

微乳有机酸体系的研究与应用

赵英杰¹ 郝建华² 李芳芳¹ 陈亮¹

(1. 唐山冀油瑞丰化工有限公司; 2. 冀东油田陆上油田作业区)

摘 要 微乳有机酸体系的研究与应用有利于油气井稳产、增产, 注水井稳注、增注。以自研多氢酸(五级电离缓速酸)为内相, 柴油作为外相, 通过优选表面活性剂、助表面活性剂、酸化助剂等, 配置成均一、稳定的微乳酸体系, 并对其性能和酸岩反应效果进行评价。通过评价, 该体系与传统的缓速酸体系相比, 具有抗高温、缓速性能好、稳定性能与配伍性好等特点; 在采油作业区应用近 100 口酸化井, 平均有效率达 90% 以上, 平均有效天数大于 150 d, 注水压力下降 5~20 MPa。微乳酸体系具有很高的稳定性, 油/水界面超低, 具有一定驱油作用, 表面油包酸结构能够缓慢释放酸液, 达到深部酸化目的。

关键词 多氢酸; 酸化; 缓速; 表面活性剂

DOI: 10.3969/j.issn.1005-3158.2018.06.011

文章编号: 1005-3158(2018)06-0041-04

0 引 言

酸化是油气井稳产、增产, 注水井稳注、增注的重要措施之一^[1]。目前许多酸化方式, 主要是接触近井地点的堵塞, 对于接触深部地层效果欠佳, 归根结底在于酸液进入地层, 很快与地层岩石颗粒及污染物反应, 还未来得及进入地层深部就变成残酸, 加之地层压力、温度升高, 导致酸液反应速度更快。目前也有一些深部酸化的配方, 比如泡沫酸、乳化酸等, 但是由于酸稳定性差, 极易破乳, 酸化深度有限; 而传统的多氢酸、氟硼酸, 虽然能够缓慢释放氢离子, 但是酸液中氢离子不能有效与岩层中的碳酸盐成分反应, 起不到酸化解堵的作用^[2-5]。

微乳酸是把常规酸与油、表面活性剂以及助表面活性剂混合形成的一种均匀、透明的体系, 具有很高的稳定性。与乳状液相比, 微乳液是热力学稳定的分散体系, 在微乳液中, 油水界面张力、酸液黏度很低, 同时形成的油外相微乳液降低了氢离子释放速度, 提高了酸化距离^[6]。

本文以自研多氢酸(五级电离缓速酸)为内相, 柴油为外相, 通过优选表面活性剂、助表面活性剂、酸化助剂等, 配制成功均一、稳定的微乳酸体系, 并对其性能和酸岩反应效果进行评价, 从而为现场应用提供依据。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

柴油、多氢酸、多元缓速酸、盐酸、酸化缓蚀剂、酸化多效添加剂(缓蚀剂+铁离子稳定剂+助排剂+防

膨剂)脂肪醇聚氧乙烯醚(AEO-9)、十六十八烷基磺酸基甜菜碱(JS-33); 水浴锅、界面张力仪(TX-5000D)、电导率仪(梅特勒)。

1.2 微乳酸的制备

取 150 mL 柴油倒入 500 mL 烧杯中, 置于磁力搅拌器上, 开启搅拌, 加入一定比例的脂肪醇聚氧乙烯醚(AEO-9)、十六十八烷基磺酸基甜菜碱(JS-33), 待混合均匀后, 再加入多氢酸 130 mL 继续搅拌 10 min, 至溶液呈透明、均一的乳液。

1.3 微乳酸的表征

微乳实际上是纳米级别的小液滴, 液滴粒径在 0.01~0.1 μm 时为微乳或胶束乳, 形成透明或半透明的液体。本实验配制的微乳酸, 在显微镜下的小颗粒, 能够明显看到颗粒远远小于 1 μm , 甚至达到纳米级别, 小颗粒在酸化解堵应用中能够穿透低渗透储层, 实现深部酸化的作用。微乳酸在体式显微镜下的效果见图 1。

