

Performance Evaluation of New Acid Solution and Additive Added by Pressure-Relief Injection in Dingbian Oil Recovery Plant

Dong Liu, Yang You

Research Institute of Shaanxi Yanchang Petroleum (Group) Company Limited, Xi'an Shaanxi
Email: 582224235@qq.com

Received: Jul. 6th, 2020; accepted: Jul. 21st, 2020; published: Jul. 28th, 2020

Abstract

In the area of a water injection project in Dingbian oil extraction plant, the main mining layer is acidified conventional soil acid acidizing reaction with fast speed, short operating distance, second time, third time damage, excessive erosion, and serious corrosion. A new acid solution containing hydrochloric acid, hydrofluoric acid, organic acid, fluoroboric acid and a variety of additives with low corrosion, low damage, low reaction speed and good compatibility has been developed, and the performance of new acids and additives has been evaluated. The results showed that the new acid was more effective than conventional soil acid, and was suitable for deep acidification. When the same amount was added, the corrosion inhibition effect of H03 corrosion inhibitor was better than that of H01 and H02 corrosion inhibitor. Under the same corrosion inhibition effect, the use of H03 corrosion inhibitor was the least; When the chelating agent is added to 1500 ppm, the iron stabilization capacity reaches a maximum; the surfactant HW-3 uses 500 - 2000 ppm. The surface tension between the new acid and crude oil is maintained at about 18 mN/m. In order to maintain a certain safety margin, 1000 ppm of HW-3 surfactant is added to the new acid solution of 3%.

Keywords

Buck Increase, Deep Acidification, Corrosive Agents, Iron Ion Stabilizer, Surfactant

定边采油厂降压增注新型酸液及添加剂性能评价

刘 栋, 由 洋

摘要

针对定边采油厂某注水项目区域内主采层位为三叠系长8层酸化常规土酸酸化反应速度很快、作业距离短、二次、三次伤害严重、过度溶蚀、腐蚀严重等问题, 开发了一种包含盐酸、氢氟酸、有机酸、氟硼酸以及多种添加剂, 具有低腐蚀、低伤害、低反应速度、配伍性良好性能的新型酸液, 并对新型酸液及添加剂性能进行了评价, 结果显示: 相比常规土酸, 新型酸液缓速效果明显, 适合深度酸化; 同等添加量时, H03型缓蚀剂的缓蚀效果明显优于与H01、H02型缓蚀剂, 且相同缓蚀效果条件下, H03型缓蚀剂的用量最少; 螯合剂添加量1500 ppm时, 稳铁能力达到最大值; 表面活性剂HW-3用量500~2000 ppm, 新型酸液与原油表面张力维持在18 mN/m左右, 为维持一定的安全余量, 3%新型酸液中添加1000 ppm的HW-3型表面活性剂。

关键词

降压增注, 深度酸化, 缓蚀剂, 铁离子稳定剂, 表面活性剂

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 工区概况

定边采油厂某注水项目区域内主采层位为三叠系长8层, 油藏埋深2500~2800 m, 主要为特低孔超低渗岩性油藏。该区块目前开发中存在问题, 主要有以下几点: 初期产量高, 递减快, 油井产量低; 地层物性差, 低孔低渗, 注水压力高, 注入难度大; 地层致密, 注入压力高, 达不到配注要求, 没有建立有效水驱关系, 注水开发效果差; 常规土酸酸化解堵、小规模压力措施效果不大, 注入压力仍居高不下, 存在主要问题包括[1] [2] [3] [4] [5]: ①常规土酸酸液与砂岩油藏中粘土的初始反应速度很快, 导致酸液作用距离过短, 地层中深部的堵塞得不到解除, 对地层的改造不彻底。②常规土酸酸液与砂岩油藏中各种成分反应副产物氟硅化物和氟铝化物发生二、三次反应, 形成一系列不溶性氟硅酸盐沉淀物, 影响常规土酸酸化效果。③常规土酸液中都是以强酸为主, 对与结构较疏松的砂岩油藏易过度溶蚀, 造成近井地带井壁坍塌。④常规土酸酸化体系还易对施工设备、井下管柱、井筒等造成腐蚀。

因此针对该区域下组合深部油藏高压注水急需展开系统分析, 优选合适酸液, 达到降压增注目的, 提高注水效果。针对定边采油厂某注水项目区酸化需要, 研发了一种低腐蚀、低伤害、低反应速度、配伍性良好的新型酸液体系, 并对酸液体系性能进行了评价。

2. 酸液选择依据

酸化主要是消除近井地带的污染, 所选择的酸液要求在有效消除储层原伤害的同时, 不会对储层造成二次伤害。

2.1. 砂岩类型分析

为探究定边采油厂某注水项目区域内层系岩石特点, 开展了 2 组岩心薄片分析, 着重了解碎屑岩的物质成分和结构, 鉴定岩石中矿物成分, 估计各矿物的百分含量, 为选择合适的酸液提供理论依据。薄片分析正交偏光显微示图如图 1、图 2 所示。

