

文章编号:1000-4092(2021)02-247-06

多功能环保酸的制备与性能评价*

徐太平,李 栓,周京伟,张书荣

(四川捷贝通能源科技有限公司,四川 成都 610015)

摘要:为了实现高效、快速、均匀酸化,达到深部解堵、延长酸化有效期的目的,制备了有机多元酸YJS-1、转向剂GX-2、高效缓蚀剂GH-X,并将其与盐酸、氢氟酸和水混合制得多功能环保酸DHS-1。考察了DHS-1的解堵性能、螯合性能、破胶性、腐蚀性、转向性等,并在新疆塔里木盆地进行了现场应用。实验结果表明,配方为10% HCl+2% HF+10%有机多元酸YJS-1+6%转向剂GX-2+0.5%高效缓蚀剂GH-X的DHS-1,可有效溶解堵塞物而不过度溶蚀及破坏岩石骨架,与黏土矿物反应时有良好的缓速性能,具有强溶蚀、深穿透、抑制二次沉淀、低腐蚀、无残渣、有效转向及易生物降解的优良性能。现场应用结果表明,与常规酸化相比,酸化流程简化,成本降低,增产增注效果明显,平均酸化有效期大于200 d。图10表2参13

关键词:环保酸;深部解堵;砂岩储层

中图分类号:TE358 **文献标识码:**A **DOI:**10.19346/j.cnki.1000-4092.2021.02.010

目前,酸化仍是砂岩储层油水井增产增注的主要方法。然而,部分油水井经历多次酸化作业后,增产增注效果变差,有效期缩短,非均质性更加严重,该问题在多层砂岩和非均质性强的储层表现更甚。常规酸化包含前置液、处理液、后置液、转向剂等多段泵注程序,存在作业时间长、工序复杂和人力资源浪费等问题,且部分井多次频繁酸化作业给油田生产带来一定影响^[1-3]。其次,目前针对砂岩储层的酸液体系均有各自的缺陷。土酸具有较强的溶蚀能力,但反应速度快导致作用距离短;氟硼酸和氟盐自生酸体系可以实现深部酸化,但溶蚀能力相对土酸较差;螯合酸体系主要由无机酸、螯合剂和氟盐组成,能有效抑制氟硅酸盐、硅铝酸盐等沉淀,但螯合剂的性能易受溶液pH值及温度的影响,且自身降解率低,严重破坏生态环境;对于大斜度井、物性非均质及压力差异大的井,主要采用转向剂实现均衡酸化,但目前转向剂的耐温性和转向能力不理想,一定程度上影响了酸化效果;不动管柱

酸化中酸液对管柱的腐蚀相对严重,在高温深井条件下造成的腐蚀更为明显,普遍使用的酸化缓蚀剂耐高温性差,且存在价格昂贵,毒性大等缺点^[4-12]。

针对目前常规酸化存在的解堵半径小、腐蚀管柱、布酸不均匀、污染环境、工序复杂、作业时间长等问题,制备了有机酸YJS-1、转向剂GX-2、高效缓蚀剂GH-X,并将其与盐酸、氢氟酸和水混合制得多功能环保酸DHS-1,考察了DHS-1的解堵性能、螯合性能、破胶性、腐蚀性、转向性等,并在新疆塔里木盆地进行了现场应用。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

高聚谷氨酸,相对分子质量 $(5\sim 10)\times 10^6$,武汉光华生物科技有限公司;乙二醇缩水甘油醚、芥子酸,分析纯,湖北鑫润德化工有限公司;*N,N*-二甲基氨基丙胺、吡啶,工业级,衢州市瑞尔丰化工有限公司;二氯乙醚、异丙醇、氯乙酸钠、三乙胺、二甲苯、

* 收稿日期:2020-05-25;修回日期:2020-06-09。

作者简介:徐太平(1967—),男,高级工程师,合肥工业大学应用化学专业博士(2002),从事油田化学方向的研究,通讯地址:610015 四川省成都市锦江区一环路东五段46号天紫界商业大厦1318, E-mail: xutaiping@gepetto-oil.com。