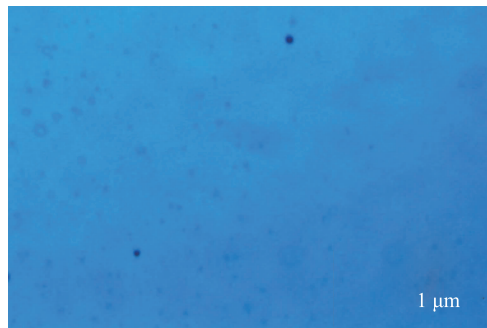


图 1 微乳酸在体式显微镜下的效果

2 结果与讨论

2.1 钢片腐蚀实验

根据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》规定的方法,采用静态挂片法,分别测定微乳酸、多氢酸两种酸液体系在 90 ℃时(水浴)对 N80 钢片的腐蚀速率,结果如表 1 所示。

表 1 多氢酸、微乳酸乳液对钢片的腐蚀速率

酸液种类	多氢酸	微乳酸	微乳酸(加入 2%缓蚀剂)
反应时间/h	4	4	4
钢片反应前质量/g	10.732 7	10.737 2	10.845 3
钢片反应后质量/g	10.037 8	10.331 4	10.828 7
质量差/g	0.694 9	0.405 8	0.016 6
腐蚀速率/ $\text{g} \cdot (\text{cm}^2 \cdot \text{h})^{-1}$	135.72	79.26	3.24

从表 1 可以看出,在相同条件下,微乳酸对钢片的腐蚀速度明显低于多氢酸,前者与后者相比,4 h 腐蚀速率降低了 41.6%。酸液经过微乳化后,酸液表面呈现油包酸型,在 90 ℃水浴中,微乳酸液由于温度的原因,导致原有的稳定体系遭到破坏,乳液中的酸液缓慢释放出来,降低了氢离子的释放速度,才使得微乳酸对钢片的腐蚀速率大大降低。

同时,根据标准,利用现有的缓蚀剂,加入到微乳酸中,进行相同的实验,腐蚀速率仅为 $3.24 \text{ g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$,满足标准 SY/T 5405—1996《酸化用缓蚀剂性能试验方法及评价指标》及现场油(套)管的缓释要求。

2.2 岩心溶蚀实验

2.2.1 岩心制备

取南堡油田 1-1 砂岩岩心块,放置粉碎机中粉碎,并过 80 目筛子,重复多次,制得均匀颗粒大小的岩心粉若干,放置干燥箱中于 $(105 \pm 1)^\circ\text{C}$ 干燥,直至恒重,放入干燥器中保存。

2.2.2 酸液溶蚀实验

根据标准 SY/T 5886—1996《酸化用缓蚀剂性能试验方法及评价指标》砂岩缓速酸性能评价方法,取 1 g 岩心样对 20 mL 酸液,将水浴锅开启,升至实验温度。

按照溶蚀时间为 30, 60, 120, 240, 360, 960, 1 440 min 每种酸液制备 7 个小样。反应达到预定时间后,取出烧杯,过滤,用蒸馏水冲洗,直至滤液呈中性。把残样连同滤纸放入干燥箱中 $(105 \pm 1)^\circ\text{C}$ 干燥,直至恒重。

