

文章编号:1000-4092(2021)01-042-05

速溶型智能转向酸的开发与应用*

高峰¹, 胡军¹, 程芳¹, 程晓亮¹, 赵众从²

(1. 中国石油长庆油田分公司西安长庆化工集团有限公司, 陕西 西安 710018; 2. 长江大学石油工程学院, 湖北 武汉 430100)

摘要:为解决长庆油田酸化液添加剂种类多、无法“在线即时”混配的难题,以油酸与*N,N*-二甲基-1,3-丙二胺等为原料制得两种两性表面活性剂(CQYS-1、CQYS-2),并与多烷基吡啶季铵盐缓蚀剂复配形成酸液稠化剂。以该复合型稠化剂作为酸液的唯一添加剂,按2.2%~2.6%的加量加入15% HCl中配制成转向酸。对稠化剂配方进行了优选,研究了转向酸的各项性能,并在长庆油田苏里格气田进行了现场应用。结果表明,稠化剂中CQYS-1、CQYS-2、缓蚀剂的最佳质量比为67.2:12.8:20。稠化剂遇水快速分散(溶解)、遇酸立即起黏,在2~30℃下的起黏速率大于95%。转向酸的耐温耐剪切性较好。在盐酸加量为15%时,转向酸黏度约为60 mPa·s。随着酸岩反应的进行,盐酸质量分数降至8%~10%时的黏度可达110 mPa·s,当盐酸质量分数小于6%时转向酸黏度降至5 mPa·s以下,实现了转向酸的智能转向和智能破胶,转向酸驱替后岩心渗透率明显增大。在长庆油田苏里格气田成功施工15井次,配液实现了“即时在线”的连续混配模式,转向作用明显,效果良好。图7表3参13

关键词:速溶;表面活性剂;稠化剂;缓蚀剂;转向酸;自动破胶

中图分类号:TE357.1² 文献标识码:A DOI: 10.19346/j.cnki.1000-4092.2021.01.008

长庆油田低孔、低渗、低压的储层特点使得压裂酸化成为获得气井高产必不可少的一种改造方法。酸化措施目前主要采用的是稠化酸和清洁转向酸酸化施工^[1]。清洁转向酸可依靠酸岩反应生成的盐类物质的浓度调节酸液黏度,实现缝内转向,避免了由于储层的非均质性导致酸液先进入高渗透带或裂缝反应,造成渗透率增大、后续酸液更易进入高渗透层,而无法改造低渗透层和被污染严重储层的问题^[2-8]。近年来国内外研究的转向酸虽有优越的转向性能、良好的控滤失性能和对储层的无伤害性等优点^[9],但添加剂种类多、增稠剂溶胀速率慢,现场配制难度较大,更无法采用连续混配模式施工,尤其是仅有一种油田化学添加剂的酸液体系未见报道。笔者合成了在水中快速分散、遇酸立即起黏的两性表面活性剂,制备了缓释性能不受表面活性剂影响的多烷基吡啶季铵盐缓蚀剂,通过优选

两者的混合比例形成了同时具有增稠和缓蚀作用的复合型转向酸稠化剂。对稠化剂配方进行了优选,研究了由稠化剂和盐酸配制的转向酸的性能,并在长庆油田苏里格气田进行了现场应用。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

油酸、*N,N*-二甲基-1,3-丙二胺、氯化钙、氯化钠、氯化钾、氯化镁、氟化钠、盐酸、乙醇、氢氧化钠,分析纯,中国医药(集团)上海化学试剂公司;原材料A(卤代烷基磺酸盐)、原材料B(氯乙酸盐),分析纯,阿拉丁试剂(上海)有限公司;氩气,纯度≥99.99%,咸阳钟虹气体有限公司;多烷基吡啶季铵盐缓蚀剂,自制;苏X井马五₄地层3571.03 m埋深处碳酸盐岩心,直径约2.5 cm、长约4 cm;长庆苏里格气田不同井位下古碳酸盐储层岩心,直径约2.5

