

砂岩油藏海水基酸液二次伤害的影响因素分析

李侠清, 张贵才, 葛际江, 蒋 平, 裴海华, 张 旋, 吴 昊

(中国石油大学石油工程学院, 山东青岛 266580)

摘要:使用 X 射线衍射技术分析海水基酸液中的伤害类型, 利用浊度法研究酸液类型、pH 值、海水稀释倍数以及电解质对二次伤害的影响。结果表明:海水基酸液配制及反应中的二次伤害以 MgF_2 、 CaF_2 为主; 相比土酸体系, 多氢酸具有更好的抑制二次伤害的性能; 增大酸液中 HCl 的用量、对海水进行稀释以及使用合适的电解质都可以抑制沉淀的生成。在酸效应、络合效应和一种特殊的反常同离子效应的基础上, 研制出能够有效抑制酸液配制及反应中二次伤害的海水基酸液体系。

关键词:海水; 酸化; 砂岩油藏; 二次伤害; 反常同离子效应

中图分类号:TE 53 **文献标志码:**A

引用格式:李侠清, 张贵才, 葛际江, 等. 砂岩油藏海水基酸液二次伤害的影响因素分析[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2017, 41(3): 161-168.

LI Xiaqing, ZHANG Guicai, GE Jijiang, et al. Analysis on the influencing factors of secondary damage of seawater-based acid on sandstone reservoir[J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2017, 41(3): 161-168.

Analysis on the influencing factors of secondary damage of seawater-based acid on sandstone reservoir

LI Xiaqing, ZHANG Guicai, GE Jijiang, JIANG Ping, PEI Haihua, ZHANG Xuan, WU Hao

(School of Petroleum Engineering in China University of Petroleum, Qingdao 266580, China)

Abstract: The damage type of seawater-base acid was analyzed by X-ray diffraction technology. And the effects of acid types, pH value, dilution ratio of seawater and electrolytes on the secondary damage were studied by the turbidity method. It is found that the damage in seawater-based acid preparation and reaction is mainly formed by MgF_2 and CaF_2 . Compared with mud acid system, multi-hydrogen acid is better in mitigating the secondary damage. Increasing the amount of HCl, diluting seawater and using appropriate electrolytes can also effectively inhibit the precipitations. Based on the analysis of the acid effects, the complexation effect, and a special kind of abnormal common-ion effect, one seawater-based acid system that can eliminate the secondary damage in sandstone matrix treatment is developed.

Keywords: seawater; acidizing; sandstone reservoir; secondary damage; abnormal common-ion effect

酸化技术是海上油田增产增注较常用的措施^[1]。增大酸化用量, 强化酸化规模, 让酸液更多地进入深部地层, 是改善注水开发效果可行方法^[2], 但是酸液用量的提高将会大幅增加材料和运

输成本。一些海上油田使用脱硫海水驱油^[3], 另外, 钻井液^[4-5]、完井液^[6]、压裂液^[7-8]、调剖堵水剂^[9-10]等均开发出了海水基体系。这些工作液与地层几乎不发生反应, 主要难点在于如何抑制高矿化

收稿日期: 2016-11-03

基金项目:国家自然科学基金项目(51474234, 51574266); 山东省自然科学基金重点项目(ZR2014EZ002, ZR2012EEM007); 中国石油科技创新基金项目(2015D-5006-0205); 中央高校基本科研业务费专项(14CX05019A)

作者简介:李侠清(1989-), 男, 博士研究生, 研究方向为油田化学与油水井增产增注。E-mail: reddevillxq@163.com。

通讯作者:张贵才(1966-), 男, 教授, 博士, 博士生导师, 研究方向为油田化学与提高采收率。E-mail: 13706368080@VIP.163.com。

度对体系性能的影响。海水基酸液由于涉及与地层矿物的反应,多种因素都可能引起对地层的伤害。Berry等^[11]针对碳酸盐岩油藏酸化提出了海水基酸液体系,目的是抑制海水中的硫酸根离子与酸岩反应后生成的钙离子结合生成的硫酸钙沉淀^[12]。从沉淀溶解平衡的角度看,硫酸钙沉淀溶度积较大,可以通过加入整合剂等多种方法进行抑制,处理起来并不复杂。对于砂岩油藏酸处理,由于酸液中包含成分的种类繁多,酸岩反应更为复杂^[13-15],各步反应中潜在的多种伤害都可能被海水放大,因此用海水配制砂岩油藏酸化液的难度比碳酸盐岩油藏大的多^[16]。配制中首要问题就是 HF 与酸液中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 极易生成难溶的 CaF_2 、 MgF_2 ^[17],这些沉淀不仅会消耗大量的酸液有效成分,降低体系的可注入性,更会对地层造成的严重的二次伤害,影响最终的酸化效果。笔者通过室内试验研究抑制酸化中可能形成的氟化物沉淀,分析二次沉淀生成的影响因素,探索减小砂岩油藏海水基酸化中二次伤害的有效方法。