不同种类酸液对岩心溶蚀速率对比见图 2。

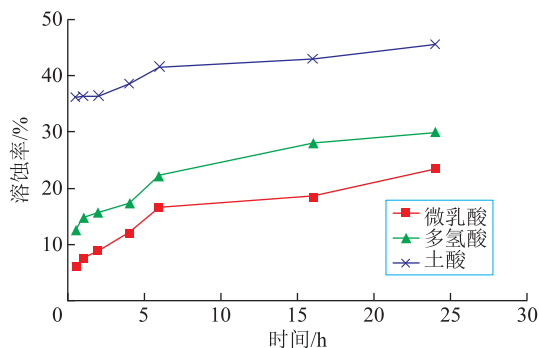


图 2 不同种类酸液对岩心溶蚀速率对比

从图 2 中可看出,土酸反应速度快,与岩心反应很快达到平衡,多氢酸溶蚀速度和溶蚀量明显低于土酸,其原因在于多氢酸本身为五级电离,释放氢离子缓慢,而微乳酸由于表面油包酸的结构,在反应过程中,酸液缓慢破乳,加之酸液又为多级电离,更减慢酸液反应速度,24 h 后,微乳酸的溶蚀量仅为土酸的 50%,多氢酸的 80%,且仍未达到平衡。因此,即使用量相同的情况下,微乳酸在地层中的运移及作用距离要远大于土酸,高于多氢酸。

2.3 乳化实验

取酸 40 g、油 10 g,两者混合均匀,油与酸均匀混合,无油渣生成,且黏度无异常增加。第二天,加热至 90 ℃,反应 4 h,经过 100 目筛子过滤,无任何油渣生成,结果见图 3。

实验结果表明:原油与酸均匀混合,筛过后无油渣产生,说明酸液与原油配伍性好,且反应前后黏度几乎无变化。

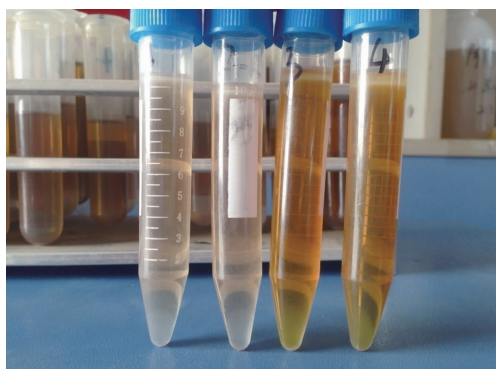


图 3 原油与酸混合后状态

2.4 稳定性实验

取 10 mL 微乳酸,放入塑料离心管中。样品编号:1[#]、2[#]为微乳酸原液,3[#]、4[#]为加入酸化缓蚀剂的微乳酸溶液。用离心机,在 2 000 r/min,转动

30 min, 观察现象。再将离心后的样品常温下放置一个月。如图 4 所示。



注:样品编号从左至右分别为 1#、2#、3#、4#。

图 4 微乳酸离心后放置一个月状态

反应完, 酸液未发现分层, 常温放置一个月后, 溶 3#、4# 上层有少量油析出, 溶液透明无杂质, 因此, 说明酸液体系均一、稳定。

2.5 破乳温度的测定实验

取 100% 纯微乳酸, 在 4 个离子塑料管中各加入 20 mL, 作为平行样, 用不同温度的水浴锅中, 观察酸液体系的破乳温度。

当水温到达 70 °C 时有两个样品底部有少量酸液破乳出来, 当水温达到 80 °C 时, 全部 4 个样品均破乳, 随着温度的升高, 下层酸液量逐渐增多。说明酸液体系稳定, 释放酸液速度缓慢, 对酸化解堵能够起到明显的缓速作用, 大大延长了酸化解堵的距离。

2.6 界面张力的测定

两种不同体系的酸液和地层水(原油同层位水体), 酸液体系配方如下:

酸液 1, JRWH-1 体系配方: 10% 的微乳酸 + 2% 多元缓速酸 + 8% 盐酸 + 2% 酸化缓蚀剂 + 1% 的酸化多效添加剂; 酸液 2, JRWY-1 体系配方: 10% 的微乳酸 + 10% 盐酸 + 2% 酸化缓蚀剂 + 1% 的酸化多效添加剂。

取过量的该地层水同层位的地层砂, 加入酸液, 放入 90 °C 水浴中, 反应完全, 放置室温, 成功制备两种体系的残酸, 按 1:1 比例, 分别取残酸和地层水同原油充分混合均匀后, 测定地层水与原油的界面张力值。残酸与原油界面张力随测试时间变化规律的曲线见图 5。