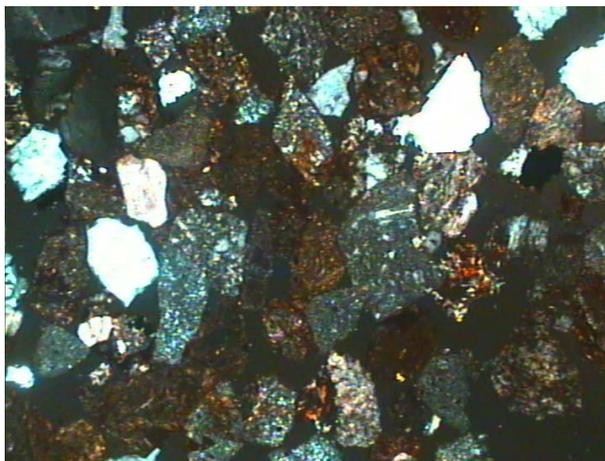


Figure 1. Orthogonal polarized micrograph of sample 1 core slice
图 1. 试样 1 岩心薄片正交偏光显微示图

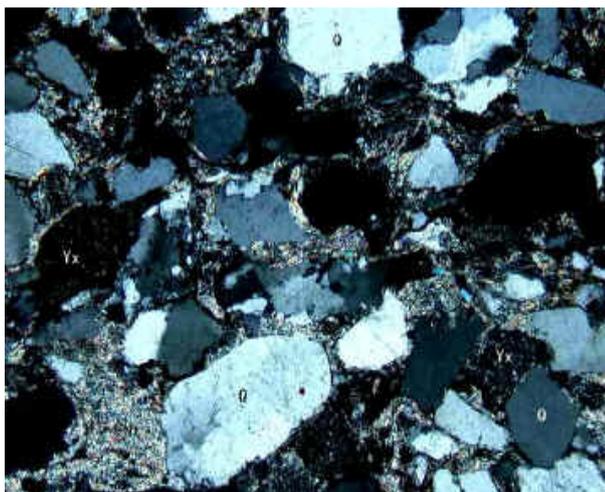


Figure 2. Orthogonal polarized micrograph of sample 2 core slice
图 2. 试样 2 岩心薄片正交偏光显微示图

从图 1、图 2 可以看出, 岩石为砂状碎屑结构, 颗粒支撑, 孔隙式胶结, 碎屑成分主要为石英砂岩, 部分长石砂岩, 少量岩屑。填隙物主要为粘土矿物。

2.2. 伤害类型

储层的伤害主要包括: 钻井液固相颗粒和滤液浸入、粘土膨胀和微粒运移、地层结垢(CaCO_3 、 CaSO_4 、 BaSO_4 等)、有机沉积物、乳化堵塞、润湿性改变、细菌、水锁等[6] [7] [8] [9], 对于不同伤害类型的储层, 要选择相应的酸液体系。

将盐酸、氢氟酸、少量氟硼酸、有机酸等按一定比例及配伍性添加剂混合而成新型酸液。当盐酸足

量时有机酸几乎不参与反应; 当盐酸与储层矿物发生反应, 有效浓度低时, 有机酸才与储层矿物发生缓慢反应, 延缓了氢氟酸的消耗, 随着氢氟酸的消耗量不断增加, 氟硼酸水解反应速度增加, 生成氢氟酸, 维持较低的 pH 值, 增加了酸液穿透半径, 从而达到深度酸化目的。一般乙酸或甲酸的浓度为 0%~9%, 盐酸的浓度为 5%~15%, 氢氟酸的浓度为 0%~4%。氟硼酸的浓度为 0%~3%。

3. 新型酸液性能评价

3.1. 新型酸液酸岩溶蚀机理

应用定边采油厂定 44108A-2 井岩粉, 见图 3、图 4, 与不同浓度的常规土酸和新型酸液进行了溶蚀试验, 分析岩粉与不同浓度和类型酸液的溶蚀率大小以及酸不溶物含量的多少, 分析新型酸液对岩心的溶解强度, 试验结果见表 1, 从表 1 可以看出, 与常规土酸相比, 新型酸液在较短时间内, 如 2 h 以内, 酸岩溶蚀率明显较低, 但随着酸盐作用时间的延长, 常规土酸的溶蚀率迅速降低, 而新型酸液的溶蚀率变化不大, 一直维持在一个较平稳的状态, 说明新型酸液是一种明显的缓速酸, 适合深度酸化。另外随着新型酸液浓度的不断增加, 酸岩溶蚀率不断增加, 但考虑倒作业成本以及作业需求, 建议采用 3% 新型酸液。