1 实验材料与方法

1.1 仪器、药品与材料

实验试剂:盐酸、氢氟酸、氯化钠、氯化钾、氯化铵、无水氯化钙、六水合氯化镁、无水硫酸钠等,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司。多氢酸由中海油服提供,实验用水为去离子水。

实验仪器:AL204 型电子天平(梅特勒-托利多仪器有限公司,美国)、754 型紫外可见分光光度计(上海光谱仪器有限公司)、SH-C 型恒温振荡水浴锅(江苏金坛中大仪器厂)、X 射线粉末衍射仪(帕纳科公司,荷兰)等。

1.2 实验方法

1.2.1 海水基酸液的配制

海水基酸液体系主要有海水基氢氟酸和海水基多氢酸 2 种。其中,多氢酸主要由有机膦酸(MH)与氟盐(MF)组成,分别可以电离出 H^+ 和 F^- ,结合形成 HF 与岩石发生反应。有机膦酸存在一定的阻垢、螯合作用^[18],因此可能会有抑制氟化物沉淀的作用。

海水基氢氟酸体系是通过向一定量的模拟海水加入 1.4% 的 HF 得到。配制海水基多氢酸体系主要方法为:①将 2% MH 与一定量模拟海水混合,用磁力搅拌器搅拌 5 min;②向溶液中加入 2% MF,继续搅拌至 MF 充分溶解。MH 可以预先络合海水

中的部分钙镁离子,这样配制出的海水基多氢酸浊度最低。

1.2.2 浊度法测量海水基酸液沉淀量

海水基酸液中的沉淀量有多种表征方法,如质量法、离子浓度分析法等。试验采用水处理行业中通用的浊度法,使用分光光度计对海水基酸液的浑浊程度进行测量,可以定量判断不同条件下配制的海水基酸液中沉淀量。该方法直观、准确、重现性好,适用于强酸性、高浓度的溶液。浊度测量参照分光光度法(GB-13200-91),标准溶液由硫酸肼与六次甲基四胺混合而成,在此基础上配制标准系列。取少量标准系列于 10 mm 光程的聚苯乙烯比色皿中加至标线,在 680 nm 波长下使用分光光度计分别测量其分光度,绘制标准曲线,结果见图 1。

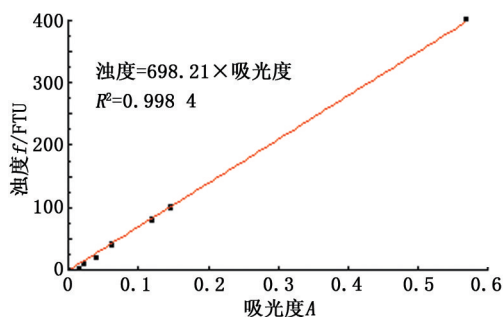


图 1 浊度与吸光度标准曲线

Fig. 1 Standard curve of turbidity and absorbance

测定样品时,须用磁力搅拌器充分搅拌,然后加入比色皿中测定其吸光度,计算浊度。

使用浊度法测量 2 种海水基酸液配制过程中的沉淀情况。设计了一系列单因素实验研究两种酸液体系中沉淀的影响因素。

1.2.3 溶蚀率的测定

酸液溶蚀率的测定方法参见 SY/T5886-2012,步骤如下:①将岩样研磨后,过 100~120 目标准筛,用蒸馏水洗涤筛出的岩样粉末,放在电热恒温鼓风干燥箱中 105 °C 下烘干至恒重;②按固液比 1:20 (g/mL)量取一定量的酸液,酸液体积不能超过 50 mL,在电子天平($d=0.1$ mg)上称出质量为 m_1 的岩样粉末,置于塑料反应试剂瓶中,同时称量滤纸的质量 m_0 ;③向塑料反应试剂瓶中加入酸液,盖上瓶盖,摇匀后,将塑料反应试剂瓶放入 70 °C 的水浴恒温振荡器中,实验开始计时;④达到设定时间后,取出塑料反应试剂瓶,在抽滤装置上用蒸馏水过滤,分离出的滤渣用蒸馏水洗涤至中性。将滤渣连同滤纸一起置于表面皿中,在 105 °C 下烘干至恒重,称量出滤渣和滤纸的质量 m_2 ;⑤计算酸液对岩样的溶蚀率

$(R):R=(m_1-(m_2-m_0))/m_1。$

2 结果分析

2.1 海水基酸液潜在伤害类型

为了更贴近真实海水的组成,模拟海水囊括了真实海水中浓度大于 1 mg/kg 的全部元素^[19],其中,NaCl、MgCl₂、Na₂SO₄、CaCl₂、KCl、NaHCO₃、KBr、H₃BO₃、SrCl₂、NaF 的质量分数分别为 23.98‰、5.029‰、4.01‰、1.14‰、0.699‰、0.172‰、0.1‰、0.0254‰、0.0143‰、0.0029‰,共计 35.1726‰;离子强度为 0.7 mol/kg;电导率为 3.07 ms/cm。

