

文章编号:1000-4092(2023)02-217-06

中性螯合体系对无机堵塞物的溶蚀机理及性能评价*

屈 鸣^{1,2},侯吉瑞¹,吴伟鹏¹,王远征³,肖立晓¹,赵宝顺⁴,王 恒⁵

(1. 中国石油大学(北京)非常规油气科学技术研究院,北京 102249;2. 东北石油大学三亚海洋油气研究院,海南 三亚 572024;3. 中国石油冀东油田公司,河北 唐山 063000;4. 北京华油油气技术开发有限公司,北京 100032;5. 北京德美高科科技有限公司,北京 100102)

摘要:碳酸盐岩油藏常规酸化技术在生产过程中易出现水锁、腐蚀管柱、井筒结垢等现象,导致储层受损,储层产能降低。针对这一问题,以乙二胺四乙酸(EDTA)和聚丙烯酸(PAA)为主要成分,加入少量 Na_2SO_3 ,经去离子水融合过滤,120 °C脱水研磨粉碎,500 °C焙烧活化制得中性螯合体系,并对中性螯合体系的溶蚀性能进行评价。结果表明,该体系对 Ca^{2+} 无机堵塞物具有良好的溶蚀性,常温下24 h内的溶蚀率可达95%;对N80级钢材具有较好的缓蚀性,在90 °C下静置12 h的腐蚀速率最大值为4.45 g/(m²·h);对天然碳酸盐岩心的平均溶蚀率大于70%。基于抑制金属离子二次沉淀、改善渗透率,中性螯合体系对油管管的腐蚀伤害较低,可清除地层内无机盐垢,无需返排,不会对地层产生二次伤害,适用于清除含碳酸盐垢的油井。

关键词:酸化解堵;碳酸盐岩油藏;无机物;螯合剂;溶蚀率

文献标识码:A DOI:10.19346/j.cnki.1000-4092.2023.02.005

中图分类号:TE358⁺.5

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



0 前言

随着油田勘探开发工业的持续高速发展,注水注气、酸化压裂、ASP驱油以及新兴的纳米驱油已成为主流工艺技术^[1-5]。以碳酸盐岩油藏为例,由于物性特殊,钙镁离子含量较高,易出现水锁、腐蚀管柱、井筒结垢等现象,导致储层受损,储层产能降低。在长期的生产过程中,逐渐形成不可逆的以钙镁离子为主的无机垢产物,导致储层堵塞。长此以往则注采矛盾愈发严重,无论注入水、聚合物还是其他化学药剂,注入量逐步下降,而注入压力持续上涨,不仅原油产量日益下滑,对油藏储层也将造

成不可逆的伤害。因此,有效疏通堵塞的油藏已越来越受到当前石油工作者们的重视^[6-9]。

孙建波^[10]将油田解堵主要归纳为物理解堵除垢和化学解堵除垢两大类。其中,物理解堵技术分别为电磁波法、机械法和超声波法,通过使用超频信号震荡、高压水射流、磁力线场射流等^[11-14],虽能在一段时间内达到解堵除垢效果,但却具有一定的局限性,且单次投入费用高昂,部分油藏解堵效率较低,因此应用程度有限^[15-16]。化学解堵技术包括酸化解堵和非酸化解堵^[17]。酸化解堵通过酸液与岩石孔隙中的堵塞物发生化学反应,将堵塞物转换成可流动物质排出地层,从而改善储层物性。由于

* 收稿日期:2022-05-21;修回日期:2022-08-09。

基金项目:国家自然科学基金“低渗/特低渗油藏片状纳米材料-微米自适应桥接颗粒协同控窜-调流-驱油理论研究”(项目编号52174046),中国石油大学(北京)科学基金“2D纳米片高效开发低渗油藏新方法及相关理论研究”(项目编号2462020XKBH013),中国石油天然气集团有限公司创新基金“特低渗油藏智能片状纳米材料调驱作用机理研究”(项目编号2021DQ02-0202)。