Figure 3. Ding 44108A-2 sandstone for acid rock dissolution experiment

图 3. 酸岩溶蚀实验用定 44108A-2 井砂岩



Figure 4. Ding 44108A-2 sandstone rock powder for acid rock dissolution experiment

图 4. 酸岩溶蚀实验用定 44108A-2 井砂岩岩粉

Table 1. Dissolution test results of rock powder in well 44108A-2 with conventional soil acid and new acid
表 1. 定 44108A-2 井岩粉与常规土酸、新型酸液溶蚀试验结果

酸液浓度/%	岩粉质量/g	0.5 h 岩粉失重/g	1 h 岩粉失重/g	2 h 岩粉失重/g	4 h 岩粉失重/g	0.5 h 溶蚀率/%	1 h 溶蚀率/%	2 h 溶蚀率/%	4 h 溶蚀率/%
常规土酸	5.1212	0.8957	1.1637	1.328	1.618	17.49	22.72	25.93	31.59
3%新型酸液	5.1108	0.3125	0.6129	1.2221	2.3918	6.11	11.99	23.91	42.80
5%新型酸液	5.0298	0.3295	0.6449	1.2789	2.5122	6.55	12.82	25.43	44.95
8%新型酸液	4.9982	0.3315	0.6659	1.3321	2.6987	6.63	13.32	26.65	46.99
12%新型酸液	5.1014	0.3359	0.6789	1.3689	2.7789	6.58	13.31	26.83	48.47

3.2. 缓蚀剂缓蚀性能分析

新型酸液包含强酸盐酸, 中强酸氢氟酸, 有机酸以及氟硼酸, 酸性较强, 具有较强的腐蚀性, 对注酸设备、管柱等均具有很强的腐蚀作用, 不仅不利于注酸设备、管柱的完整性运行, 腐蚀产物也会对地层造成二次伤害[10], 因此依据新型酸液配成, 添加了缓蚀剂, 为分析缓蚀剂在新型酸液中的缓蚀性能, 分别优选 H01、H02、H03 三种缓蚀剂开展实验研究, 优选一种作为新型酸液缓蚀添加剂。

图 5~7 分别表示 H01、H02、H03 型缓蚀剂实验现场图片, 所用腐蚀介质分别为 3%、5% 新型酸液, 缓蚀剂添加量分别为 1000 ppm、5000 ppm, 试验时间为 3 天。

