保持在10 mPa·s以下,说明FL-1缓速酸液易注入地层,有利于增大酸化半径,提高酸化效果。

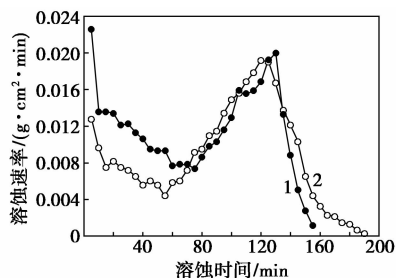
## 2.5 配伍性评价

在酸化工作液中,为了更好地达到施工地层条件的要求,一般要在酸液中添加很多不同类型的添加剂,常见的有黏土稳定剂、缓蚀剂、铁离子稳定剂等。处理剂与岩石之间,处理剂与处理剂之间会发生各种反应,因此,需要对酸液工作液处理剂之间的作用进行考察。合成的酸液缓速外加剂 FL1 在20% HCl 中单独使用时有较好的缓速效果,为考察与其他添加剂相互作用后的缓速能力,将缓速外加剂和酸液处理剂做配伍性实验。加入不同配方的酸液30 mL,待酸液温度稳定在75℃时,加入酸岩接触面积为5 cm<sup>2</sup>的大理石,并将集热式磁力搅拌器的转速调至400 r/min,测定其CO<sub>2</sub>气体累计体积量及溶蚀速率,结果如图7和图8所示。



1—酸液配方1;2—酸液配方2

图7 CO<sub>2</sub>累计体积量的对比



1—酸液配方1;2—酸液配方2

图8 溶蚀速率的对比

酸液配方1:20% HCl + 0.5% FL-1。

酸液配方2:20% HCl + 0.5% FL-1 + 1.5% 铁离子稳定剂 DM4-7 + 0.5% 缓蚀剂 DM4-2 + 0.3% 黏土防膨剂 W205。

加入了铁离子稳定剂、缓蚀剂和黏土防膨剂的

酸液配方2,与酸液配方1相比,酸液缓速性能相差不大,缓速时间基本可达170 min以上。实验说明,缓速外加剂与常用的处理剂配伍性能良好,可以与其他处理剂配伍使用。

## 3 结论

(1)固定大理石与酸液的接触面积,通过CO<sub>2</sub>气体采集装置对外加剂延缓酸岩反应性能进行评价,实验表明,外加剂FL-1质量分数为0.5%时,缓速时间为140 min,酸液初始黏度为4.5 mPa·s,缓速性能较好,有利于酸液泵入地层和残酸的返排。

(2)酸岩反应过程中,随着盐质量浓度和转子转速的逐渐增大,酸液缓速外加剂仍具有较好的缓速效果。

(3)缓速外加剂FL-1与常用的处理剂配伍性能良好,可以与其他处理剂配伍使用。

## 参考文献

- [1] 王宝峰. 化学缓速酸的缓速机理概述[J]. 石油与天然气化工, 1994,23(1):47-52.
- [2] 王任芳,兰笛,李富强,等. 新型缓速酸的研制[J]. 长江大学学报,2009,6(3):33-36.
- [3] 陈庚良,黄瑛. 碳酸盐岩酸化反应机理分析[J]. 天然气工业, 2006,26(1):104-108.
- [4] 陈大均,陈霞,等. 油田化学[M]. 北京:石油工业出版社,2007:162-168.
- [5] 胡佩. 新型高温高粘酸液胶凝剂的合成[D]. 四川:西南石油大学,2005.
- [6] 周效全,杨科,徐遵贵. 天然气研究院大酸量乳化酸化技术获得成功[J]. 石油与天然气化工,2012,41(6):607.
- [7] 王桂霞. 新型酸液稠化剂的合成与性能评价[D]. 四川:西南石油大学,2002.
- [8] Taylor K C, Nasr-El-Din H A, Mehta S. Anomalous acid reaction rates in carbonate reservoir rock [J]. SPE, 2006, 11(4):488-496.
- [9] Al-Khaldi M H, Nasr-El-Din H A, Blauch M E, et al. New findings on damage potential, geochemical reaction mechanisms, and production enhancement applications for citric acid [J]. SPE, 2005, 10(3):267-275.
- [10] Al-Mutairi S H, Nasr-El-Din H A, Hill A D, et al. Effect of droplet size on the reaction kinetics of emulsified acid with calcite [J]. SPE, 2009, 14(4):606-616.
- [11] Al-Mutairi S H, Hill A D, Nasr-El-Din H A. Effect of droplet size, emulsifier concentration, and acid-volume fraction on the rheological properties and stability of emulsified acids [J]. SPE, 2008, 23(4):484-497. ■