氯化苄、1,4-二氯丁烷,化学纯,无锡市亚泰联合化工有限公司;氢氧化钾、盐酸、氢氟酸、氟硼酸、氢氧化钠、氯化钙、氯化镁、氯化铁、碳酸钙、氯化铵、乙二胺四乙酸(EDTA),分析纯,成都鑫新科化玻仪器有限公司;破胶剂过硫酸铵,分析纯,成都市科隆化学品有限公司;在用季铵盐缓蚀剂HD-1,北京先锋科技化工有限公司;砂岩储层岩粉,40目以下;蒙脱石、油砂、原油(常温下的黏度为36 mPa·s),新疆塔里木盆地。

蛇形回流冷凝器,长沙亿盛仪器有限公司;SYP2001减压蒸馏装置,上海神开石油仪器有限公司;S-3400N扫描电镜,日本日立株式会社;多功能岩心驱替测试仪,北京易路达仪器有限公司;TOC-2000总有机碳分析仪,上海元析仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 试剂制备方法

(1)具有螯合性能的可降解有机酸YJS-1的制备

取500 mL 100 g/L的高聚谷氨酸溶液,用稀盐酸溶液调节pH值至2.0,置于80℃的恒温水浴中搅拌4 h,加入120 mL蒸馏水,充分溶解后加入50 g乙二醇缩水甘油醚,在50℃下搅拌1 h,制得有机酸YJS-1。

(2)转向剂GX-2的制备

在蛇形回流冷凝器中加入200 g芥子酸与320 g *N,N*-二甲氨基丙胺,以氢氧化钾为催化剂,搅拌回流反应6~8 h,反应温度130~160℃,得到酰胺化产物叔胺;添加300 g二氯乙醚,搅拌回流反应2~4 h,反应温度120~130℃,得到挛链叔胺;依次加入260 g异丙醇和100 g氯乙酸钠溶液,搅拌回流,在70~80℃下反应4~6 h,得到最终产物转向剂GX-2。

(3)高效缓蚀剂GH-X的制备

在蛇形回流冷凝器中加入300 g吡啶、360 g三乙胺、500 g二甲苯,搅拌回流反应3~4 h,反应温度140~180℃,在减压蒸馏装置中脱去二甲苯得到吡啶碱中间产物;将该中间产物置于蛇形回流冷凝器中,加入340 g氯化苄,在120~140℃下反应3~4 h,再加入400 g 1,4-二氯丁烷进行挛链化反应2~3 h,反应温度80~90℃,得到最终产物高效缓蚀剂GH-X。

1.2.2 多功能环保酸DHS-1体系评价方法

按照10% HCl+2% HF+10%有机酸YJS-1+6%转向剂GX-2+0.5%高效缓蚀剂GH-X的配方,制备

多功能环保酸DHS-1体系。

(1)溶蚀实验

称取4份0.5 g砂岩储层岩粉,分别放入50 mL酸液体系(12%盐酸、12%盐酸+3%氢氟酸、8%氟硼酸、DHS-1)中,置于70℃水浴中反应1 h,用蒸馏水冲洗岩粉至pH=7,将岩粉和滤纸烘干并称重,计算酸液对岩样的溶蚀率。

(2)缓速性能的测定

分别向土酸(12%盐酸+3%氢氟酸)和DHS-1中滴加0.5 mol/L NaOH溶液,研究NaOH的加量对酸液pH值的影响。

(3)吸附成膜性能的测定

将两块蒙脱石分别与DHS-1和土酸反应1.5 h,用扫描电镜观察蒙脱石接触两种酸液后的表面微观结构特征。

(4)螯合值的测定

量取一定量的DHS-1,分别加入氯化钙、氯化镁、氯化铁溶液,用盐酸和氢氧化钠调节溶液的pH值至1~9,用EDTA标准溶液滴定,分别测定DHS-1对钙、镁、铁离子的螯合值(1 g螯合剂DHS-1可螯合金属离子的量,单位mg/g)。