* 收稿日期:2019-11-25;修回日期:2019-12-03。

基金项目:国家自然科学基金“超临界二氧化碳泡沫压裂液流变行为与摩阻特性研究”(项目编号51604036)。

作者简介:高峰(1987—),男,工程师,2010年毕业于中国石油大学(华东)应用化学专业,从事油田化学品研究开发工作,通讯地址:712000 陕西省咸阳市渭城区朝阳七路长庆井下助剂公司, E-mail: gaofeng0_cq@petrochina.com.cn。

cm、长约4 cm;标准盐水,配方为2.0% KCl+5.5% NaCl+0.45% MgCl₂+0.55% CaCl₂。

Haake RS6000流变仪,德国赛默飞世尔科技公司;BS210S分析天平,德国赛多利斯集团;1836乌氏黏度计,浙江台州市椒江玻璃仪器厂;HK-2A超级恒温槽,南京大学应用物理研究所;ME-4恒温油浴,德国优莱博公司;QCY-11自动岩心驱油装置,江苏华安科研仪器有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 两性表面活性剂的制备

在带有搅拌装置及冷凝管的三口烧瓶中加入适量的油酸和*N,N*-二甲基-1,3-丙二胺,以氟化钠为催化剂、氩气为保护气,150℃(±5℃)油浴恒温反应8~12 h,反应停止后通过蒸馏、乙醇洗涤等方式去除副产物。以乙醇为溶剂、氢氧化钠为催化剂,将产物分别与原材料A和原材料B在50℃(±5℃)恒温水浴反应6~8 h,得到黄红色黏稠液体,代号分别为CQYS-1、CQYS-2。

1.2.2 酸液性能评价

(1)起黏速率的测定。稠化剂由CQYS-1、CQYS-2和多烷基吡啶季铵盐缓蚀剂复配而成。将稠化剂和质量分数为15%的盐酸恒温至不同的温度,在1000 r/min的条件下将稠化剂与盐酸混合,配制成稠化剂体积分数为2.2%的转向酸(后续转向酸均按此方法配制),搅拌20 s后用乌氏黏度计测定转向酸的黏度(η_1),继续在相应的温度下恒温静置4 h后测定黏度(η_2),按 $\eta_1/\eta_2 \times 100\%$ 计算起黏速率。

(2)耐温耐剪切性。将稠化剂体积分数分别为2.2%和2.6%的两份转向酸搅拌20 s,在90℃、170 s⁻¹下,用流变仪测定转向酸的黏度随温度和剪切时间的变化。

(3)变黏性。在30℃下,将稠化剂体积分数分别为2.2%和2.6%的转向酸搅拌20 s,用乌氏黏度计测定转向酸黏度。

(4)破胶性。转向酸进入碳酸盐储层后,HCl与CaCO₃反应生成CaCl₂、CO₂和H₂O。为防止CO₂形成气泡,影响黏度测定,在转向酸中加入不同质量的CaCl₂模拟酸岩反应后液体中的盐含量,并用乌氏黏度计测定体积分数分别为2.2%和2.6%的两份转向酸加入CaCl₂后的黏度。盐酸初始质量分数为15%时,不同盐酸浓度对应的CaCl₂加量如表1所示。

表1 100 mL酸液中CaCl₂的加量

盐酸质量分数/%	CaCl ₂ /g	盐酸质量分数/%	CaCl ₂ /g
15	0	6	13.68
12	4.56	4	16.73
10	7.60	2	19.77
8	10.64		

(5)静态溶蚀率的测定。将岩心研磨成粉后过100目标准筛,用质量分数为15%的盐酸配制不同稠化剂体积分数的转向酸,与岩心粉按照质量比10.75:2(20 mL转向酸:2 g岩心粉)混合后,参照石油天然气行业标准SY/T 5886—2018《酸化工作液性能评价方法》,测定90℃下转向酸对岩心的溶蚀率。

(6)常压静态腐蚀速率的测定。配制含有不同缓蚀剂质量分数的稠化剂,然后与15%的盐酸混合,配制成稠化剂体积分数为2%的转向酸。按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》,测定常压、90℃下转向酸对N-80钢片的静态腐蚀速率。