配制过程中可能与含有 HF 成分的酸液反应的物质主要有:

$Mg^{2+}+F^{-}=MgF_2, k_{sp}=6.4\times10^{-9}$,溶解度为 7.325×10^{-3} ,

$Ca^{2+}+F^{-}=CaF_2, k_{sp}=3.95\times10^{-11}$,溶解度为 8.575×10^{-3} ,

$Ca^{2+}+SO_4^{2-}=CaSO_4, k_{sp}=4.93\times10^{-5}$,溶解度为 0.255,

$Sr^{2+}+F^{-}=SrF_2, k_{sp}=2.8\times10^{-9}$ 。

将海水与 1.4% HF 混合生成的沉淀过滤、洗涤后进行 X 射线衍射 (XRD) 分析,实验结果见图 2。MgF₂(41-1443) 和 CaF₂(48-1298) 的标准谱图为图中底部竖线。结果表明,配制过程中酸液中的主要沉淀物以 MgF₂ 和少量 CaF₂ 为主,并没有 CaSO₄ 沉淀产生,这是因为海水中所含初始 Ca²⁺ 浓度并不高, Ca²⁺ 更倾向于生成 *k_{sp}* 更小的 CaF₂ 沉淀。而 Sr²⁺ 在海水中的含量较少 (<9.02×10⁻⁵ mol/L), 实验中并未检测到其存在。

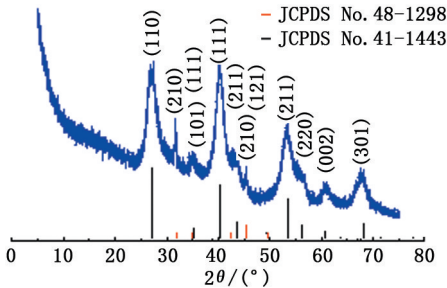


图 2 海水与氢氟酸混合后生成沉淀的 XRD 谱图
Fig. 2 X-ray diffraction pattern of precipitates of seawater-based hydrofluoric acid

此外,反应过程中的 HF 接触碳酸盐岩也会产生氟化物沉淀。由于酸液中的 F⁻ 浓度较高,沉淀溶度积较小,因此这种沉淀一旦形成,将会对地层造成非常大的伤害。

2.2 海水基酸液配制过程中潜在伤害的影响因素

2.2.1 酸液类型

氢氟酸和多氢酸是目前海上砂岩油藏酸化中最常用的 2 种酸液体系。

用海水配制含有 1.4% HF 的氢氟酸以及含有 2% MF 和不同浓度 MH 的多氢酸,充分搅拌后测量溶液浊度随时间的变化,结果见图 3。

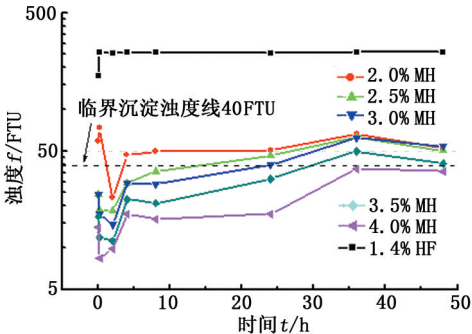


图 3 不同的海水基酸液体系浊度随时间的变化
Fig. 3 Change of turbidity with time in different seawater-based acid systems

对于氟化物沉淀,临界沉淀浊度约为 40 FTU,高于此浊度,则溶液肉眼可见明显浑浊状态,长时间静置会有沉淀析出,低于此浊度,溶液较为澄清。总体上看,总氟含量相同的海水基多氢酸浊度较海水基氢氟酸低很多,这说明多氢酸对于抑制海水基酸液中的氟化物沉淀具有明显的作用。

海水与氢氟酸混合后,溶液的浊度在几分钟内迅速升高,之后一直保持稳定,表明沉淀生成速度较快。海水基多氢酸溶液的浊度先下降再升高,在 2 h 处达到最小值,体系沉淀的形成有一个复杂的变化过程。这一过程与溶液中的沉淀-溶解-络合平衡有关。有机膦酸 MH 对于 Ca²⁺、Mg²⁺ 等存在络合作用,而 MF 电离出的 F⁻ 会和 Ca²⁺、Mg²⁺ 生成沉淀。二者间存在对二价金属阳离子的竞争结合。反应开始时,MF 电离出的游离 F⁻ 较少,与 Ca²⁺、Mg²⁺ 相遇生成沉淀的几率较低,从而在与 MH 的竞争中处于下风。同时,MH 不断解离出 H⁺,也会通过酸效应增大沉淀的溶解度,导致已生成的沉淀的逐渐解离。但是随着时间的推移,MF 电离程度加大,游离 F⁻ 浓度变高,对 Ca²⁺、Mg²⁺ 吸引力增强,在竞争中占据优势,导致沉淀量逐渐增大。