(5)破胶实验

向DHS-1中加入一定量的碳酸钙粉末,随着酸液被消耗,体系的黏度上升至400~500 mPa·s,然后分别加入过量的碳酸钙、原油和破胶剂过硫酸铵,测定破胶液的黏度。

(6)腐蚀速率及腐蚀表面微观结构的测定

参照石油天然气行业标准SY/T 5405—1996《酸化用缓蚀剂性能试验方法及评价指标》进行静态挂片实验,在90、120、150℃下分别测试N80钢片在12%盐酸+3%氢氟酸+0.5% HD-1和DHS-1中的静态腐蚀速率;用扫描电镜观察腐蚀后钢片表面的微观结构。

(7)生物降解率的测定

采用非分散红外吸收法^[13],用总有机碳分析仪分别测定DHS-1在配制初期、60℃下密闭除氧条件放置10、20、40 d的总有机碳含量,计算生物降解率(以配制初期为计算基准)。

(8)酸液分流能力的测定

用不同粒径的油砂分别制备高、低渗透率的两个岩心,将两岩心并联,在80℃、5 MPa条件下,按照

5%氯化铵溶液、DHS-1、5%氯化铵溶液的顺序进行正向驱替,分别测定酸液在不同驱替时间的流速。

2 结果与讨论

2.1 合成产物分子结构及作用机理

2.1.1 有机酸 YJS-1

由于超高分子量的高聚谷氨酸生物降解率低,因此在高温、酸性条件下将高聚谷氨酸(相对分子质量 $(5\sim 10)\times 10^6$)降解为低聚谷氨酸($(1\sim 1.5)\times 10^6$),再通过交联剂(乙二醇缩水甘油醚)的作用,谷氨酸链与链形成交联网络,大量羧基外露,提升了有机酸YJS-1的多级电离性能、对金属离子的吸附容量和吸附速率及自身的降解性能。制备的有机酸YJS-1为多元羧酸,分子结构如图1所示。每个重复单元上含有一个羧基,通过多级电离缓慢释放氢离子,达到延缓酸岩反应速度的目的。其次,与N相连的羧酸根上的O含有孤对电子可以提供给金属离子形成配合物,其分子链中含有多个配位体,金属离子能与配位体形成水溶性螯合物,有效抑制二次沉淀。与其他有机酸相比,YJS-1分子中羧基更多,羧基强烈的吸电子效应使得C—C间容易发生断链反应,断链的基团进一步降解,且经过降解后得到的低聚谷氨酸在地层环境下更易降解,因此有机酸YJS-1的生物降解性能优良,符合绿色环保产品的要求。

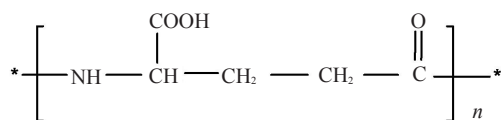


图1 高分子有机酸 YJS-1 的化学结构式

2.1.2 转向剂 GX-2

合成转向剂 GX-2 的反应中,通过引入亲水性官能团,增加疏水碳链的长度,降低转向剂的临界胶束浓度(c_{cmc}),有利于与其他组分配伍,同时提高转向剂的水溶性;引入酰胺结构($-\text{CONH}-$)的联结基团提高热稳定性。制备转向剂 GX-2 的主体酸液为有机酸,作用对象是碳酸盐含量很低的砂岩储层。由于储层内没有足够的金属阳离子,转向剂分子的黏度变化不受金属阳离子的影响,因此,引入羧基作为 pH 值刺激响应的功能性基团。最终,合成的转向剂 GX-2 为多支化变链酰胺甜菜碱型

两性表面活性剂。与常规表面活性剂相比,其耐温性、转向性能更优异、更稳定,分子结构如图2所示。GX-2的黏度受溶液的pH值控制,酸浓度高时,低黏度的GX-2优先进入高渗带,随着反应的进行,溶液的pH值提高,GX-2的黏度升高,发挥暂堵作用。