(7)岩心驱替实验。选取4块岩心,两端面磨平,并与光滑的圆柱面相垂直,按石油天然气行业标准SY/T 5336—1996《岩心常规分析方法》清洗、烘干、饱和煤油。将标准盐水装入岩心驱油装置的耐酸高压容器中,使其从岩心夹持器正向端入口进入岩心,驱替岩心孔隙中的流动介质煤油,直至流量及压差稳定,稳定时间不少于60 min。流动介质的流速低于临界流速,测出岩心基础渗透率 K_0 。将稠化剂体积分数为2.2%的转向酸装入高压容器中,以2 mL/min的流速使其从岩心夹持器正向端入口进入岩心,注入10 mL后关闭夹持器两端阀门,使转向酸在岩心中停留2 h。再正向注入标准盐水,直至流量和压力稳定,稳定时间不少于60 min。流动介质的流速低于临界流速,测出岩心渗透率 K_1 。

2 结果与讨论

2.1 转向酸配方优化

复合型转向酸稠化剂由合成的两种两性表面活性剂与多烷基吡啶季铵盐缓蚀剂复配而成。在保证转向酸黏度的同时使转向酸具有良好的缓蚀性能,满足了酸液“即时在线”混配的要求。室内对增稠组分中的两种表面活性剂以及缓蚀组分的比

例进行了优选。

2.1.1 增稠组分比例优选

作为增稠组分的两种表面活性剂,复配时不仅需要协同作用,而且两者之间应具有良好的配伍性,不可出现沉淀、黏稠等不配伍现象^[10]。将CQYS-1、CQYS-2按不同质量比混合均匀,用质量分数为15%的盐酸配制稠化剂体积分数为2%的转向酸。CQYS-1加量对转向酸黏度的影响如图1所示。在加量为80%~90%范围内,CQYS-1可与CQYS-2发生良好的协同效应。随着CQYS-1加量的增大,转向酸黏度出现先增大后减小再平稳的趋势。CQYS-1质量分数为84%时,转向酸黏度最大。因此,后续实验增稠组分中表面活性剂的加量确定为84% CQYS-1+16% CQYS-2。

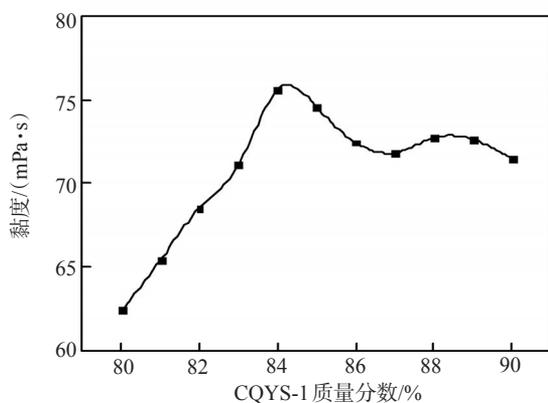


图1 CQYS-1加量对转向酸黏度的影响

2.1.2 缓蚀组分比例优选

由于合成多烷基吡啶季铵盐缓蚀剂时采用异丙醇为溶剂,缓蚀剂加量过大时将破坏转向酸的黏弹性胶束结构。为保证转向酸具有一定的初始黏度和较低的腐蚀速率,考察了缓蚀剂加量对稠化剂增稠能力和缓蚀能力的影响。转向酸的黏度和90℃时的静态腐蚀速率随缓蚀剂加量的变化如图2所示。随着缓蚀剂加量的增大,稠化剂增稠能力降低、转向酸黏度逐渐减小,腐蚀速率降低并逐渐稳定。当缓蚀剂加量增至20%时,腐蚀速率基本稳定,此时转向酸黏度为72.34 mPa·s、腐蚀速率为3.13 g/(m²·h),满足碳酸盐储层酸化施工需求。综上,智能转向酸稠化剂的配方中,CQYS-1、CQYS-2、多烷基吡啶季铵盐缓蚀剂的质量比为67.2:12.8:20。