此外,随着 MH 浓度的增大,溶液浊度逐渐降低,表明更多的 MH 可以有更强的络合作用抑制沉淀,2.5% 以上的 MH 可以使溶液在 24 h 内保持稳定,4% 以上的 MH 可以使溶液保持 48 h 以上的稳

定。然而过高的 MH 也会带来较大的成本问题。现场 MH 一般采用 2.4% MH。

2.2.2 总氟含量

进一步降低 MH 含量到 2%, 改变 2 种海水基酸液中总氟浓度, 密封静置 12 h 后, 测量酸液浊度, 结果见图 4。

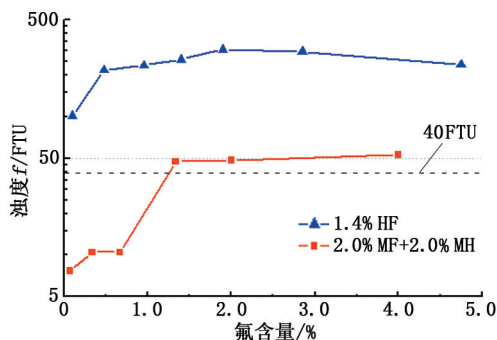
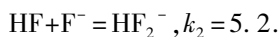
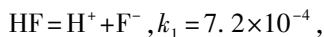


图 4 不同总氟含量的海水基酸液浊度

Fig. 4 Turbidity of seawater-based acid with different total fluoride content

从图 4 看出, 随着总氟含量的增大, 海水基氢氟酸溶液浊度先增大后减小, 表明沉淀量先增多后减少, 在 HF 浓度为 2% 时达到峰值。这是因为 HF 溶液中存在两步反应:



低 HF 浓度 (<0.25%) 下, 溶液中主要发生第一步反应, 此时酸液中的钙镁离子过量, 故最终沉淀量取决于 HF 量。HF 浓度高于 0.25% 后, HF 过量, 钙镁离子沉淀完全, 因此最终沉淀量的差别不大。但 HF 浓度 (>2%) 过高, 第二步反应幅度增大。由于第二步反应的平衡常数 k_2 较大, 因此高 HF 浓度下, 该反应占据主导地位, 导致溶液中游离 F^- 浓度降低, 同时电离出更多的 H^+ , 促进了沉淀的溶解。以上现象表明, 降低总氟含量可以减小伤害的程度, 但是总氟含量过低将会影响酸化效果, 因此可以考虑控制游离 F^- 的浓度减小沉淀的生成, 如向体系中引入更多的 H^+ 与游离 F^- 结合。

2.2.3 HCl 浓度

向海水基多氢酸 (2% MH+2% MF) 及海水基氢氟酸 (1.4% HF) 中加入不同浓度的盐酸, 测量海水基酸液的浊度, 结果见图 5。

无论是氢氟酸还是多氢酸, 浊度随 HCl 浓度的增大而减小, 表明盐酸的加入可以抑制沉淀的生成。HCl 浓度高于 2% 后, 溶液近乎澄清。这种显著的酸效应是因为较高浓度的 H^+ 一方面抑制了氢氟酸

的电离, 另一方面可以与沉淀解离出的 F^- 结合生成弱电解质 HF, 从而使沉淀重新溶解。实际使用时, 可以通过提高盐酸使用浓度、追加盐酸后置液段塞等工艺, 维持较低 pH 值, 以抑制伤害的形成。通常, 酸化后返排出的残酸 pH 仅为 2~3, 而土酸中 HCl 浓度须始终保持在 2% 以上才能有抑制沉淀的效果, 因此在酸化末期 HCl 浓度很难达到要求, 沉淀可能会再次析出。多氢酸只须维持在 1% 以上, 实现起来相对容易。