作者简介:屈鸣(1988—),男,中国石油大学(北京)油气田开发工程专业博士(2020),中国石油大学(北京)非常规油气科学技术研究院博士后(2020—),从事泡沫驱、2D纳米片(黑卡)等研究,E-mail:1074329732@qq.com。侯吉瑞(1965—),男,教授,博士生导师,本文通讯联系人,通讯地址:102249北京市昌平区中国石油大学(北京)非常规油气科学技术研究院,E-mail:houljirui@126.com。

该技术在矿场应用过程中投入成本低,施工周期短,因此主要开展对酸化解堵技术的研究^[18-19]。袁青等^[20]研发出聚氧乙烯醚(OP)类表面活性剂复配乳化剂和咪唑啉合成的应用温度达130℃的抗高温乳化酸,可满足高温深井;沈产量等^[21]研究了以有机羧酸、有机磺酸、螯合剂、缓蚀剂合成的具有缓速作用的C₁~C₄低碳混合有机酸解堵剂;李文轩等^[22]鉴于常规酸化技术在矿场应用的效果较差,研发出以盐酸和小苏打为原料,再加入十二烷基磺酸钠(SDS)/十二烷基酚聚氧乙烯醚(OP-10)复配起泡剂和稳泡剂的油水选择性较好的自生泡沫酸;赵立强等^[23]研发了具有较好缓速性、缓蚀性和抑垢性的螯合酸复合解堵体系等。由于酸液向地层中带入了大量外来液体,打破了油层原有平衡,返排多余液体,因而大部分酸化解堵体系存在对储层造成再次伤害的潜在危险^[24-26]。

鉴于此,以乙二胺四乙酸(EDTA)、聚丙烯酸(PAA)、Na₂SO₃为原料高温催化合成一种中性螯合体系,pH值介于6~7,能螯合多价金属离子,既能最高程度解除无机物堵塞、防止过多沉淀,同时施工过程中不需返排,不会对地层产生二次伤害。本文评价了中性螯合体系对CaCO₃的静态溶蚀性能和对天然碳酸盐岩心的动态溶蚀性能。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na)、乙二胺四乙酸四钠(EDTA-4Na),99%,工业级,吴江华旭化工科技有限公司;聚丙烯酸(PAA,相对分子质量约2000)、溴化钾(99%)、CaCO₃粉末(99%),分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;Na₂SO₃,98%,分析纯,阿拉丁试剂(上海)有限公司;去离子水,自制;清水,自来水;四川盆地天然碳酸盐岩心,岩心参数见表1;亚甲基蓝或蓝黑墨水等。

表1 天然碳酸盐岩心参数

岩心编号	长度/cm	孔隙度/%	水测渗透率/ (10 ⁻³ μm ²)
1	9.27	17.6	19.46
2	11.35	19.4	28.79
3	10.18	18.1	20.04

FA2204精密电子天平,上海良平仪器仪表有限公司;RW20悬臂搅拌器,德国艾卡(IKA)仪器设备有限公司;Guardian 3000加热磁力搅拌器,美国奥豪斯仪器有限公司;一体式超声震荡清洗仪,广东蓝鲸智能超声波洗净设备有限公司;SX2-4-10LT马弗炉,力辰科技有限公司;DZF-6032台式真空干燥箱,上海一恒科学仪器有限公司;80V红外光谱分析仪,德国布鲁克科技有限公司;TM3030扫描电子显微镜(SEM),天美(中国)科学仪器有限公司;岩心夹持器。

1.2 实验方法

(1)中性螯合体系的制备

取螯合剂EDTA、缓蚀剂PAA、稳定剂Na₂SO₃,按50 g EDTA-2Na/4Na、50 g PAA、1 g稳定剂依次添加至100 mL去离子水中溶解,使用转速为200~250 r/min的磁力搅拌器将上述药剂在室温下持续搅拌40~48 h。将混合溶液过滤,除去多余的杂质后置于恒温干燥箱,120℃下干燥24 h后得到滤饼。将滤饼粉碎研磨,置于500℃(温度缓慢上升)马弗炉焙烧活化3~5 h,随即将焙烧活化后的粉末状样品取出至室温环境中自然冷却,得到的外观呈白色粉末状药剂即为中性螯合体系。