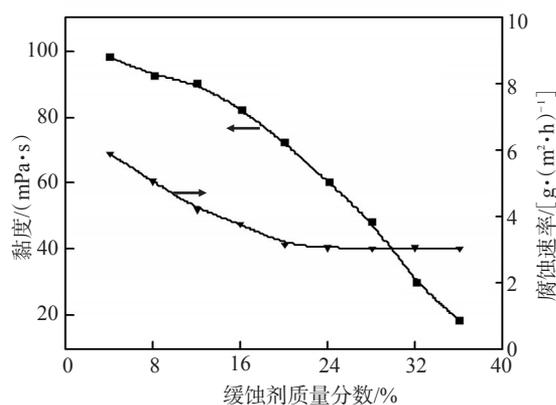


图2 缓蚀剂加量对转向酸黏度和腐蚀速率的影响

2.2 转向酸性能评价

2.2.1 稠化剂的基本性能

按上述配方车间试生产的稠化剂为红褐色黏稠液体,密度(20℃)为0.975 g/cm³,pH值(0.5%水溶液)为8.5,冰点为-13℃。由于稠化剂中选择了冰点较低的表面活性剂,因此在-10℃仍具有良好的流动性,可以满足长庆油田气井冬季施工的要求。

2.2.2 转向酸起黏速率

温度对稠化剂体积分数为2.2%的转向酸起黏速率的影响如图3所示。转向酸在2~30℃的条件下起黏速率均在95%以上,可实现遇水快速分散(溶解)、遇酸立即起黏,降低了配制酸液时酸雾对人体和环境的危害,避免了冬季配液水温低、稠化剂溶解慢、施工周期长的问题。

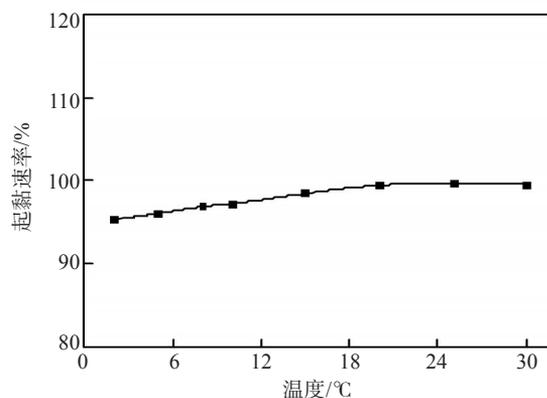


图3 转向酸起黏速率随温度的变化

2.2.3 耐温耐剪切性

由转向酸黏度随剪切时间的变化(见图4)可见,转向酸具有较高的耐温能力。在90℃、170 s⁻¹下连续剪切60 min后,稠化剂加量为2.6%、2.2%的酸

液黏度分别约为 30、18 mPa·s, 可有效降低酸液在储层中的滤失。

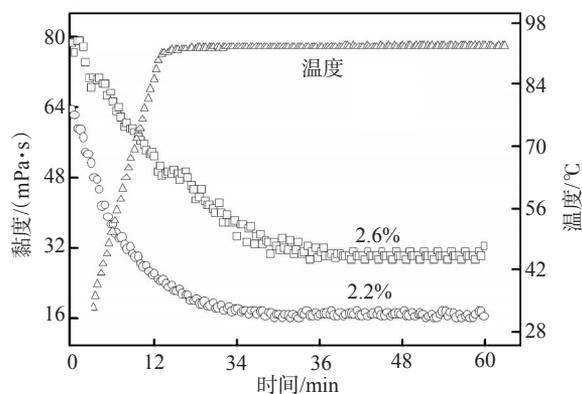


图 4 不同稠化剂加量时转向酸黏度随剪切速率的变化

2.2.4 变黏性

由转向酸黏度随盐酸浓度的变化(见图 5)可见, 随着盐酸浓度的降低, 转向酸黏度迅速增加。盐酸质量分数为 8% 左右时的黏度最大, 可达 200 mPa·s 以上。盐酸质量分数低于 8% 后, 转向酸黏度出现先减小后突然增大的趋势, 在盐酸质量分数为 2% 时形成酸冻胶。表明转向酸具有明显的变黏特性, 可实现转向作用。