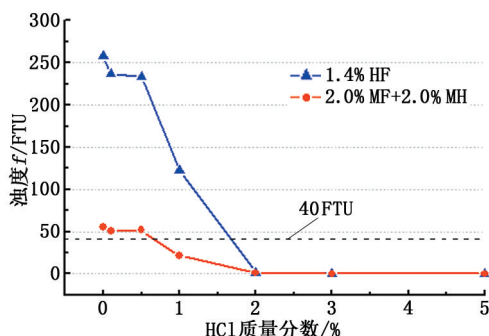


图 5 不同 HCl 浓度的海水基酸液浊度

Fig. 5 Turbidity of seawater-based acid with different HCl concentration

2.2.4 海水稀释倍数

将海水与去离子水按一定比例混合后配制海水基酸液, 其浊度见图 6。

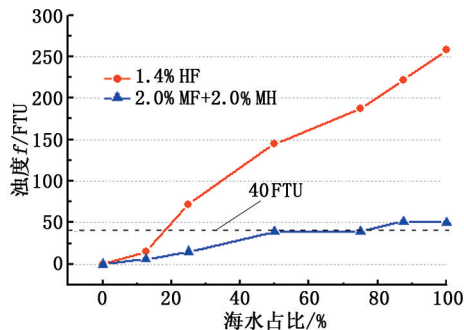


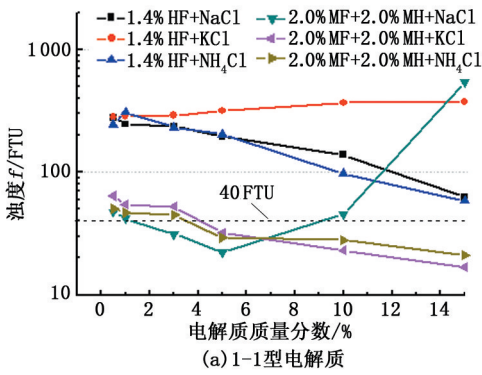
图 6 海水稀释对酸液浊度的影响

Fig. 6 Turbidity of seawater-based acid with different seawater dilution ratio

研究表明, 海水稀释倍数越大生成的沉淀越少。对于海水基氢氟酸, 只有将海水按质量比 1:8 稀释后, 溶液较为澄清, 而对海水基多氢酸, 这一比例可以提高到 1:2。这说明使用海水稀释也是可以减少海水基酸液中沉淀的方法, 尤其对海水基多氢酸效果较好。但是, 只有在高稀释倍数的条件下才能实现溶液澄清, 因此海水稀释的方法在实际应用时有很大的限制, 并不能彻底解决海水基酸化中沉淀的生成的问题。

2.2.5 电解质

用海水配制氢氟酸和多氢酸体系,溶液中分别



加入不同浓度的 NaCl、KCl、NH₄Cl、MgCl₂、CaCl₂, 使用分光光度计测量溶液浊度,结果见图 7。

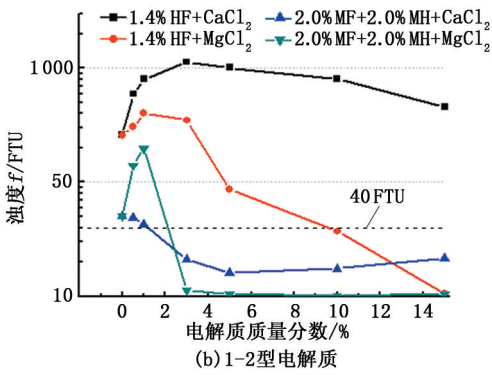


图 7 不同浓度电解质对海水基酸液浊度的影响

Fig. 7 Effect of different concentrations electrolyte on turbidity of seawater-based acid

由图 7(a) 看出,向海水基酸液中加入 1-1 型电解质,除了个别组外,沉淀量随着电解质的加入逐渐减少,这是因为电解质的加入可以通过增大离子强度而降低沉淀物质的活度系数,从而促使沉淀解离。此外,电解质也可以促进弱酸电离出更多的 H⁺,增大氟化物的溶解度。

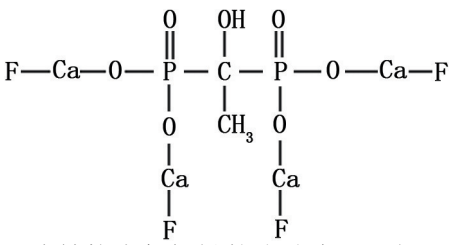
值得注意的是,实验中出现了几个特殊的现象。首先,NaCl 浓度较高时,海水基多氢酸中的沉淀反而有所升高,这是因为 Na⁺ 与有机膦酸 MH 反应生成的钠盐溶解度较低,从溶液中析出。另外,加入 KCl 对 HF 中沉淀的生成也有促进作用,这是因为高浓度下的 K⁺ 易与 F⁻ 形成离子对而在 MgF₂、CaF₂ 表面产生共沉淀现象^[20]。

尽管 Na⁺ 和 K⁺ 可以抑制沉淀的生成,但是 2 种离子易与酸岩反应产生的 SiF₆²⁻ 结合生成难溶沉淀,不能向酸液中加入这 2 种离子来抑制沉淀的生成。NH₄⁺ 不仅不会造成二次伤害,同时具有防止黏土膨胀的作用,因此高浓度的氯化铵可以用于海水基体系中沉淀的抑制。

由图 7(b) 看出,海水基氢氟酸的浊度随 CaCl₂ 浓度的增大先上升后降低,这是因为加入的 Ca²⁺ 与酸液中过量的 F⁻ 继续反应,导致更多的沉淀生成,同时溶液中存在的同离子效应也使沉淀反应进行程度加大。CaCl₂ 浓度高于 3% 后,F⁻ 基本沉淀完全。此后继续加入 CaCl₂,盐效应开始发挥作用,溶液中离子强度的提高,沉淀物质活度系数降低,从而使部分沉淀重新溶解。从总体上看,加入 CaCl₂ 后沉淀量将大幅增加。

