

国外油气勘探开发新进展丛书 (三)
GUOWAI YOUQI KANTAN KAIFA XIN JINZHAN CONGSHU

Production

Enhancement with Acid Stimulation

酸化增产技术

Production Enhancement with Acid Stimulation

石油工业出版社

伦纳德·卡尔法亚 著
吴奇 邹洪岚 张汝生 汪永利 译

国外油气勘探开发新进展丛书(三)

酸化增产技术

伦纳德·卡尔法亚 著

吴 奇 邹洪岚 张汝生 汪永利 译

石油工业出版社

内 容 提 要

本书通过剖析酸化增产措施的机理,详细论述了砂岩、碳酸盐岩的酸化增产技术,分析了酸化增产措施失败的原因和特殊的补救措施,以及酸化成功所必备的条件。同时,从细节上讲述了现场质量控制的措施和方法,并且解读了各种现场应用实例。

本书可供石油工程相关的管理人员、工程技术人员参考,同时可供相关院校的师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

酸化增产技术/(美)伦纳德·卡尔法亚著;吴奇等译.

北京:石油工业出版社,2004.7

(国外油气勘探开发新进展丛书·三)

Production Enhancement with Acid Stimulation

ISBN 7-5021-4689-X

I. 酸…

II. ①卡… ②吴…

III. ①砂岩油气田-油层酸化-增产-技术

②碳酸盐岩-油层酸化-增产-技术

IV. TE357.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 051863 号

[外文版权登记号]

Copyright © 2000 by Penn Well Corporation

All rights reserved. No part of this book may be reproduced, stored in a retrieval system, or transcribed in any form or by any means, electronic or mechanical, including photocopying and recording, without the prior written permission of the publisher.

本书经 Penn Well 授权翻译出版,中文版权归石油工业出版社所有,侵权必究。

著作权合同登记号图字 01—2003—4181

出版发行:石油工业出版社

(北京安定门外安华里 2 区 1 号 100011)

网 址:www.petropub.cn

总 机:(010)64262233 发行部:(010)64210392

经 销:全国新华书店

印 刷:石油工业出版社印刷厂印刷

2004 年 7 月第 1 版 2004 年 7 月第 1 次印刷

787×1092 毫米 开本:1/16 印张:9.25

字数:250 千字

定价:50.00 元

(如出现印装质量问题,我社发行部负责调换)

版权所有,翻印必究

序

为了跟踪国外油气勘探开发的新理论、新技术、新工艺,提高中油股份公司油气勘探开发的理论和技术水平,提高整体经济效益,中油股份公司勘探与生产分公司有计划地组织有关专家对国外油气勘探开发及生产方面的新技术、新理论、新成果进行调研引进、吸收,并翻译出版,推荐给油田广大技术人员及管理干部,以期能达到促进生产、更新知识、提高业务水平及技术水平的目的。第一批与第二批引进 10 本专著后,产生了较好的社会效益,得到了广大读者的高度关注和认可,普遍认为翻译质量高,出版质量好,内容满足实际需要。

为了进一步搞好股份公司石油勘探开发的科技发展事业,促进石油工业发展,我们在前两辑出版的基础上,经过多次调研、筛选,又推选出国外最新出版的 6 本专著,即《计算机辅助油藏管理》、《实用油藏模拟技术》、《储气库的设计与实施》、《酸化增产技术》、《异常地层压力的产生与预防》、《三次采油新进展》,以期追踪国外油气田勘探开发的热点问题和切合我国油气田开发实际需要的实用技术。

在全套丛书的引进、翻译出版过程中,勘探与生产分公司和石油工业出版社组织了一批著名专家、教授和有丰富实践经验的油田工程技术人员担任该书的翻译和审校人,并使本套丛书得以高质高效地出版。希望各油田及科研院校从事于勘探、开发工作的管理人员、技术人员以及研究人员读读这套丛书,同时在实践中应用之,这将会对今后的工作起到一定的指导和推动作用,为搞好油田勘探开发,实施低成本战略,创造更大效益做出贡献。

中国石油天然气股份有限公司副总裁

译者前言

随着我国低渗透油气藏不断的投入开发,对储层的压裂酸化改造技术的要求越来越高。石油工业出版社从 1991 年开始,先后组织力量翻译出版了国外多本压裂酸化改造技术专著,如 1991 年 6 月出版的《油藏增产措施》,1995 年 12 月出版的《水力压裂技术新发展》,2002 年 4 月出版的《油藏增产措施(第三版)》,2003 年 7 月出版的《油井增产措施》等,这些专著的出版对提高中国石油工业的压裂酸化改造水平起到了巨大的推动作用,但综观上述专著,主要是介绍水力压裂技术,有关酸化技术的寥寥无几。实际上酸化技术在油气田开发过程中应用的频率远高于水力压裂技术,正如本书作者在绪论中说的“但是酸化工艺的巨大作用却被忽视了”。因此,为了进一步发展国内的酸化技术,同时引起广大技术人员的关注,中国石油天然气股份有限公司组织引进、翻译出版了《酸化增产技术》这本专著。