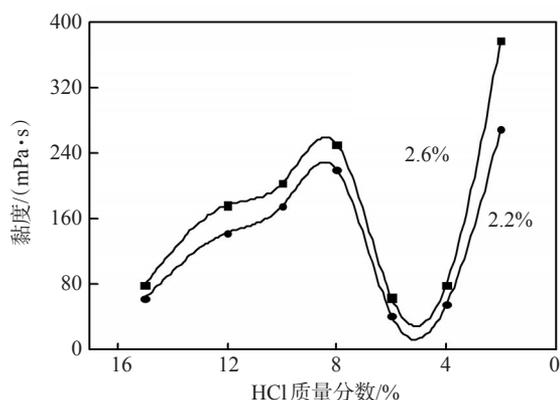


图 5 转向酸黏度随盐酸浓度的变化

2.2.5 破胶性

稠化剂加量为 2.2% 和 2.6% 时, 盐酸浓度不同的酸液中分别加入不同量的 CaCl_2 后, 转向酸黏度如图 6 所示。加入相应量的 CaCl_2 后有可能使蠕虫状胶束发生了断裂, 形成的网状结构强度减小, 因此与在纯盐酸中的黏度(见图 5)相比, 转向酸黏度有所降低。当盐酸加量为 12% 时的转向酸黏度最大, 随着酸岩反应(盐酸与碳酸钙的反应)的进行, 盐酸浓度降低、 CaCl_2 浓度增大, 胶束结构进一步遭到破

坏, 转向酸黏度迅速减小; 当盐酸加量低于 6% 时, 较高的 CaCl_2 浓度促使表面活性剂发生盐析作用^[12-13], 表面活性剂胶束实现智能自动破胶, 此时转向酸黏度降至 5 mPa·s 以下。

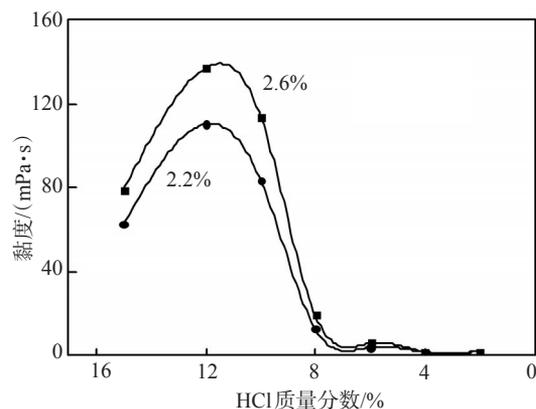


图 6 加入氯化钙后转向酸黏度的变化

2.2.6 静态溶蚀率

在 15% HCl 中加入不同量的稠化剂配制转向酸, 转向酸对碳酸盐岩心的溶蚀率如表 2 所示。加入稠化剂后, 盐酸对碳酸盐的溶蚀率未出现明显减小, 溶蚀率达到 70% 以上。智能转向酸体系具有较强的溶蚀能力, 可满足长庆苏里格气田下古储层酸化要求。

表 2 转向酸对碳酸盐岩心的溶蚀率

稠化剂体积 分数/%	岩心粉质量/g		溶蚀率/ %	溶蚀率 平均值/ %
	反应前	反应后		
0	2.0023	0.5629	71.89	72.87
	2.0022	0.5436	73.84	
2.2	2.0026	0.5654	71.76	71.60
	2.0019	0.5717	71.74	
2.6	2.0017	0.5542	72.32	72.16
	2.0020	0.5614	71.95	
3.0	2.0031	0.5672	71.66	72.91
	2.0026	0.5572	72.16	

2.2.7 岩心渗透率改善效果

长庆苏里格气田下古马五层基质渗透率约为 $0.8 \times 10^{-3} \sim 1.5 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$, 属于特低渗储层^[11]。选取不同井位的 4 块岩心, 通过对比转向酸驱替前后的渗透率, 考察酸液对储层渗透率的改造效果, 实验结果如表 3 所示。用转向酸驱替岩心后, 岩心渗透

率明显增大,提高约20倍,表明该酸液可有效改善长庆苏里格气田下古碳酸盐储层。

表3 酸液驱替前后的岩心渗透率

岩心编号	长度/cm	直径/cm	渗透率/($10^{-3} \mu\text{m}^2$)		提高倍数
			驱替前 K_0	驱替后 K_1	
3(79/104)	3.994	2.508	0.95	21.64	21.8
3(84/104)	3.775	2.501	1.03	27.93	26.1
4(21/137)	3.876	2.505	1.43	26.06	17.2
2(16/241)	4.021	2.503	0.81	20.53	24.3