对于海水基多氢酸,浊度随钙离子浓度的增大而减小,且溶液黏度并未发生明显变化。考虑到

Ca²⁺ 是构成沉淀的离子之一,理论上对沉淀的生成有促进作用,而实验中的沉淀量不增反减,表现出反常的同离子效应。这种反常的同离子效应跟有机膦酸 MH 的去质子化程度有关系,随着钙离子浓度的增大,MH 对 Ca²⁺ 络合量增大,H⁺ 解离程度加剧,形成如下结构^[21]:



由于该结构中氟钙键较为稳定,导致 F⁻ 浓度大幅降低,从而减少了沉淀生成。这种特殊的作用提供了一种解决海水基酸液中二价离子沉淀的方法,即通过 Ca²⁺ 和多氢酸预先络合的方式,可以配制出澄清的酸液体系。该体系主要通过减少游离氟离子浓度来抑制沉淀,因此在钙镁离子浓度较高的溶液中使用。这样做的一个好处是可以有效防止酸液与碳酸盐岩反应中产生的钙镁离子与 F⁻ 结合生成沉淀。

海水基酸液的浊度随着 Mg²⁺ 的增多先上升后下降,Mg²⁺ 浓度较高时,溶液浊度甚至可以降到 10 FTU 以下。此时,海水基氢氟酸呈现溶胶状态(图 9),运动黏度高达 6 000 mm² · s⁻¹,但动力黏度较低,剪切条件下具有一定流动性。这是因为随着 Mg²⁺ 浓度的增大,生成的沉淀会逐渐增多,当 F⁻ 全部反应完成后,继续增大 Mg²⁺ 浓度,Mg²⁺ 与 F⁻ 以链状络合物的形式结合,形成一种胶状沉淀。因此尽管溶液较为清澈,但注入地层会造成更大的伤害。

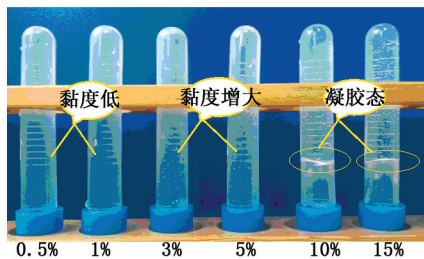


图 8 加入不同质量分数 MgCl_2 的海水基氢氟酸溶液状态

Fig.8 Seawater-based hydrofluoric acid with different mass fraction of MgCl_2

海水基多氢酸中的有机膦酸组分 MH 对 Mg^{2+} 存在络合作用,但是由于二者的结合能力不如 F^- 与 Mg^{2+} 作用强,因此加入低浓度的 MgCl_2 后,仍有大量的 Mg^{2+} 会和 F^- 结合生成沉淀。随着 MgCl_2 加入量的增大,MH、 Mg^{2+} 、 F^- 之间将会形成与前面提到的加入 CaCl_2 后的溶液相似的结构,导致沉淀迅速降低。与氢氟酸相比较,海水基多氢酸中加入 MgCl_2 后尽管不会出现凝胶现象,但是高浓度下酸液黏度有所上升,表明酸液中也有部分 MgF_2 胶状沉淀生成。

由于海水基多氢酸存在反常同离子效应,可以通过预络合钙镁离子来抑制沉淀的生成。当 CaCl_2 、 MgCl_2 含量高于 3% 后,溶液浊度低于 40 FTU,满足注

人性要求。但是钙镁离子浓度过高一方面会加重成本,另一方面还可能在酸化结束后引起地层结垢,因此确定海水基多氢酸中引入 CaCl_2 、 MgCl_2 含量的安全范围为 3% ~ 5%。

2.3 砂岩油藏海水基酸化体系构建

在多海水基氢酸的基础上,通过钙离子预络合的方式,配制出 2% MH+2% MF+3% CaCl_2 +10% HCl 的酸液体系,与不同类型岩石矿物反应,并与其它体系进行对比,研究体系溶蚀性能及对沉淀的抑制能力的差异。

2.3.1 碳酸盐反应模拟

配制多种海水基酸液体系,每 100 g 溶液中加入 14.67 g CaCO_3 。测量一段时间内的浊度,结果见表 1。

从表 1 看出,前五组溶液在反应后均较为浑浊。尽管加入盐酸的海水基酸液体系在反应前可以保持澄清状态但是反应后溶液变浑,表明单纯依靠配制时加入 HCl 控制 pH 值来保持溶液澄清有一定的风险。随着酸岩反应的进行,pH 值升高,溶液中的钙离子浓度升高,很容易导致大量的氟化物沉淀生成,造成酸化失败。同样,加入 10% NH_4Cl 的海水基多氢酸体系反应后溶液不再清澈,沉淀增加。通过钙离子预络合的方式配制的酸液体系受 pH 值影响较小,在与碳酸盐岩反应中不会产生沉淀。