(2)中性螯合体系的微观表征

使用溴化钾压片法制样,将中性螯合体系粉末与溴化钾按1:50的质量比在研钵内混合研磨,随后用压片机压成10~20 μm的透明薄膜,用红外光谱分析仪对中性螯合体系样品进行表征。

(3)中性螯合体系最佳使用浓度静态溶蚀评价

将中性螯合体系按不同的质量分数5%~20%倒入清水中,使用超声震荡清洗仪分散粉末于水相中15~20 min,使其充分溶解,得到不同浓度的中性螯合体系溶液,pH值为6.5~7.5。按1:50的质量比向不同浓度溶液体系中加入等质量的CaCO₃粉末,常温下静置48 h,观察并计算溶蚀率,从而优选出中性螯合体系的最佳浓度。随后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》,将N80级钢材按照质量比1:20加入最佳浓度的中性螯合体系溶液中,放入90℃恒温箱内静置12 h,计算钢材溶蚀率的变化。

(4)中性螯合体系天然碳酸盐岩心溶蚀性能评价

取配好的中性螯合体系溶解于去离子水中,采

用亚甲基蓝进行染色,便于岩心溶蚀实验效果观察。岩心称重;抽真空,饱和自来水;从入口方向以0.1 mL/min的恒定注入速度注水至出口端出水率达到98%以上,记录岩心两侧的注入压差;从入口方向以0.1 mL/min的恒定注入速度注入1 PV预先配好的螯合体系溶液,记录岩心两侧的注入压差;在90 ℃恒温箱内老化3~5 d,使螯合体系溶液充分饱和和吸附于岩心孔喉;再次从入口方向以0.1 mL/min的恒定注入速度开展1 PV二次水驱,记录岩心两侧的注入压差;分别在3块天然岩心中重复上述步骤,实验装置见图1。

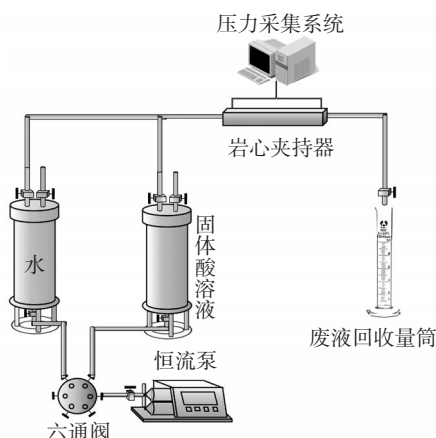


图1 动态溶蚀实验装置示意图

(5) 中性螯合体系岩心溶蚀前后微观表征

将3块天然岩心在酸化前切出厚度为0.5 cm的岩心切片,在岩心相继开展动态溶蚀实验后同样切出厚度为0.5 cm的岩心切片,使用SEM观察不同岩心切片表面,并对比分析酸化前后的岩心;用红外光谱分析仪对岩心进行表征。

2 结果与讨论

2.1 中性螯合体系溶蚀原理

中性螯合体系主要由EDTA-2Na、EDTA-4Na和PAA制备,少量添加 Na_2SO_3 稳定中性螯合体系主体结构。由于EDTA为有机物,在水中的溶解度低,因此常以EDTA-2Na或EDTA-4Na形式储存,具有良好的配伍能力。由于EDTA在水溶液中具有离解平衡性,羧基上的 H^+ 转移到氨基N上,形成极性离子,是一种能与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等二价金属离子结合的螯合剂^[27]。PAA为水溶性聚合物,化学式为 $(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2)_n$,是一种以过硫酸盐聚合丙烯酸的润酸性液体,能与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子形成稳定的化合物,对水中的