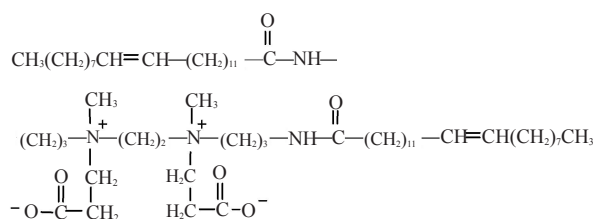


图2 转向剂GX-2的化学结构式

2.1.3 高效缓蚀剂 GH-X

缓蚀剂依靠静电引力、表面活性、化学键发挥对金属的保护作用,其中化学键的作用力最强。合成的含氮杂环的吡啶季铵盐分子含有大量的不饱和和结构,电子云密度丰富,与金属表面形成吸附力大的配位键,最大限度地阻碍金属与腐蚀介质接触。缓蚀剂分子中碳链长度也影响缓蚀率,在相同浓度条件下,疏水链越长,疏水性能越强。通过羧链化反应延长疏水链长度,进一步阻碍腐蚀溶液与金属的接触,起到充分保护管柱的作用。制备的高效缓蚀剂 GH-X 为双子吡啶季铵盐表面活性剂,分子结构如图 3 所示。

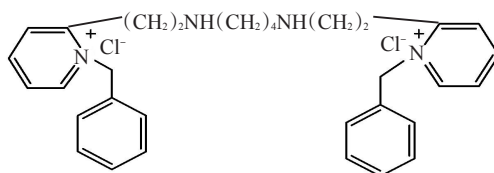


图3 高效缓蚀剂GH-X的化学结构式

2.2 多功能环保酸体系的技术优势

多功能环保酸 DHS-1 由有机酸 YJS-1、盐酸、氢氟酸、转向剂 GX-2、高效缓蚀剂 GH-X 和水组成。其中, 盐酸与氢氟酸用于高效溶解碳酸盐成分、黏土颗粒和堵塞物; YJS-1 易生物降解, 安全环保, 具有缓慢电离氢离子和高效络合金属离子的能力, 可以酸化增大处理半径, 实现深部解堵, 抑制结垢, 延长酸化有效期; GX-2 可以依靠酸液 pH 的变化达到变黏转向的目的, 有利于砂岩储层的均衡酸化; GH-X 能阻碍酸液与金属的接触, 起到充分保护管柱的

作用。该酸液满足以下性能要求:能有效溶解堵塞物且不过度溶蚀及破坏岩石骨架;与黏土矿物反应时有良好的缓速性能;能抑制二次、三次沉淀;在渗透率差异大的储层合理置放酸液;低腐蚀性能;易生物降解。

2.3 多功能环保酸深部解堵特性

2.3.1 酸液对砂岩基质的溶蚀性

不同酸液体系对砂岩岩粉的溶蚀实验结果如表1所示。DHS-1对岩粉的溶蚀率较盐酸和氟硼酸高,较土酸的溶蚀率略低,说明在DHS-1的作用下,碳酸盐成分和黏土颗粒被有效溶蚀。

表1 不同酸液对岩粉的溶蚀效果

酸液类型	岩粉编号	滤纸质量/g	岩粉质量/g	溶蚀后总质量/g	溶蚀率/%
盐酸	1	0.8741	5.0041	5.3991	8.15
	2	0.8512	5.0420	5.0994	13.47
土酸	1	0.8723	5.0621	4.7404	20.12
	2	0.8813	5.2302	4.2029	31.23
氟硼酸	1	0.8500	5.2141	5.1636	14.85
	2	0.8584	5.0021	4.3051	26.54
DHS-1	1	0.8710	5.3230	5.1051	17.58
	2	0.8709	5.0850	4.2472	28.69

2.3.2 缓速性能

DHS-1和土酸的pH值随滴加NaOH体积的变化如图4所示。土酸中的盐酸和氢氟酸均属于一元酸,其曲线存在1个陡峭的变化趋势段。而DHS-1的曲线含有多个变化趋势段,氢氧化钠溶液的加入促使其不断电离出氢离子,说明DHS-1存在多级电离,且酸液能维持较长时间的酸性,有利于延缓酸岩反应速度,实现深部解堵。