表 1 海水基酸液与碳酸钙反应溶液浊度 (FTU) 变化

Table 1 Turbidity change during reaction between seawater-based acid and calcium carbonate

阶段	1.4% HF	1.4% HF+ 10% HCl	2% MH+ 2% MF	2% MH+2% MF+ 10% HCl	2% MH+2% MF+ 10% NH_4Cl	2% MH+2% MF+3% CaCl_2 + 10% HCl
反应前	258.14	0	176.65	0	28.92	3.49
反应后	487.56	508.54	143.83	50.43	139.61	17.45

2.3.2 铝硅酸盐矿物反应模拟

表 2 是不同酸液体系与铝硅酸盐矿物反应 4 h 后溶蚀率的情况,反应温度为 70 $^{\circ}\text{C}$ 。

从表 2 看出,淡水基体酸液系比海水基体系有更高的溶蚀率。这是由于海水基酸液容易生成氟化物沉淀,影响最终的溶蚀率。盐酸存在的情况下酸液的溶蚀率比不加盐酸时更高,因为盐酸对于砂岩酸化有一定的催化作用,同时,盐酸本身也可以和黏土矿物反应,提高酸液整体的溶蚀能力。前文提到的使用钙离子预络合的方法尽管可以防止酸液与碳酸盐岩反应生成的沉淀,但是对体系溶蚀率影响较大。而加入 HCl 后,该体系的溶蚀能力大幅提升。尤其是处理伊利石以及钙基蒙脱石等含有金属元素的黏土矿物时,其溶蚀率远高于常规酸液。表明在

酸效应、络合效应和反常同离子效应的综合作用下,该体系具有不弱于淡水配制的酸液的溶蚀能力,同时可以有效抑制海水基酸液与岩石反应中二次伤害的生成,这是其他酸液体系无法实现的功能。

为了进一步确定海水基酸液体系对不同海域实际海水的适用性,分别从渤海油田锦州区块和胶州湾近海区域对海水取样后进行酸岩反应实验,结果见表 3 及表 4。

结果表明,该酸液体系与实际海水配伍性良好,与碳酸钙反应后溶液仍然能保持澄清状态,同时对铝硅酸盐矿物具有较好的溶蚀能力。相对而言,由于实际海水含有一定量的悬浮态不溶物,因此反应后浊度比模拟海水稍高,溶蚀率略低于模拟海水,但相差不大。

表 2 酸液与铝硅酸盐矿物反应 4 h 后的溶蚀率(%)

Table 2 Dissolution rate of acid and aluminum silicate mineral after 4 h reaction

体系	石英	高岭石	伊利石	钙基蒙脱石
2% MF+2% MH+淡水	7.13	31.47	15.6	-51.6
2% MF+2% MH+10% HCl+淡水	7.27	55.33	23.53	-2.8
2% MF+2% MH+10% HCl+海水	7.07	53.67	2.07	-32.53
2% MF+2% MH+3% CaCl ₂ +海水	5.8	-41.67	9.73	-31.47
2% MF+2% MH+3% CaCl ₂ +10% HCl+海水	8.33	40.27	21.73	22.6

表 3 实际海水配制的酸液与碳酸钙反应溶液浊度(FTU)

Table 3 Turbidity change during the reaction between calcium carbonate and acid prepared by real seawater

阶段	锦州海水	胶州湾海水
反应前	4.48	6.32
反应后	16.73	19.14

表 4 实际海水配制的酸液与铝硅酸盐矿物反应 4 h 后的溶蚀率(FTU)

Table 4 Dissolution ratio of acid prepared by real seawater to aluminum silicate mineral after 4 h reaction

海水类型	石英	高岭石	伊利石	钙基蒙脱石
锦州海水	8.01	38.64	20.96	21.66
胶州湾海水	7.76	38.17	20.38	20.89

3 结 论

(1)海水基酸液配制容易生成氟化物沉淀,造成对地层的二次伤害。沉淀的主要成分为 MgF_2 和少量 CaF_2 ,这些沉淀会随酸液与碳酸盐岩、黏土矿物的反应进一步增多。

(2)含有有机膦酸组分的多氢酸比土酸体系具有更好的抑制二次伤害的能力。增大酸液中 HCl 的浓度、维持酸化过程中 HCl 浓度在 1% 以上,用淡水稀释海水以及使用合适的高浓度电解质如 NH_4Cl 等都可以抑制沉淀的生成。

(3)向海水基多氢酸中加入 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 可以减小沉淀量,这种反常同离子效应可以用来抑制沉淀的生成。在综合酸效应、络合效应和反常同离子效应的基础上,提出了一种海水基酸液体系,其特点是与碳酸盐岩反应后仍能保持澄清状态,同时对铝硅酸盐矿物具有较好的溶蚀能力,可以有效抑制酸岩反应中氟化物沉淀的生成。

参考文献:

[1] 江怀友,李治平,卢颖,等.世界海洋油气酸化压裂技术现状与展望[J].中外能源,2009,14(11):45-49.
JIANG Huaiyou, LI Zhiping, LU Ying, et al. Current situation and outlook of offshore acidizing and fracturing

techniques over the world [J]. Sino-Global Energy, 2009,14(11):45-49.
[2] 曲占庆,齐宁,王在强,等.低渗透油层酸化改造新进展[J].油气地质与采收率,2006,13(6):93-96.
QU Zhanqing, QI Ning, WANG Zaiqiang, et al. Progress of acidizing techniques in low-permeability reservoirs[J]. Petroleum Geology and Recovery, 2006,13(6):93-96.
[3] MCCUNE C C. Seawater injection experience an overview [J]. Journal of Petroleum Technology, 1982,34(10):2265-2270.
[4] WILLSON S M, DRISCOLL P M, JUDZIS A, et al. Drilling salt formations offshore with seawater can significantly reduce well costs[R]. SPE 87216, 2004.
[5] 邱正松,李照川,黄维安,等.无黏土相海水基钻井液低温流变特性[J].钻井液与完井液,2016,33(1):42-47.
QIU Zhengsong, LI Zhaochuan, HUANG Wei'an, et al. Low temperature rheology of clay-free seawater base drilling fluids[J]. Drilling Fluid & Completion Fluid, 2016,33(1):42-47.
[6] 任奕,张茂,陆原,等.渤海油田海水基环空保护液的开发[J].钻井液与完井液,2015,32(6):35-38.
REN Yi, ZHANG Mao, LU Yuan, et al. Development of seawater base annular space protection fluid used in Bohai Oilfield[J]. Drilling Fluid & Completion Fluid, 2015,32(6):35-38.
[7] ALMUBARAK T, ALKHALDI M, ALGHAMDI A, et al. Design and application of high temperature seawater based fracturing fluids in Saudi Arabia[C]//Offshore Technology Conference Asia. Kuala Lumpur, 2016.
[8] GAO Y, SHI Y, ZHOU F, et al. Development and application of continuously mixing seawater-based fracturing fluid system[R]. SPE 176494, 2015.
[9] 齐宁,刘志良,李晓军,等.海水基速溶调剖体系的研制与应用[J].大庆石油学院学报,2009,33(6):63-67.
QI Ning, LIU Zhiliang, LI Xiaojun, et al. Preparation of brine-based instant profile control system and its application[J]. Journal of Daqing Petroleum Institute, 2009,33(6):63-67.
[10] HE J, MOHAMED I M, NASR-EL-DIN H A, et al.

- Mixing hydrochloric acid and seawater for matrix acidizing: is it a good practice? [R]. SPE 143855, 2011.
- [11] BERRY S L, BOLES J L, SMITH K L, et al. Cost-effective acid stimulation of carbonates using seawater-based systems without calcium sulfate precipitation[R]. SPE 149997, 2012.
- [12] HE J, MOHAMED I M, NASR-EL-DIN H A, et al. Mitigation of calcium sulfate scale formation when seawater is used to prepare HCl-based acids[R]. SPE 151143, 2012.
- [13] GDANSKI R. Kinetics of tertiary reaction of HF on aluminosilicates[R]. SPE 31076, 1996.
- [14] GDANSKI R. Kinetics of the secondary reaction of HF on aluminosilicates[J]. SPE Production & Facilities, 1999, 14(4): 260-268.
- [15] GDANSKI R. Kinetics of the primary reaction of HF on aluminosilicates[J]. SPE Production & Facilities, 2000, 15(4): 279-287.
- [16] 朱桂林, 李根生. 滨南油田低渗欠注井酸化增注技术研究与应用[J]. 石油大学学报(自然科学版), 2003, 27(2): 70-73.
- ZHU Guilin, LI Gensheng. Application of acidizing and augmented injection technology to injection wells in low-permeability reservoir of Binnan Oilfield[J]. Journal of the University of Petroleum, China (Edition of Natural Science), 2003, 27(2): 70-73.
- [17] KUMAR A, YADAV N, RAO Y R L, et al. Identification of secondary & tertiary precipitants of sandstone acidization allows minimization of formation damage: a laboratory study[R]. SPE 152379, 2012.
- [18] MILLERO F J. Chemical oceanography[M]. Boca Raton: CRC Press, 2013.
- [19] 赵福麟. 采油用化学剂的研究进展[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2007, 31(1): 163-172.
- ZHAO Fulin. Research advances of chemicals for oil production[J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2007, 31(1): 163-172.
- [20] FRAYRET J, CASTETBON A, TROUVE G, et al. Solubility of $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, K_2SiF_6 and Na_2SiF_6 in acidic solutions[J]. Chemical Physics Letters, 2006, 427(4/5/6): 356-364.
- [21] BROWNING F H, FOGLER H S. Effect of precipitating conditions on the formation of calcium-HEDP precipitates[J]. Langmuir, 1996, 12(21): 5231-5238.
- (编辑 刘为清)