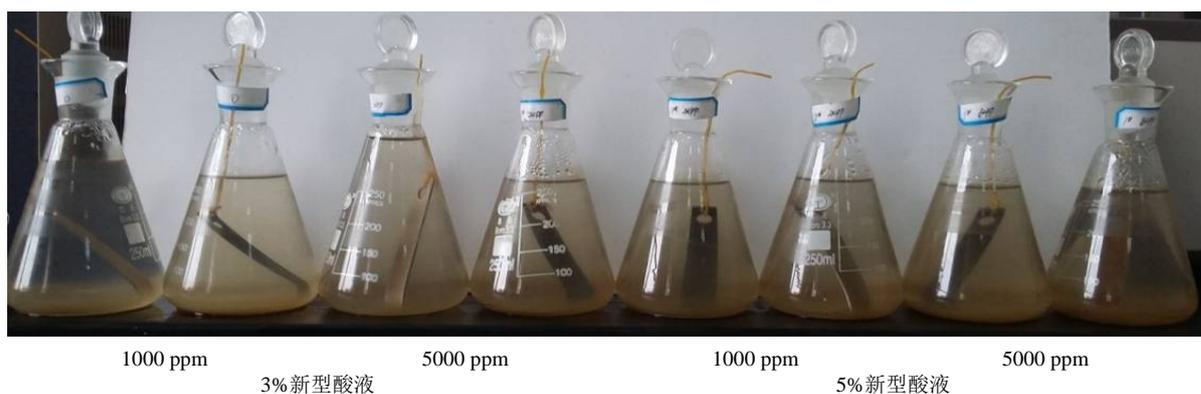


Figure 5. H01 corrosion inhibitor experiment pictures
图 5. H01 型缓蚀剂实验图片

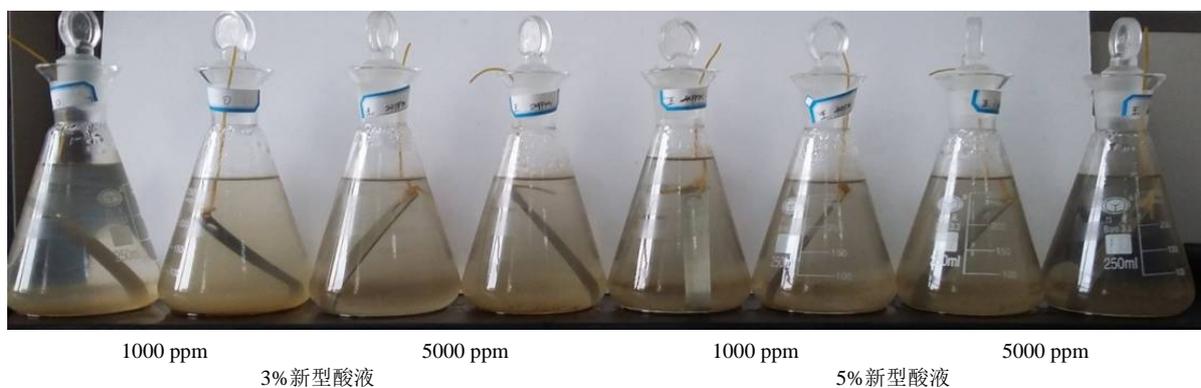


Figure 6. H02 corrosion inhibitor experiment pictures
图 6. H02 型缓蚀剂实验图片

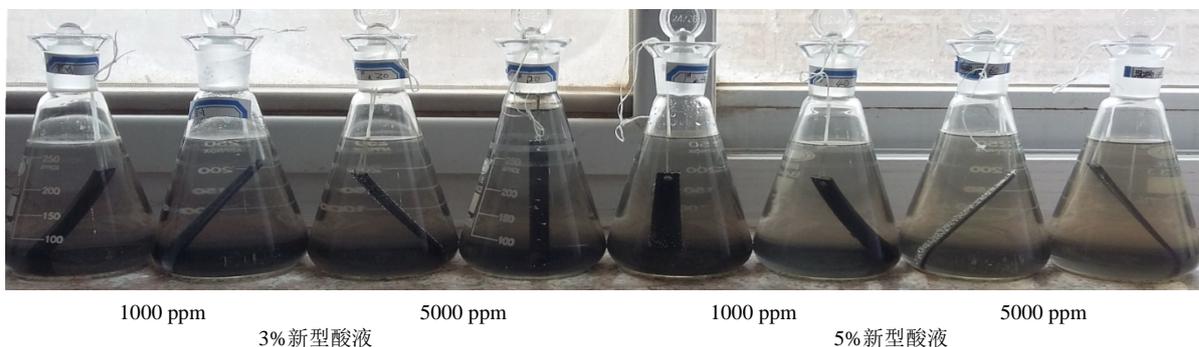


Figure 7. H03 corrosion inhibitor experiment pictures

图 7. H03 型缓蚀剂实验图片

图 8 分别表示 H01、H02、H03 型缓蚀剂实验清理后挂片形貌, 所用腐蚀介质为 5% 新型酸液, 缓蚀剂添加量分别为 1000 ppm、5000 ppm。从图中可以明显看出 H01 型缓蚀剂添加量为 1000 ppm 时, 挂片表面腐蚀坑点较多, 较深, 腐蚀仍然较严重; 持续增加缓蚀剂浓度到 5000 ppm, 挂片表面腐蚀坑点明显减少, 缓蚀剂起到了较好的缓蚀效果, 但挂片表面仍有部分较深的腐蚀坑点; 与 H01 型缓蚀剂类似, H02 型缓蚀剂添加量为 1000 ppm 时, 挂片表面腐蚀坑点较多, 较大, 但是蚀坑明显变浅, 出现较多蚀斑, 有较严重的腐蚀趋势, 持续增加缓蚀剂浓度到 5000 ppm, 挂片表面腐蚀坑点、蚀斑明显减少, 缓蚀剂起到了较好的缓蚀效果; 与 H01、H02 型缓蚀剂不同, H03 型缓蚀剂添加量为 1000 ppm 时, 挂片表面没有发现明显的腐蚀坑点、蚀斑, 缓蚀效果明显, 持续增加缓蚀剂浓度到 5000 ppm, 与 1000 ppm 添加量类似, 挂片表面没有明显变化。挂片实验表明同等添加量时, H03 型缓蚀剂的缓蚀效果明显优于与 H01、H02 型缓蚀剂; 相同缓蚀效果条件下, H03 型缓蚀剂的用量最少。