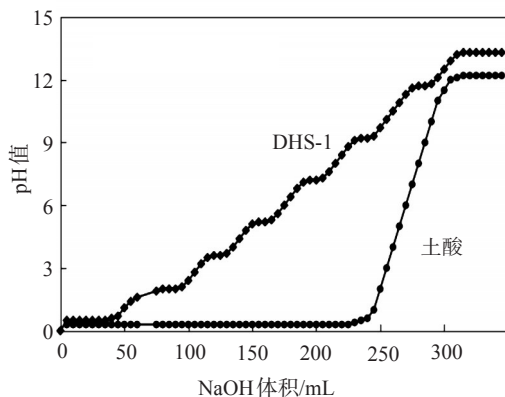


图4 土酸和DHS-1的pH值随NaOH加量的变化

2.3.3 吸附成膜特性

蒙脱石分别与土酸和DHS-1反应后的岩石表面微观结构如图5所示。与土酸反应后的蒙脱石表面无明显变化,而与DHS-1反应后的蒙脱石表面形成了可溶性薄膜。DHS-1中的有机多元酸YJS-1与岩石反应后,消耗大量氢离子,剩余的带负电荷的基团和带正电的金属离子共存于溶液中,两者通过静电作用生成一层吸附薄膜。由于YJS-1分子量较大,溶液中的带电基团数目较多,有利于吸附膜的形成。这层薄膜吸附在岩石表面,进一步抑制酸岩反应速度,同时也避免岩石骨架被过度溶蚀。

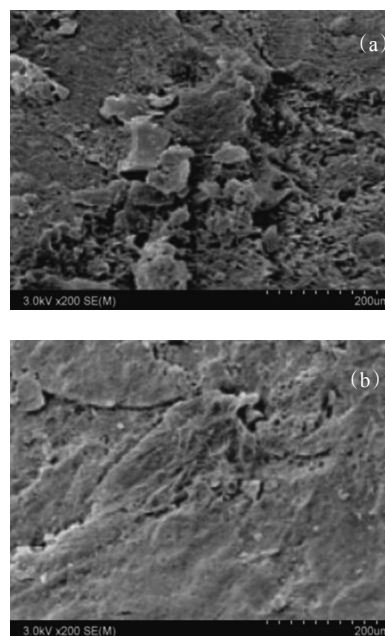


图5 与土酸(a)、DHS-1(b)反应后的蒙脱石表面微观结构

2.4 多功能环保酸体系性能

2.4.1 螯合能力

DHS-1对钙、镁、铁离子的螯合能力如图6所示。在pH=1时,DHS-1对铁离子、镁离子、钙离子

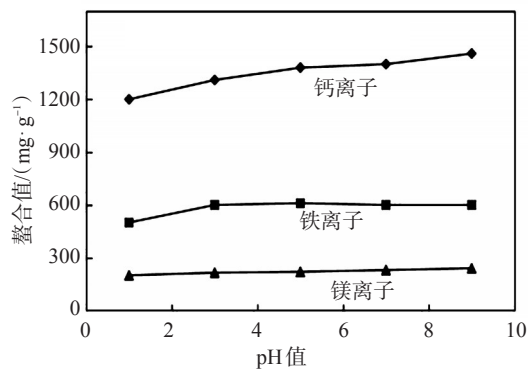


图6 多功能环保酸对不同金属离子的螯合能力

的螯合值分别为 500、200、1200 mg/g,随着 pH 值逐渐升高至 9,对 3 种离子的螯合能力无明显降低,说明 DHS-1 在整个酸化过程中能保持较高的螯合能力,抑制二次沉淀作用明显。

2.4.2 破胶性能

加入足量碳酸钙、原油及破胶剂均能使 DHS-1 完全破胶,破胶液透明无残渣,破胶液黏度分别为 3.5、3.6、3.4 mPa·s,破胶率分别为 99.2%、99.3%、99.2%,说明 DHS-1 不会对储层造成污染堵塞。