CaCO_3 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 有较好的分解作用,同时对钢材具有一定的缓蚀效果^[28]。

中性螯合体系能发生络合反应,通过化学渗透和增溶转化等方法,将负电基团结合金属离子促进络合过程。反应过程中螯合剂上的阴离子基团与金属离子结合,形成链状或环状的络合物,促进盐垢溶解平衡向右移动,从内部结构松散盐垢,形成固态的悬浮颗粒或者结晶成大块固体,溶解金属离子沉淀物。与此同时,中性螯合体系与金属离子形成配位键,可形成复杂的环状多价金属离子螯合物,有效解除 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等金属离子无机垢的伤害,加速无机垢溶蚀,保持液相流动性,抑制金属离子二次沉淀。

2.2 中性螯合体系结构表征

中性螯合体系的红外光谱图(图2)中,在透光度较好的 3184 cm^{-1} 处呈现较宽的固体酸缔合羟基—OH基团吸收峰; 2413 cm^{-1} 处呈现— CH_3 、— CH_2 振动峰; 1572 cm^{-1} 处则为—COOH吸收峰,其结构特征常见于二乙烯三胺五乙酸(DTPA)和EDTA。在制备中性螯合体系中使用的螯合剂为EDTA,即该体系中的主要成分为EDTA,属于氨羧类螯合剂,对 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等金属离子有很好的螯合能力,能与金属离子发生反应,形成配位键。

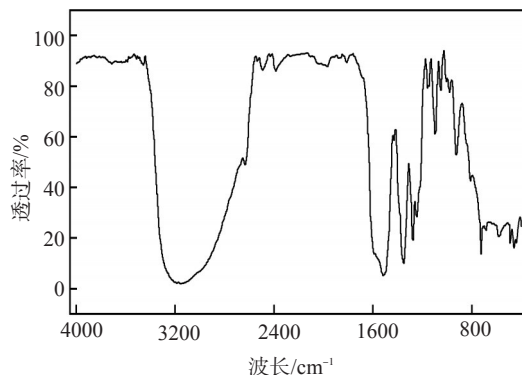


图2 中性螯合体系的红外光谱图

2.3 中性螯合体系最佳使用浓度静态溶蚀评价

由图3可知,当中性螯合体系溶液加量为5%时,常温下的 CaCO_3 溶蚀率在12 h后约40%、24 h后约58%、48 h后可达69%;使用10%的中性螯合体系溶液时,24 h后常温下的 CaCO_3 溶蚀率即可达到95%,对 CaCO_3 有很好的络合溶解作用;调节中性螯合体系溶液加量为15%和20%时,常温下24 h内的 CaCO_3 溶蚀率均可达到95%以上。因此,中性螯合体系的最佳使用加量为10%。

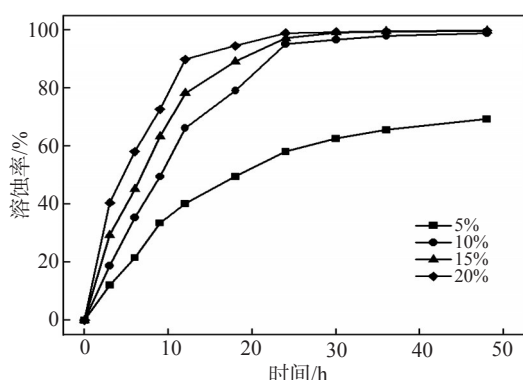


图3 中性螯合体系加量对 CaCO_3 溶蚀率的影响

将N80级钢片按质量比1:20加入10%中性螯合溶液中,放入90℃恒温箱内静置12h,钢片的腐蚀速率随时间的变化如图4所示。在90℃下静置12h后,N80级钢片在中性螯合体系中的腐蚀速率最高值仅为 $4.45 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。实验结果表明,中性螯合体系对N80级钢材无腐蚀伤害,符合一级缓蚀要求标准 $[\leq 5 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})]$,不会对油套管造成腐蚀伤害。