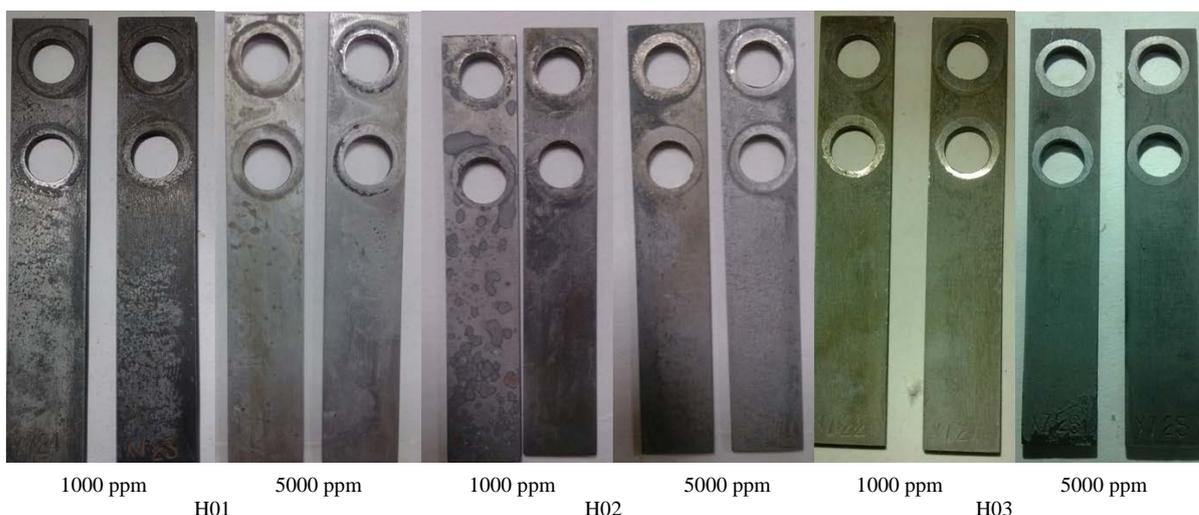


Figure 8. H01, H02 and H03 corrosion inhibitors after cleaning after experiment

图 8. H01、H02、H03 型缓蚀剂实验清理后挂片形貌

图 9~11 分别表示 H01、H02、H03 型缓蚀剂实验挂片显微形貌, 所用腐蚀介质为 5% 新型酸液, 缓蚀剂添加量分别为 1000 ppm、5000 ppm。从图 9 中可以明显看出 H01 型缓蚀剂添加量为 1000 ppm 时, 挂片表面蚀坑较深; 缓蚀剂浓度增加到 5000 ppm, 挂片表面腐蚀坑点明显减少, 挂片表面平缓, 未出现明显的腐蚀现象。

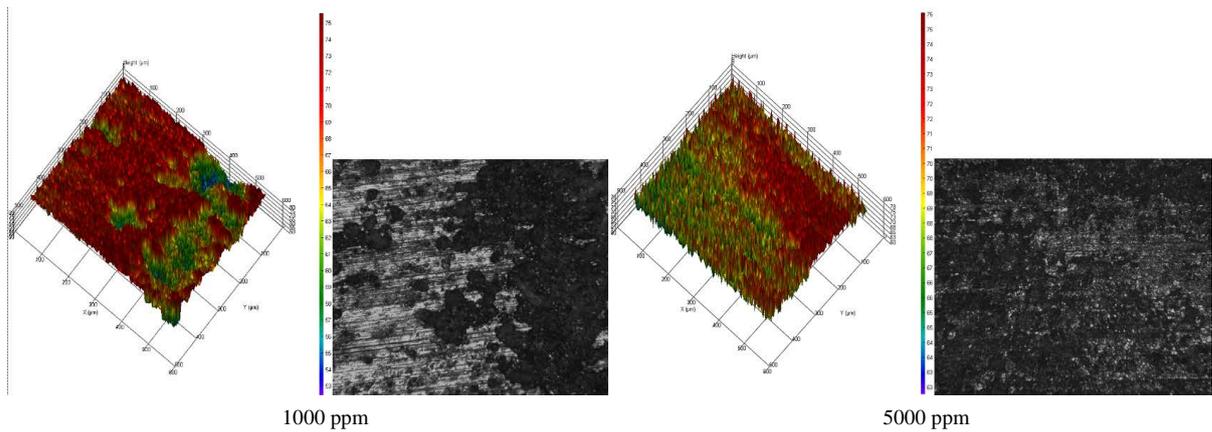


Figure 9. The microscopic morphology of the H01 type corrosion inhibitor test coupon
图 9. H01 型缓蚀剂实验挂片显微形貌

从图 10 可以看出, 与 H01 型缓蚀剂类似, H02 型缓蚀剂添加量为 1000 ppm 时, 挂片表面腐蚀坑点较多, 较大, 出现较多蚀斑, 与图 8 挂片形貌一致, 但腐蚀坑点深度高达 40 μm 有较严重的腐蚀趋势, 持续增加缓蚀剂浓度到 5000 ppm, 挂片表面腐蚀坑点、蚀斑明显减少, 缓蚀剂起到了较好的缓蚀效果。