2.4.3 腐蚀性能

在不同温度下,N80 钢片在土酸与 DHS-1 中的静态腐蚀速率如表 2 所示。在不同温度下,与土酸相比,DHS-1 对钢片的腐蚀速率更低。对比土酸与 DHS-1 腐蚀后钢片的扫描电镜照片(见图 7)可见,土酸腐蚀的钢片出现大面积的坑蚀,而 DHS-1 腐蚀的钢片无明显腐蚀痕迹,表明 DHS-1 的缓蚀性能优于土酸。

表 2 多功能环保酸与土酸对钢片的腐蚀效果		
温度/℃	腐蚀速率/[g·(m ² ·h) ⁻¹]	
	土酸	多功能环保酸
90	1.8512	0.2227
120	2.4741	0.2885
150	3.5336	0.4563

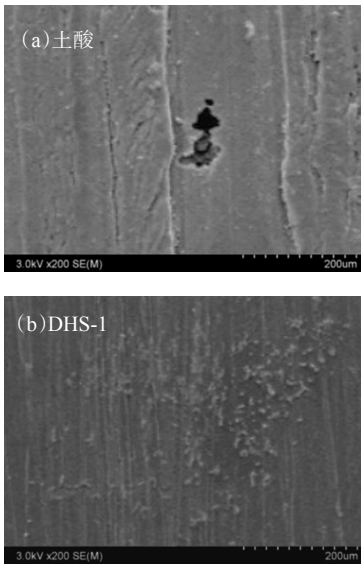


图 7 土酸与多功能环保酸腐蚀后的钢片形貌对比

2.4.4 生物降解性能

在 60℃下,DHS-1 在配制初期、密闭除氧条件

放置 10、20、40 d 的降解率分别为 0、35.0%、75.0%、99.5%,说明 DHS-1 是可生物降解的环保产品,有利于环境保护。

2.4.5 转向性能

DHS-1 在非均质岩心中的驱替流动曲线如图 8 所示。由于两个岩心渗透率差异大,初始注入地层水的流速相差大;注酸阶段两个岩心内酸液流速均变缓,高渗透率岩心中的流速降幅较大,说明 DHS-1 延缓了反应速度,发挥了暂堵的效果;反应一段时间后两个岩心内酸液流速趋于一致,说明酸液进行了有效转向;后期驱替地层水阶段,两个岩心渗透率恢复到初始状态,说明 DHS-1 在反应完全后未对岩心造成封堵。

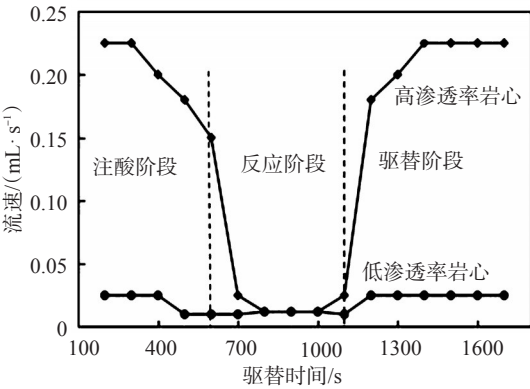


图 8 多功能环保酸在非均质岩心中的驱替流动曲线

2.5 现场应用

DHS-1 已在新疆塔里木盆地应用 40 余井次,有效率 100%。相比常规酸化,大幅度简化酸化流程,降低了作业成本,缩小了层间渗透率差异,增产增注效果明显,平均酸化有效期大于 200 d。

3 结论

配方为 10% HCl+2% HF+10%有机多元酸 YJS-1+6%转向剂 GX-2+0.5%高效缓蚀剂 GH-X 的多功能环保酸 DHS-1 具有强溶蚀、深穿透、抑制二次沉淀、低腐蚀、无残渣、有效转向及易生物降解的优良性能。现场应用结果表明,相比常规酸液,DHS-1 可实现深部解堵、均匀布酸及延长酸化有效期的目标,且大大简化了砂岩储层的酸化过程,提高酸液利用率,降低人力成本。针对稠油储层的堵塞,可以添加有机解堵剂,用于解除沥青和胶质等有机堵