如图 5 所示, JRWH-1 残酸, JRWY-1 残酸, 远远小于地层水与原油的界面张力, 微乳酸体系可以较好地降低油水界面张力。

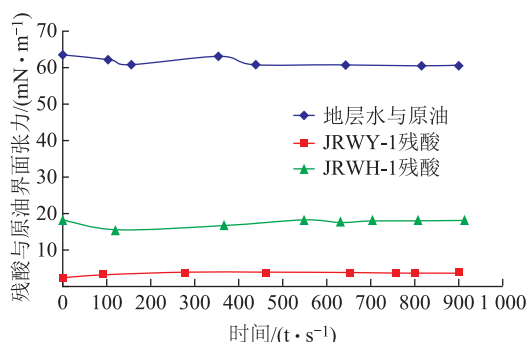


图 5 残酸与原油界面张力随测试时间的变化规律

2.7 电导率的测定

100% 的微乳酸酸液为油包酸状态, 在使用过程中, 需要润湿反转, 形成酸包油的状态才能使得酸液发挥作用, 为了探索微乳酸达到反转的浓度。根据油相的电导率低于自来水, 酸相的电导率却明显高于自来水, 测定一个区间不同百分含量微乳酸溶液并测定电导率, 与对应盐酸的电导率对比, 发生电导率明显增加的浓度即为微乳酸反转破乳含量。

分别取 100% 纯微乳酸和自来水作业基液, 按比例添加 10% 的盐酸溶液, 观察电导率的变化值。不同浓度与对应浓度盐酸的电导率对比见图 6。

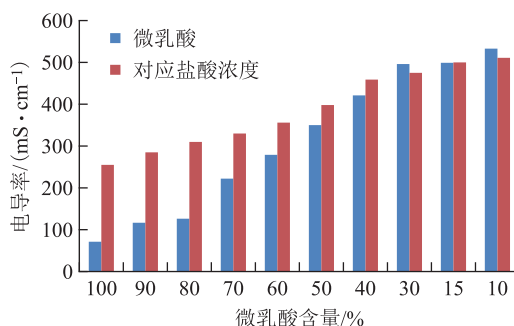


图 6 不同浓度与对应浓度盐酸的电导率对比

如图 6 所示, 不同含量微乳酸与对应盐酸的电导率曲线的交点即为微乳酸破乳反转的含量, 其中当微乳酸含量为 15% 时, 电导率基本持平, 继续增加酸液含量, 微乳酸的电导率超过对应盐酸的值, 说明此时微乳酸已经发生润湿反转, 该数据可为现场应用微乳酸的含量提供理论支持。

2.8 等电点的测定

等电点是两性电解质所带电荷因溶液的 pH 值不同而改变, 当两性电解质正负电荷数值相等时, 溶液的 pH 值即称为该物质的等电点。当外界溶液的 pH 值大于 7 时, 两性离子质子化带正电, 使得溶液净电荷为零, 呈现出一个较为平衡的状态, 反之亦然。

该两性离子型表面活性剂在不同 pH 值,对该体系溶液调节平衡的窗口越大,越有利于其发挥驱油的作用,因此,测定不同 pH 值下的微乳酸用两性离子表面活性剂的电导率,确定该药剂的作用窗口。微乳酸用两性离子型表面活性剂在不同 pH 值下的电导率见图 7。

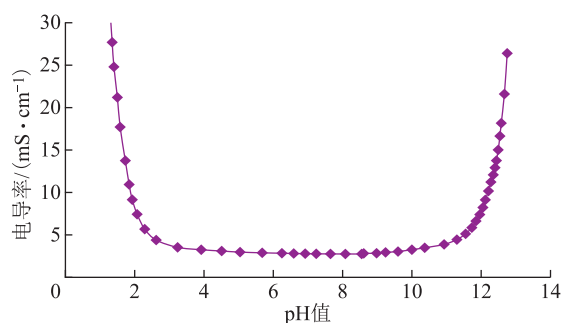


图 7 微乳酸用两性离子型表面活性剂在不同 pH 值下的电导率

如图 7 所示,在 pH 值 4~11 的范围内为此表面活性剂等点区,电导率几乎没变化,表面活性剂电化学窗口较宽,因此说明该体系用表面活性剂的适应性效果较好,在此范围内,驱油效果明显。