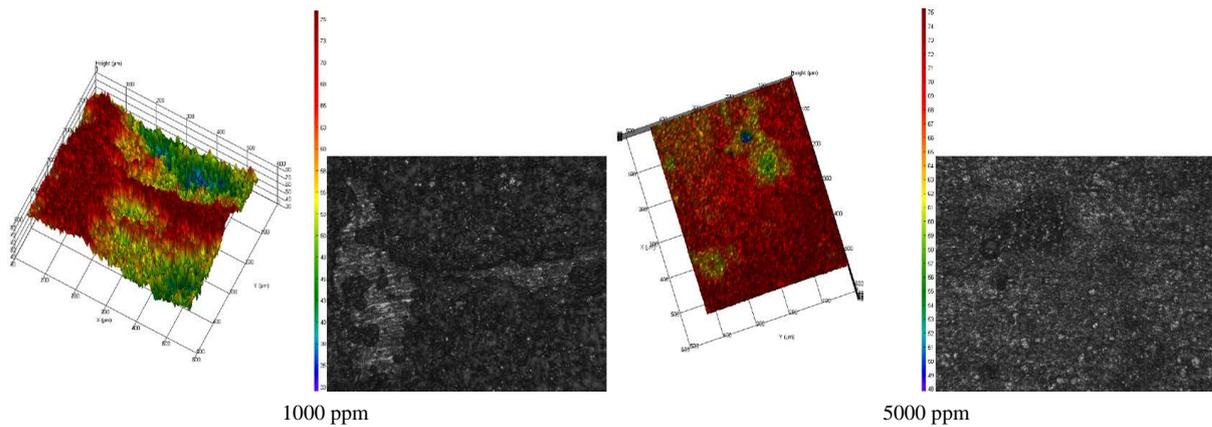


Figure 10. Micromorphology of H02 type corrosion inhibitor experimental coupon
图 10. H02 型缓蚀剂实验挂片显微形貌

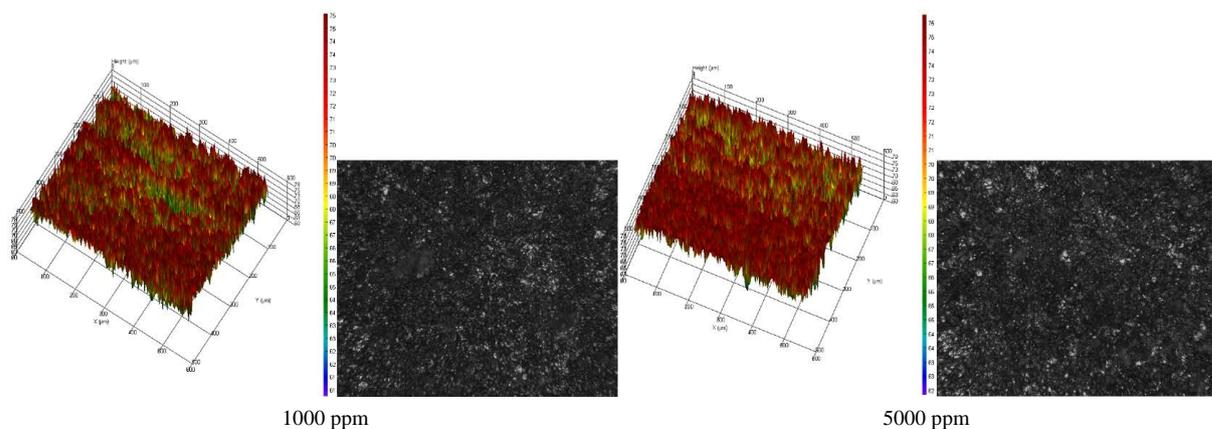


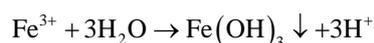
Figure 11. Microscopic morphology of H03 corrosion inhibitor experiment
图 11. H03 型缓蚀剂实验挂片显微形貌

从图 11 可以看出, 与 H01、H02 型缓蚀剂不同, H03 型缓蚀剂添加量为 1000 ppm 时, 挂片表面没有发现明显的腐蚀坑点、蚀斑, 挂片局部显微图显示, 挂片表面未有明显腐蚀现象, 持续增加缓蚀剂浓度到 5000 ppm, 与 1000 ppm 添加量类似, 挂片表面没有明显变化。再次表明同等添加量时, H03 型缓蚀剂的缓蚀效果明显优于与 H01、H02 型缓蚀剂; 相同缓蚀效果条件下, H03 型缓蚀剂的用量最少, 因此为保证具有良好、稳定的缓蚀性能, 新型酸液中添加 5000 ppm 的 H03 型缓蚀剂。