塞物的污染。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] 崔波,王洪斌,冯浦涌,等. 绥中36-1油田注水井堵塞原因分析及对策[J]. 海洋石油, 2012, 32(2): 64-70.
- [3] HILL A D, LINDSAY D M, SILBERBERG I H, et al. Theoretical and experimental studies of sandstone acidizing [J]. Soc Pet Eng J, 1981, 21(1): 30-42.
- [4] GUNAWAN H, SUSANTO H, WIDYANTORO B, et al. Fracture assisted sandstone acidizing, alternative approach to increase production in tight sandstone reservoir [C]//SPE Oil and Gas India Conference and Exhibition. Mumbai, India, 2012.
- [5] 王玮,赵立强,刘平礼,等. 国外“单步法”基质酸化技术综述[J]. 国外油田工程, 2010, 26(7): 20-24.
- [6] CHIKE U, AWOLEKE O, LINUS N. Solvent/acid blend provides economic single step matrix acidizing success for fines and organic damage removal in sandstone reservoirs: A Niger-Delta case study [C]//SPE Annual Technical Conference and Exhibition. Houston, Texas, USA, 2004.
- [7] NASR-EL-DIN H A, SAMUEL M M, KELKAR S K. Investigation of a new single-stage sandstone acidizing fluid for high temperature formations [C]//Society of Petroleum Engineers European Formation Damage Conference. Scheveningen, The Netherlands, 2007.
- [8] 刘欣,赵立强,杨寨,等. 不动管柱酸化工艺在渤海油田的应用[J]. 石油钻采工艺, 2004, 26(5): 47-49.
- [9] 王宝峰,赵忠扬,薛芳渝. 砂岩基质酸化中HF与铝硅酸盐的二次、三次反应研究[J]. 西南石油学院学报, 2002, 24(5): 61-64.
- [10] 沈淑英,魏艳,赵梅,等. 整合铁离子能力测定方法比较[J]. 印染助剂, 2009, 26(7): 50-52.
- [11] MA L, JOHNS R T, ZHU D, et al. Fast method for real-time interpretation of variable-rate wells with changing skin: application to matrix acidizing [C]//SPE Society of Petroleum Engineers International Oil and Gas Conference and Exhibition. Beijing, China, 2000.
- [12] ROZO R E, PAEZ J, MENDOZA ROJAS A, et al. An alternative solution to sandstone acidizing using a nonacid based fluid system with fines-migration control [C]//SPE Annual Technical Conference and Exhibition. Anaheim, California, USA, 2007.
- [13] 傅德黔,汪志国,孙宗光. 燃烧氧化-非分散红外吸收法测定废水中TOC [J]. 中国环境监测, 2003, 19(3): 25-26.

Preparation and Performance Evaluation of Multifunctional and Environmental Acid

XU Taiping, LI Shuan, ZHOU Jingwei, ZHANG Shurong

(Sichuan Gepetto Energy Technology Company, Ltd, Chengdu, Sichuan 610015, P R of China)

Abstract: In order to achieve the goal of high efficiency, fast and uniform acidification, deep plugging removal and prolong the period of acidizing validity, organic polyacid YJS-1, steering agent GX-2 and high efficiency corrosion inhibitor GH-X were prepared. Then multifunctional and environmental acid DHS-1 was prepared by mixing YJS-1, GX-2, GH-X, hydrochloric acid, hydrofluoric acid and water. The blockage removal performance, chelating performance, glue breaking property, corrosiveness, steering property of DHS-1 were investigated. Finally DHS-1 was applied on site in Tarim Basin, Xinjiang. The experiment results showed that DHS-1, whose formula was 10% HCl, 2% HF, 10% YJS-1, 6% GX-2, 0.5% GH-X, could effectively dissolve the blockage without excessive dissolution and avoid destroying the rock skeleton, and had a good slow performance during reacting with clay mineral. It had excellent performances of strong dissolution, deep penetration, inhibition of secondary precipitation, low corrosion, no residue, effective steering and easy biodegradation. The field application results showed that compared with conventional acidification, the acidification process was simplified, the cost was reduced, the effect of increasing production and injection was obvious, and the average period of acidification was more than 200 days.

Keywords: environmental acid; deep plugging; sandstone reservoir