2.3 现场应用

该酸液体系(2.2%稠化剂+15% HCl)已在长庆油田苏里格气田施工15井次,施工时仅需用配液车将复合稠化剂与15% HCl简单混合便可形成仅有一种添加剂的转向酸,实现了酸液的“在线即时”混配。酸液稠化剂遇水快速分散(溶解)、遇酸立即起黏,施工过程中注入速溶型智能转向酸后施工压力先增大后减小,转向作用明显。酸化改造后返排液黏度1.5~4.5 mPa·s,返排率超过80%。苏东XX井马五₄层的酸化施工曲线如图7所示。开泵34 min后以3 m³/min的排量注入转向酸,累计注入55.5 m³。

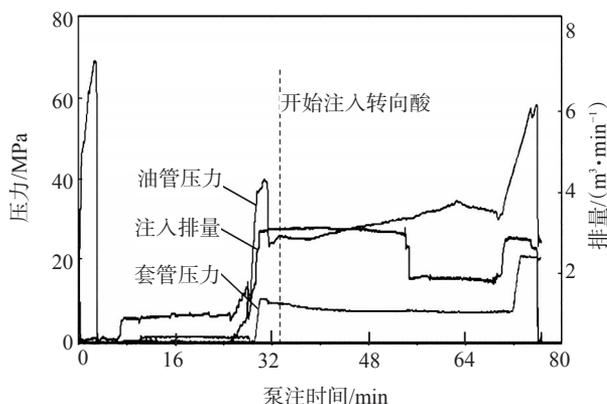


图7 苏东XX井马五₄层酸化施工曲线图

3 结论

转向酸稠化剂中表面活性剂CQYS-1、CQYS-2与多烷基吡啶季胺盐缓蚀剂的最佳质量比为67.2:12.8:20。智能转向酸起黏迅速,且具有一定的初始黏度,在90℃、170 s⁻¹下连续剪切60 min后的黏度

约为20 mPa·s,有效降低了酸液在储层中的滤失。在地层中随着酸岩反应的进行,酸液黏度增加。当反应生成的氯化钙浓度较高时,黏弹性胶束出现断裂甚至表面活性剂发生盐析现象,转向酸实现智能破胶。酸液具有较强的溶蚀能力,岩心酸化后渗透率提高倍数达到约20倍,可有效改善碳酸盐储层。在长庆油田苏里格气田成功施工15井次,施工时仅需用配液车将稠化剂与15% HCl简单混合便可形成仅有一种添加剂的转向酸,实现了“即时在线”的连续混配模式。施工过程油压显示转向作用明显,酸化改造后返排液黏度1.5~4.5 mPa·s,返排率超过80%。

参考文献:

- [1] 李小玲, 丁里, 石华强, 等. 新型清洁转向酸的研制及性能评价[J]. 陕西科技大学学报, 2014, 32(6): 105—109.
- [2] 贾新峰, 李建丽. 转向酸化技术综述[J]. 内蒙古石油化工, 2008(22): 79—82.
- [3] 何春明, 陈红军, 王文耀. 碳酸盐岩储层转向酸化技术现状与最新进展[J]. 石油钻探技术, 2009, 37(5): 121—125.
- [4] 刘新全, 易明新. 粘弹性表面活性剂压裂液[J]. 油田化学, 2001, 18(3): 273—277.
- [5] 方少仙, 侯方浩. 石油天然气储层地质学[M]. 山东: 石油大学出版社, 1998: 16—24.
- [6] 邱小庆, 杨文波, 付振永, 等. 清洁转向酸在塔河油田储层改造中的应用[J]. 新疆石油天然气, 2013, 9(2): 51—55.
- [7] 刘俊, 郭拥军, 刘通义, 等. 粘弹性表面活性剂研究进展[J]. 钻井液与完井液, 2003, 20(2): 51—55.
- [8] 王志权. 储层非均质性及其对注水开发效果的影响[J]. 内蒙古石油化工, 2009(8): 215—217.
- [9] 李克智, 徐兵威, 秦玉英, 等. 致密碳酸盐岩气藏转向酸压裂技术研究[J]. 西南石油大学学报(自然科学版), 2013, 35(2): 97—101.
- [10] 丁振军. 表面活性剂的复配及应用性能研究[D]. 无锡: 江南大学, 2007: 1—3.
- [11] 陈志华, 王涛, 吴晓宁, 等. 苏里格气田东区下古马五₄储层特征及综合分类评价研究[J]. 石油化工应用, 2015, 34(4): 83—87.
- [12] 李锴, 刘会强, 李建山, 等. 脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸钠黏弹性胶束及其流变与破胶性能[J]. 日用化学工业, 2014, 44(6): 306—311.
- [13] ZHANG Jin, ZHANG Mei, ZHANG Shicheng, et al. Development and field pilot of a novel viscoelastic anionic-surfactant (VES) fracturing fluid [C]//SPE Western Regional Meeting. Anaheim, California, USA, 2010, SPE133596.