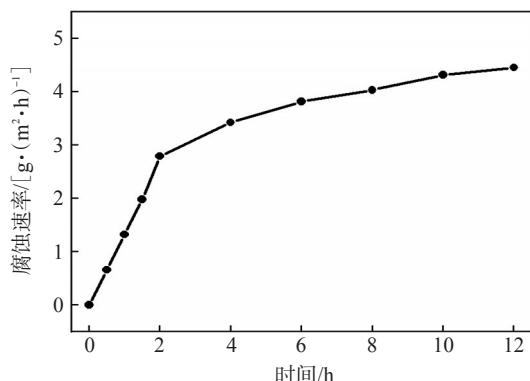


图4 N80级钢片在中性螯合体系中的溶蚀性

2.4 中性螯合体系对碳酸盐岩心的溶蚀性能评价

为了考察中性螯合体系的动态溶蚀性能,使用平均渗透率约为 $20 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ 的天然碳酸盐岩心重复开展3组岩心驱替平行实验,通过天然岩心经中性螯合体系作用前后的岩心渗透率变化,得到中性螯合体系对天然岩心的平均溶蚀率,实验结果见表2。

表2 中性螯合体系对天然岩心的溶蚀效果

岩心编号	渗透率/ ($10^{-3} \mu\text{m}^2$)	溶蚀后渗透率/ ($10^{-3} \mu\text{m}^2$)	溶蚀率/%
1	19.46	77.92	75.03
2	28.79	108.53	73.47
3	20.04	70.19	71.45

实验结果表明,1—3号天然岩心在以 $0.1 \text{ mL}/\text{min}$ 进行1 PV水驱的过程中,注水不会影响无机垢成分的变化。含无机垢的碳酸盐岩天然低渗透岩心,在水驱过程中随着注入量的不断增大,压力升高,入口压力呈明显上浮,最高分别可达到11.02、7.98、10.23 kPa;随后在20℃室温环境按 $0.1 \text{ mL}/\text{min}$ 注入1 PV配好的溶液,直至出口端流出中性螯合体系,老化2~3 d。待中性螯合体系溶液在岩心内充分饱和并吸附滞留于岩心孔喉内,进行后续水驱过程。同样以 $0.1 \text{ mL}/\text{min}$ 流量后续水驱到1 PV左右时,压力趋于平稳。1—3号岩心驱替实验装置入口端压力分别保持在2.48、2.03、2.51 kPa。在3组平行实验过程中,相同流量注水在注入中性螯合体系前后压力下降,表明岩心渗透率增大。中性螯合体系对该批次天然岩心的平均溶蚀率可达到70%,具有良好的溶蚀、除垢效果。

2.5 中性螯合体系岩心溶蚀前后的微观表征

取未开展动态溶蚀实验的相同参数天然碳酸盐岩心和动态溶蚀实验已使用岩心分别切片,用SEM观察两块岩心切片,分析溶蚀前后的岩心孔隙结构及物性变化(以1号岩心为例)。由图5可见,溶蚀前的天然岩心表面较粗糙,有诸多边缘清晰的微小颗粒如重晶石、天青石等固体颗粒滞留于岩心表面,堵塞孔喉及渗流通道,岩心渗透率因完整颗粒的存在而呈较低值。经中性螯合体系作用后的天然岩心则由于大面积吸附于表层的重晶石和固体颗粒等被溶蚀,变成边缘不清的微小固体颗粒,使岩心渗透率提高。中性螯合体系主要以溶蚀堵塞物实现解堵。虽然碳酸盐岩性结构较为脆弱,体系在岩石孔隙中渗透时会与岩石矿物和堵塞物同时接触,产生 Ca^{2+} ;然而,当体系与岩石接触面的