该书紧密结合实际,在分析储层伤害与酸化失败原因的基础上,提出了成功的酸化步骤,以及强调了现场酸化质量控制的重要性,同时,介绍了砂岩酸化与碳酸盐岩酸化(酸压裂)常用的酸液体系,更为重要的是在本书的附录部分给出了国外砂岩酸化成功的实例和碳酸盐岩酸化(酸压裂)成功的实例,为现场酸化工程师提供了成功的借鉴经验,是酸化施工设计、现场施工重要的指导性说明书。

全书共分五个部分共 17 节和一个附录,在每节都附有重要的参考文献。全书绪论、第一部分和第二部分由邹洪岚翻译;第三部分、第四部分、第五部分和附录由张汝生翻译,全书由汪永利和吴奇审校。

由于时间仓促、译者水平有限,书中难免有错误与不妥之处,恳请读者指正。

译者

2004 年 5 月

目 录

绪论	(1)
第一章 基本知识	(3)
第一节 酸化简史	(3)
参考文献	(8)
第二节 酸化分类	(10)
第三节 地层伤害	(13)
参考文献	(25)
第二章 砂岩酸化	(28)
第四节 砂岩酸化的目的	(28)
第五节 砂岩酸化失败的原因	(31)
参考文献	(34)
第六节 成功的砂岩酸化的六个步骤	(35)
参考文献	(66)
第七节 非常规砂岩酸化和地热井的酸化方法	(69)
参考文献	(75)
第八节 水平井的砂岩酸化	(76)
参考文献	(77)
第三章 碳酸盐岩酸化	(78)
第九节 碳酸盐岩酸化目的	(78)
第十节 碳酸盐岩酸化的物理过程和化学过程	(81)
参考文献	(89)
第十一节 碳酸盐岩基质酸化体系和方法	(92)
参考文献	(96)
第十二节 碳酸盐岩压裂酸化酸液体系和工艺方法	(97)
参考文献	(102)
第十三节 碳酸盐岩地层水平井的酸化	(104)
参考文献	(106)
第四章 特殊的增产措施	(107)
第十四节 无机垢的去除	(107)

参考文献	(109)
第十五节 有机沉淀的去除	(110)
参考文献	(111)
第五章 质量控制	(112)
第十六节 酸化施工的质量控制	(112)
参考文献	(117)
第十七节 安全	(118)
参考文献	(120)
附录 A 砂岩酸化程序实例	(121)
附录 B 碳酸盐岩基质酸化方法范例	(126)
附录 C 碳酸盐岩压裂酸化方法范例	(129)
附录 D 表面活性剂	(133)
参考文献	(136)
单位换算表	(137)

绪 论

100 年的酸化历史进程充满了发现和创新、巨大的成功和失败。对于高产井的增产潜力,由于它的不可预见性和不断的失败而反复。它不可能有一套确定的规则和假设。

然而,从投资回报的潜力和产量的提高以及资金回流的角度来讲,合理价格的酸化工艺产生的价值是无法估量的。但是,酸化工艺的巨大作用却被很大程度地忽视了。酸化工艺常常被看作为最后的技术手段,或必需的补救措施,而并没有被看作是高回报、低成本的增产措施。

这种对酸化技术措施的忽视来源于油田工程技术人员对水力压裂的自然而显著的偏爱,后者被允许在大多数情况下使用。不幸的是酸化通常被错误地认为是与水力压裂竞争的方法,而不是在增产措施中作为水力压裂的可行并可以选择的辅助性工具。

酸化措施的失败大多数情况是由于通过强制的分类给出预期,改善施工设计实现无休止的期望而造成的。这个方法在某个范围内与水力压裂有同样的作用。然而,对酸化而言,历史反复证明这种作法往往会失败和令人气馁。

历史表明酸化不是一门精确的可以预计的科学。酸化是一种不能完全控制的艺术。(某些人称之为黑色艺术,但并不神秘)在某些情况下,所有艺术都是科学,大多数科学也是艺术,只是经常不被这样认识。例如,音乐既是艺术也是复杂的数学。对于艺术,产生的是熟练和乐趣的感觉,而不必完全理解其复杂性。对实验来讲,总是存在着机会、新概念和新方法。

酸化同样如此。完全的神秘是不可能的,完全的成功也是不必要的。就挑战风险和创造可能性以及酸化得到的巨大潜在利益而言,它是令人兴奋和令人满意的。

目前,有许多酸化和相关学科的优秀著作,有许多涉及增产措施(包括酸化)的优秀论述。在工业文献里还有许多关于酸化的文章和技术论文。大多数文章被美国石油工程师协会(SPE)录用,并在会议和学会杂志上发表。

这些文章包括井和油田增产措施的应用实例,酸化原理和研究的特殊方面,新的和改进的方法、产品和新的应用。每年在石油工业中都有许多这样的成果,有一些很有深度。而且,还有许多公司内部指南、“最佳实施工艺”以及类似的