(下转第74页。to be continued on p.74)

liquid produced by high permeability pipe from 80% to 55% , and increased the volume fraction of liquid produced by low permeability pipe from 20% to 45% , the comprehensive recovery increased by 16.9%. It was indicated that the system had excellent selective channeling sealing effect and diverting ability, which could play a good role in channeling control and plugging, and effectively improve the oil displacement effect of steam flooding.

Keywords: *offshore heavy oil thermal recovery; alkali lignin sealing system; gelation strength; gelation time; plugging and sealing*

(上接第46页。continued from p.46)

Development and Application of Instant and Intelligent Diverting Acid

GAO Feng¹, HU Jun¹, CHENG Fang¹, CHENG Xiaoliang¹, ZHAO Zhongcong²

(1. Xi'an Changqing Chemical Group Company Ltd, Changqing Oilfield Branch Company, PetroChina, Xi'an, Shaanxi 710018, P R of China; 2. College of Petroleum Engineering, Yangtze University, Wuhan, Hubei 430100, P R of China)

Abstract: In Changqing oilfield, there is a wide variety of additives for acidizing liquids, which makes it impossible to apply immediately on-site after mixing. To improve this problem, two kinds of amphoteric surfactants, CQYS-1 and CQYS-2, were prepared from oleic acid and *N,N*-dimethyl-1, 3-propanediamine, and compounded with multi-alkyl pyridine quaternary-ammonium-salts to form thickening agent. As the sole additive of the acid, this compound thickening agent was added to 15% HCl solution in proportion of 2.2%—2.6% to prepare diverting acid. The formula of thickening agent was optimized, the properties of diverting acid were studied, and the application was carried out in Sulige gas field of Changqing oilfield. The results showed that the optimum mass ratio of CQYS-1, CQYS-2 and corrosion inhibitor was 67.2: 12.8: 20. The thickening agent quickly dispersed or dissolved when exposed to water, and immediately became sticky when exposed to acid. The thickening rate was over 95% of the acid system when the temperature ranged from 0 to 30°C. The diverting acid had good resistance to high temperature and shearing. When the dosage of HCl was 15%, fresh acid viscosity was around 60 mPa·s. It rose to 110 mPa·s when the dosage of HCl decreased to 8%—10%. Finally, the acid viscosity decreased to below 5 mPa·s when the dosage of HCl was less than 6%. Intelligent steering and intelligent breaking were realized during the reaction between acid and rock. In the core flooding experiment, the permeability of core increased remarkably after diverting acid flooding. This diverting acid was successfully applied to a total of 15 wells in Sulige gas field of Changqing oilfield. The on-site application immediately after mixing was realized, indicating obvious diverting effect.

Keywords: *instant; surfactant; thickening agent; corrosion inhibitor; diverting acid; automatically breaking*

(上接第57页。continued from p.57)

3.41 times after 192 hours of hydration and expansion, which indicated that the DPCD had a good effect of hydration and expansion. In the process of injection, some supramolecular DPCD systems would stay at the end face of the core, resulting in the end face effect. The lower the permeability was, the more serious the end face effect was. The increase of injection speed could make the DPCD system enter the core deeply, which was conducive to the deep migration and sealing of the DPCD system. However, for heterogeneous reservoirs, high injection rate would make a part of the DPCD system enter into the low-permeability layer, resulting in a decrease of the suction differential pressure of the low-permeability layer and the final recovery factor. The alternative injection of water and the DPCD system could improve the final recovery to some degree.

Keywords: *dispersed profile control and drive system; injection speed; end effect; particle size distribution; transport and migration; alternate injection*