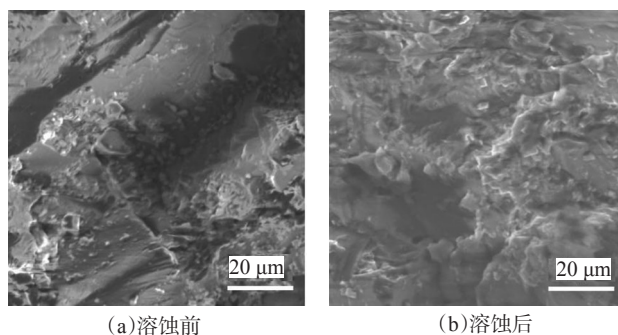


图5 1号天然岩心经中性螯合体系溶蚀前后的扫描电镜照片

Ca^{2+} 浓度与 CO_3^{2-} 浓度的乘积大于溶度积常数(K_{sp})时,会形成保护岩石的沉淀膜结构,因此不会破坏岩石矿物的结构^[29]。综上所述,中性螯合剂以螯合体系置换金属离子沉淀,展现出良好的无机盐垢溶蚀性和井筒缓蚀能力,具有一定的矿场应用潜力。

3 结论

中性螯合体系由乙二胺四乙酸二钠/四钠、聚丙烯酸和少量助剂为原料,经高温、干燥、粉碎、焙烧、活化生成,以离子交换形式与地层内的无机垢堵塞物进行置换反应。当体系加量为10%时,即可实现最佳效果。

中性螯合体系作为螯合类溶蚀剂,将难溶化合物的金属阳离子进行螯合生成复合离子,形成水溶性络合物,实现无机盐溶解平衡,避免二次沉淀的产生。常温下, CaCO_3 粉末在中性螯合体系中静置24 h,即可达到95%的溶蚀率;在90℃高温环境下对N80级钢材的腐蚀速率仅为 $4.45 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,在天然碳酸盐岩心中的平均动态溶蚀率可达到70%。该体系在对油套管造成较低腐蚀伤害的同时,还能较好地除去地层内无机盐垢等堵塞物。

中性螯合体系具有良好的渗透性和增溶性,能深入地层深部溶蚀无机垢,反应过程中无残留物生成,不产生残渣及二次沉淀物,即不会造成地层酸化二次损害,保护地层骨架,对碳酸盐垢为主的油井结垢清除有促进和增效作用。

参考文献:

- [1] 肖立晓,侯吉瑞,李婕,等.有机解堵剂和非酸解堵体系性能评价与现场应用[J].油田化学,2020,37(4):658-664.
- [2] 穆金峰,吕有喜,魏三林,等.超深稠油井解堵技术研究与应用[J].油田化学,2010,27(2):149-152.
- [3] KAMAL M S, HUSSEIN I, MAHMOUD M, et al. Oilfield scale formation and chemical removal: A review [J]. J Pet Sci Eng, 2018, 171: 127-139.
- [4] QU M, LIANG T, HOU J R, et al. Laboratory study and field application of amphiphilic molybdenum disulfide nanosheets for enhanced oil recovery [J]. J Pet Sci Eng, 2022, 208: 109695.
- [5] QU M, LIANG T, XIAO L X, et al. Mechanism study of spontaneous imbibition with lower-phase nano-emulsion in tight reservoirs [J]. J Pet Sci Eng, 2022, 211: 110220.
- [6] 王大威,梁守成,张世仑,等.渤海J油田生物酶-化学复配解堵技术[J].油田化学,2021,38(4):653-658.
- [7] 赵林,高申领,陈渊,等.砂岩油藏聚合物堵塞机理及解堵方法研究[J].特种油气藏,2022,29(3):156-161.
- [8] 管公帅,刘向斌,黄海龙,等.致密储层解堵增能剂体系性能评价与应用:以大庆外围油田致密油a区块为例[J].石油地质与工程,2022,36(2):88-91.
- [9] 李文涛,石先亚,李翔,等.降黏解堵型清洗体系在渤海油田的研究与应用[J].广州化工,2022,50(6):153-156.
- [10] 孙建波.姬源油田结垢对储层损害影响及解堵实验研究[D].成都:西南石油大学,2015:4-5.
- [11] 易志刚,李勇,哈杰提,等.超声波洗井在地浸采铀生产过程中的解堵应用研究[J].世界核地质科学,2022,39(1):139-147.
- [12] 张云飞,江安,苏延辉,等.高效环保水基型稠油有机垢分散解堵体系研究及现场应用[J].当代化工,2021,50(12):2948-2951.
- [13] 王辉.变扫频电子除垢技术的研究与应用[J].科技传播,2011(18):91.
- [14] 孙赫,陈颖,钱慧娟.油田除垢技术研究进展[J].化学试剂,2012,34(11):991-994.
- [15] 毛平平.油田污水电磁防垢除垢技术研究[D].青岛:中国石油大学(华东),2007.
- [16] HAMDY E, FAHMY M, FARAMAWY A. Innovation and successful application for calcium sulfate scale removal in gemsa oil field: A field study [C]//SPE International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control. Louisiana, USA, 2012.
- [17] 宗雷钧.吴起低渗透油田油层解堵技术研究[D].西安:西安石油大学,2013:4-6.
- [18] 王利民,叶远辉,董新军.低渗砂岩油藏酸化解堵技术研究[J].当代化工研究,2017(6):146-147.
- [19] 杨宝泉,邓贤文,李胜利,等.哈萨克斯坦HD油田自转向酸化解堵技术研究[J].采油工程,2021(4):7-14.
- [20] 袁青,李文杰,毕研霞,等.新型耐温乳化酸的室内研制[J].石油化工应用,2015,34(1):111-114.
- [21] 沈产量,张景皓,薛小宝,等. C_{10} ~ C_{16} 混合有机酸解堵剂在稠油开采中的应用[J].当代化工,2021,50(4):799-802.
- [22] 李文轩,秦延才,毛源,等.一种新型地下自生泡沫酸化技术的研究与应用[J].钻采工艺,2016,39(4):35-37.
- [23] 赵立强,陈祥,山金城,等.注水井螯合酸复合解堵体系研究与应用[J].西南石油大学学报(自然科学版),2020,42(3):123-131.
- [24] HAMIDI H, SHARIFI HADDAD A, WISDOM OTUMUDIA E, et al. Recent applications of ultrasonic waves in improved oil recovery: A review of techniques and results [J]. Ultrasonics, 2021, 110: 106288.
- [25] LIU Y Q, LU H, LI Y D, et al. A review of treatment technologies for produced water in offshore oil and gas fields [J]. Sci Total Environ, 2021, 775: 145485.
- [26] 张超.定边采油厂不返排酸化解堵配方对储层的伤害性研究

- 与评价[D]. 西安: 西安石油大学, 2016: 1-5.
- [27] 张胜帮, 张学俊, 林祥钦. 乙二醇四乙酸二钠/碳糊修饰电极测定银离子[J]. 分析化学, 2002(6): 745-747.
- [28] 何静, 吴玉英, 刘六军, 等. 低分子量聚丙烯酸钠的合成及分散性能研究[J]. 北京林业大学学报, 2002(Z1): 220-223.
- [29] 孙淑娟, 张群正, 刘金磊, 等. 碳酸盐储层酸化解堵配方优化及解堵机理[J]. 油田化学, 2017, 34(4): 585-589.