3 结 论

通过实验研究了非离子-两性离子型微乳酸体系,

通过评价,该体系与传统的缓速酸体系相比,具有抗高温、缓速性能好、稳定性能与配伍性好等特点。

在采油作业区应用近 100 口酸化井,平均有效率 90% 以上,平均有效天数大于 150 d,注水压力下降 5~20 MPa。

总之,微乳酸体系是一种真正意义上的深部酸化技术,与油藏配伍性好,具有良好的解堵、洗油性能,能满足油、水井现场需要。

参 考 文 献

- [1] 郑延成,郭稚弧,赵修太,等.低渗透地层酸化改造进展[J].河南化工,2000(4):3-5.
- [2] 闰治涛,许新华,涂勇,等.国外酸化技术研究新进展[J].油气地质与采收率,2002,9(2):86-87.
- [3] 侯新俊,赵立强,刘平礼.基质酸化发展现状[J].钻采工艺,2002,8(2):40-45.
- [4] 杨永超,仪健翎,权培丰.濮城低渗透油藏乳化酸酸化技术研究[J].钻采工艺,2000,23(5):25-27.
- [5] 张黎明.砂岩酸化用土酸中盐酸的作用效应[J].石油钻采工艺,1994,16(6):51-60.
- [6] 邵庆辉,古国榜,章莉娟,等.微乳有机酸体系的研究与应用[J].江苏化工,2002,30(1):23-26.

(收稿日期 2018-09-13)

(编辑 李娟)

(上接第 40 页)

- [6] 张鹏.基于主成分分析的综合评价研究[D].南京:南京理工大学,2004:1-72.
- [7] 郭亚军.综合评价理论与方法[M].北京:科学出版社,2002,4(1):14-17.
- [8] 马茂东,韩尧,张倩.基于模糊层次分析法的应急能力评估方法探讨[J].中国安全生产科学技术,2009,5(2):98-102.
- [9] 陈安,赵燕.我国应急管理的进展与趋势[J].安全,2007,28(3):1-7.
- [10] 邓云峰,郑双忠,刘功智,等.城市应急能力评估体系研究[J].中国安全生产科学技术,2005,1(6):33-36.
- [11] 黄典剑,宁绪成.石油化工企业应急预案评价方法研究[J].石油化工安全技术,2006,22(5):17-20.
- [12] 张新梅,陈晨.石油化工库区应急体系完备性评估方法[J].灾害学,2010,25(3):100-103.
- [13] ZHAO B F. On the AHP-fuzzy comprehensive evaluation of threatening degree caused by mining water floods[J]. Journal of safety and environment, 2013, 13(3): 231-234.
- [14] SHI L, SHUAI J, XU K. Fuzzy fault tree assessment based on improved AHP for fire and explosion accidents for steel oil storage tanks [J]. Journal of hazardous materials, 2014, 278: 529-538.
- [15] SAATY T L. Making and validating complex decisions with the AHP/ANP[J]. Journal of systems science and systems engineering, 2005, 14(1): 1-36.
- [16] NEGOITA C V, RALESCU D A. Applications of fuzzy sets to systems analysis[J]. Proceedings of the IEEE, 1975, 66(2): 268.
- [17] NAKANISHI Y, KIM K, ULUSORY Y. Assessing emergency preparedness of transit agencies: focus on performance indicators[J]. Journal of the transportation research board, 2003(18): 24-32.

(收稿日期 2018-08-17)

(编辑 王蕊)