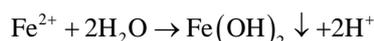
3.3. 铁离子稳定剂性能评价

酸化作业过程中, 高浓度的酸溶液在搅拌酸液和泵注过程中会溶解设备和油管中的铁化合物, 尽管加入了一定的缓蚀剂[11] [12], 但对管壁的腐蚀和铁垢的溶解仍不可能完全避免。酸液还可能与地层中含铁矿物和粘土矿物(如菱铁矿、赤铁矿、磁铁矿、黄铁矿和绿泥石等含铁成分)作用而使溶液中有 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 存在。溶解的铁以离子状态保留在酸液中, 直到活性酸耗尽, 当残酸的 $\text{PH} \geq 2.2$ 时, 这将严重堵塞经酸化施工新打开的流动孔道。此外, 铁离子还会增强残酸乳化液的稳定性, 给排酸带来困难; 加剧酸渣的产生, 给油层带来新的伤害, 必须加入铁离子稳定剂以防止 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 产生沉淀。

Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 在酸液中能否沉淀, 取决于酸液的 pH 值与铁盐 FeCl_2 、 FeCl_3 的含量。当 pH 值大于 1.86 时, Fe^{3+} 会水解生成凝胶状沉淀:



当 pH 值大于 6.84 时, Fe^{2+} 会水解生成凝胶状沉淀:



在酸化施工中, 有 Fe^{2+} 、也有 Fe^{3+} , 但由于金属铁的存在, 在盐酸和金属铁构成的强还原性环境中, 酸液中的 Fe^{3+} 能很快被还原成为 Fe^{2+} :



从设备及管道中进入酸液铁离子主要是 Fe^{2+} 离子。如果储层中存在的 Fe^{3+} , 由于没有金属铁的存在, 不能发生转变为二价铁离子的反应, 当 pH 值上升到 3.3~3.5 以上时, 就会产生 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀堵塞储层, 所以来源于施工设备和井下管柱的 Fe^{2+} 并不危险, 而真正有危害的是储层的 Fe^{3+} 。

新型酸液选择一种螯合剂, 能与酸液铁离子结合生成溶于水的络合物, 从而减少了氢氧化铁沉淀的机会。在 3% 新型酸液中分别加入 1500 ppm FeCl_3 模拟配置地层酸液, 测定酸液 pH 值 = 3.3 时, 选定的铁离子稳定剂 - 螯合剂的稳铁能力, 添加量分别为 500 ppm、1000 ppm、1500 ppm、2000 ppm。试验方法按照 SY-T6571-2003 标准。实验现象如图 12 所示, 从图 12 可以看出随着螯合剂用量由 500 ppm 增加到 1000 ppm 后, 烧杯内溶液由浑浊微微变清澈, 用量增加到 1500 ppm 后, 烧杯内溶液再次微微变清澈, 用量增加到 1500 ppm 后, 烧杯内溶液变化不明显。

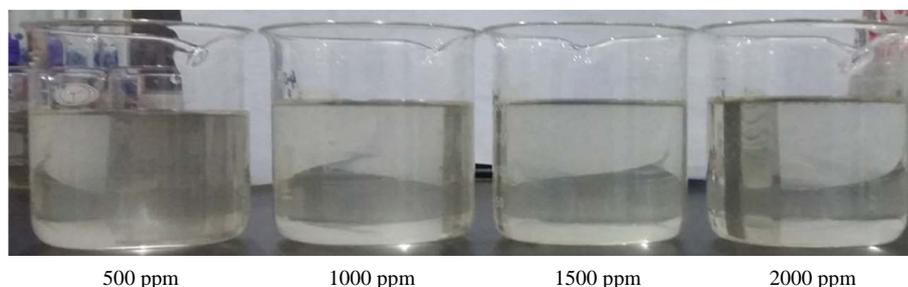


Figure 12. Iron stability phenomenon of iron ion stabilizer-chelator
图 12. 铁离子稳定剂 - 螯合剂的稳铁试验现象

铁离子稳定剂 - 螯合剂的稳铁量实验数据见表 2, 从表 2 数据统计可以看出螯合剂添加量 1500 ppm 时, 稳铁能力达到最大值, 继续增加螯合剂用量, 稳铁量变化不大。

Table 2. Experimental data table of iron stability of iron ion stabilizer-chelating agent
表 2. 铁离子稳定剂 - 螯合剂的稳铁量实验数据表

序号	pH = 1 时, 酸液内 Fe ³⁺ 总量/ppm	螯合剂添加量/ppm	pH = 3.5 时稳铁量/ppm	稳铁量百分数/%
1	1500.00	0	318.25	21.22
2	1500.00	500.00	1219.78	81.32
3	1500.00	1000.00	1298.15	86.54
4	1500.00	1500.00	1325.91	88.39
5	1500.00	2000.00	1331.91	88.79