Corrosion Mechanism and Performance Evaluation of Inorganic Blockage by Neutral Chelating System

QU Ming^{1,2}, HOU Jirui¹, WU Weipeng¹, WANG Yuanzheng³, XIAO Lixiao¹, ZHAO Baoshun⁴, WANG Heng⁵

(1. Unconventional Oil and Gas Science and Technology Research Institute, China University of Petroleum, Beijing 102249, P R of China; 2. Sanya Offshore Oil and Gas Research Institute, Northeast Petroleum University, Sanya, Hainan 572024, P R of China; 3. Jidong Oilfield Company, CNPC, Tangshan, Hebei 063000, P R of China; 4. SPT Energy Group Inc, Beijing 100032, P R of China; 5. Beijing DM Oilfield High-Tech Company, Ltd, Beijing 100102, P R of China)

Abstract: Conventional acidizing techniques for carbonate reservoirs are prone to water lock, corrosion of tubular columns and wellbore scaling during production, resulting in reservoir damage and reduction of reservoir capacity. Aiming at this problem, the neutral chelating system was made by adding a small amount of Na_2SO_3 with ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) and polyacrylic acid (PAA) as the main components, fused and filtered by deionized water, ground and crushed by dehydration at 120 °C, and activated by roasting at 500 °C. The dissolution and corrosion performance of the neutral chelating system was evaluated. The results showed that the system had good corrosion resistance to Ca^{2+} inorganic clogs, with the corrosion rate reaching 95% within 24 h at room temperature. It had good corrosion inhibition to N80 grade steel, with the maximum corrosion rate of 4.45 g/($\text{m}^2 \cdot \text{h}$) at 90 °C after 12 h standing. The average corrosion rate of natural carbonate cores was more than 70%. Based on the inhibition of secondary precipitation of metal ions and improvement of permeability, the neutral chelating system had low corrosion damage to oil casing and could remove inorganic salt scale in the formation without rejection, which would not cause secondary damage to the formation and was suitable for scaling removal of oil wells with mainly carbonate scale.

Keywords: acid plugging removal; carbonate reservoir; inorganic blockage; chelating agent; dissolution rate

(上接第 204 页。continued from p. 204)

Highly Efficient Degradation Gel System for Drilling and Plugging of Ultra-deepwater Fractured Reservoir

LIU Shujie¹, XU Yilong¹, SONG Lifang², MENG Renzhou^{2,3}, WANG Chengwen²

(1. Hainan Company of CNOOC (China) Company, Ltd, Haikou, Hainan 570311, P R of China; 2. College of Petroleum Engineering, China University of Petroleum (East China), Qingdao, Shandong 266580, P R of China; 3. CNPC Engineering Technology R & D Company, Ltd, Beijing 102206, P R of China)

Abstract: The fracture of granite reservoir in Yongle ultra-deep water block of South China Sea is developed, the leakage of drilling fluid is serious, and then the plugging and reservoir protection of fractured reservoir cannot be balanced. Aiming at these difficult problems, a high-efficiency degradation gel plugging system was constructed. The dynamic covalent borate ester bonding cross-linking agent was made from methylboronic acid, methylphosphonic acid and sodium hydroxide, which was cross-linked with polyvinyl alcohol and xanthan gum in a controlled time by dynamic covalent bonding to form a gel plugging system with high strength. The gel formation time, plugging performance, rheology, pollution resistance, degradability and reservoir protection of gel plugging system were studied. Finally, the gel plugging system was applied to the plugging of fractured formation in the field. The results showed that the dynamic covalent borate ester bond cross-linker was prone to bond breakage in low pH environment under the action of peroxide gel-breaker, indicating good degradation performance. The highly efficient degradation gel plugging system had adjustable gel formation time and strong plugging ability. For a simulated core with a fracture width of 3.5 mm, the bearing pressure at 110 °C was up to 5.8 MPa. The gel had good flowability and thixotropy before curing. The gel plugging system had a short breakage time of 6.1 h in 6% potassium persulfate solution with pH of 4. The residual viscosity was low after gel breakage, which helped to protect the reservoir during the process of leak prevention and plugging in fractured reservoir drilling, and then achieved the goal of both leak prevention and plugging and reservoir protection in the drilling process of ultra-deep water fractured oil and gas reservoir.

Keywords: polymer; gel; plugging agent; ultra-deep water fracture; dynamic covalent cross-linking; reservoir protection