3.4. 表面活性剂性能评价

添加表面活性剂到酸液中主要是降低酸液和原油之间的表面张力, 降低毛管阻力, 调整岩石润湿性, 帮助酸液返排, 提高酸化作业效果[13] [14]。优选 HW-1、HW-2、HW-3 三种表面活性剂分别添加 500 ppm、2000 ppm, 实验数据如表 3 所示, 从表 3 可以看出 HW-1、HW-2、HW-3 三种表面活性剂用量达到 2000 ppm 后, 其对 3% 新型酸液与原油表面张力的影响类似, 均降到 17.5 mN/m 左右, 但是降低 HW-1 用量到 500 ppm, 3% 新型酸液与原油表面张力迅速增加到 26.27 mN/m, 降低 HW-2 用量到 500 ppm, 3% 新型酸液与原油表面张力迅速增加到 23.39 mN/m, 而降低 HW-3 用量到 500 ppm, 其对 3% 新型酸液与原油表面张力的影响不大, 因此, 为保证新型酸液与原油表面张力处于低位, 且维持一定的安全余量, 3% 新型酸液中添加 1000 ppm 的 HW-3 型表面活性剂。

Table 3. Effects of different amounts of surfactants on the surface tension of 3% new acid and crude oil
表 3. 不同用量不同种类表面活性剂对 3% 新型酸液与原油表面张力的影响

序号	表面活性剂种类	用量/ppm	表面张力 mN/m
1	HW-1	500	26.27
2		2000	17.98
3	HW-2	500	23.39
4		2000	17.89
5	HW-3	500	18.18
6		2000	17.64

4. 结论

新型酸液酸化是注水井降压增注的有效措施, 相比常规土酸, 新型酸液缓速效果明显, 适合深度酸化; 同等添加量时, H03 型缓蚀剂的缓蚀效果明显优于 H01、H02 型缓蚀剂, 且相同缓蚀效果条件下, H03 型缓蚀剂的用量最少; 螯合剂添加量 1500 ppm 时, 稳铁能力达到最大值; 表面活性剂 HW-3 用量 500~2000 ppm, 新型酸液与原油表面张力维持在 18 mN/m 左右, 为维持一定的安全余量, 3% 新型酸液中添加 1000 ppm 的 HW-3 型表面活性剂。

参考文献

- [1] 朱红旺. 鄯善油田裂缝性油藏注水井解堵增注关键技术研究[D]: [博士学位论文]. 成都: 西南石油大学, 2013.

-
- [2] 付刚. 东胜油区特低渗油藏增注工艺机理研究与效果评价[D]: [硕士学位论文]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2017.
- [3] 陈薇羽. S 油田注水井砂岩储层酸化技术研究[D]: [硕士学位论文]. 成都: 西南石油大学, 2018.
- [4] 王尔珍, 王勇, 宋昭杰, 邓志颖, 王伟波. 长庆姬塬油田长效在线增注技术现场应用[J]. 油田化学, 2019, 36(2): 262-266.
- [5] 张小东, 吴磊磊, 张瑶瑶. 低渗油藏氧化酸及螯合酸增注技术研究[J]. 科技经济导刊, 2019, 27(13): 80.
- [6] 杨乾隆, 李立标, 陶思羽, 陆小兵, 朱继云. 注水井不动管柱螯合酸脉冲式注入酸化增注技术[J]. 石油钻探技术, 2018, 46(5): 90-94.
- [7] 孙鹏飞. 高温深层注水井在线酸化技术研究[D]: [硕士学位论文]. 成都: 西南石油大学, 2018.
- [8] 盛浩. 辽河油田降压增注工艺技术研究[D]: [硕士学位论文]. 大庆: 东北石油大学, 2018.
- [9] 周逸凝, 周迅, 武迪生, 白甲家, 田育红. 缩膨降压增注技术改善低渗油藏注水研究[J]. 当代化工, 2017, 46(10): 2149-2152.
- [10] 何延龙, 蒲春生, 董巧玲, 景成, 谷潇雨, 韩春春, 纪超, 刘洪志, 李晓. 水力脉冲波协同多氢酸酸化解堵反应动力学模型[J]. 石油学报, 2016, 37(4): 499-507.
- [11] 帅群, 陆小兵, 樊勇杰, 杨欢. 镇北油田长 8 油层有机膦酸酸液增注体系研制及应用[J]. 科学技术与工程, 2016, 16(17): 162-166.
- [12] 陈金峰, 薛锦善, 李立文, 李志刚, 任操, 毛冉, 高洪涛. 多氢酸酸化技术在复杂断块砂岩油藏中的研究与应用[J]. 油气井测试, 2016, 25(5): 47-48+51+77.
- [13] 雷金华, 曾云, 梅光远, 吴豹. 低渗透油藏注表面活性剂协同酸化解堵降压增注研究[J]. 工程研究-跨学科视野中的工程, 2016, 8(6): 593-597.
- [14] 中华人民共和国石油天然气行业标准 SY/T5368-2000 《岩石薄片鉴定》[S].