报告。这些资料仅在服务公司、油公司内部甚至在石油工业界内部传看。

本书既不是石油工业界的一本关于酸化的教科书,也不是关于酸化研究成果的综合性汇集,更不是酸化设计的“操作手册”。

历史表明,酸化不能也不应该像“操作手册”一样有着一成不变的步骤。仅在设计决策中有某些步骤是确定的,正如我们希望看到的一样。对于酸化,在规则中存在许多例外。事实上,一个真正成功的酸化是与这些例外的深刻理解有关的。

本书阐述了对酸化艺术的正确评价。其主要目的是试图在碳酸盐岩和砂岩增产决策、酸化施工设计、酸化施工优点和缺点中提供一个施工指南。

我认为这是一部酸化施工设计方面关于实施重要性的说明书。某些部分是在 George King 和 Harry McLeod 的工作上产生的灵感。特别是 McLeod 对酸化增产的实施和理解,对砂岩酸化有着较大的贡献。除此之外,还有其他作者的影响,包括长期在大学中研究的 Matt Zielinski, Joel Boles, David Watkins, Roland Krueger, Rick Gdanski 和 Syed Ali。

除了上述以外,我还希望你能够发现和探索文章中的兴趣和新奇之处。这些可使你了解更多最重要的和最有价值的,且仍然为人们所误解和忽略的有关油井增产措施工业的领域。

我还希望你能够继续研究这里所提到的酸化历史,酸化数学、物理学和化学,以及最新的、常用的酸化方法、应用和产品。但是,我希望你能思考和区分哪些是有效的、哪些是有用的。我希望本书能够有助于你去实施酸化增产措施、有助于你去重新认识酸化及其适用的范围。

第一章 基本知识

第一节 酸化简史

酸化的历史是不平凡的,起始于 19 世纪 90 年代,直到 20 世纪 60 年代才在石油工程学会(SPE)的专著“酸化原理”的第一章中被详尽地描述,该书的作者是 Williams, Gidley 和 Schechter。但是,该书很难买到。因此在本章将叙述该书的研究成果,并附加一些评论。

一、碳酸盐岩酸化

酸化技术是最早的增产技术。其他技术,如水力压裂是近年来才得以发展的。事实上,酸化可能是目前仍在应用的最古老的增产技术。最早的油井酸化处理是 1895 年实施的。是 Standard 石油公司使用一定浓度的盐酸对美国俄亥俄州 lima 地区太阳炼油厂的一口油井进行增产处理而进行的。

Herman Frasch 当时任太阳炼油厂的化学总工程师,发明了酸化技术,由此在 1896 年 3 月 17 日得到了第一个酸化专利。这是酸化技术专利中的第一个。在专利中, Frasch 建议在施工中使用工业盐酸(30%~40%质量百分比的盐酸,一种高的液态挥发性酸液)。

同时,一个相似的专利被授予给了 John Van Dyke,时任太阳炼油厂总经理,使用硫酸而不是盐酸。Van Dyke 是 Frasch 的亲密伙伴和老板。每个人得到彼此专利的一半——可能表明两人都不清楚哪种酸更好。或许这是一个对潜在的大发明寻求信任机会的管理事务,至少部分是这样。

正如所证实的一样, Frasch 的专利更加成功。盐酸和灰岩反应形成可溶性产物,如二氧化碳(CO_2)和氯化钙(CaCl_2)。当处理井开始生产时这些产物就随之排出来。对比之下,硫酸产生不溶性的硫酸钙,极易堵塞地层。所以, Frasch 随着酸化的发明备受信任。

Frasch 的专利不仅是第一个酸化专利,而且是最具有建设性的专利。现在酸化的许多方面都来自 Frasch 的专利。Frasch 提出在高压下注酸使酸“注入地层并与岩石反应,作用于从原始井眼以外的一段距离”。他也提到“能够形成长的孔

道”。他还推荐使用后顶替液并声明“采用中性的或便宜的液体,如水注入井中驱替酸,使酸穿透得更深是非常有利的”。

腐蚀的保护也已经被预见到了。Frasch 建议“使用一种碱性液体(特别是石灰乳)”去中和施工后返排到井筒中的未消耗完的残酸。他认为中和的优点是“能够避免使用设备受到腐蚀的危险。”Frasch 建议使用的管柱是“有涂层或铅衬里的管子”或者“证明是能够防腐的”。最后,Frasch 指出,施工需要橡胶封隔器去分隔小层,使酸进入需要处理的地层。

俄亥俄州 Lima 的油井酸化施工获得了极大的成功。许多井酸化后在短期内获得了很好的效果。然而,酸化的使用很快下降,在以后 30 年左右时间内酸化的应用非常少。原因并不清楚。可能是缺乏有效的方法去防止酸的腐蚀。然而,纵观整个历史,酸化是一个迅速使用与不明原因的停用的交替历史过程,与当时的结果无关。

二、除垢

1928 年,酸化又重新频繁使用起来,但时间很短。吉普森石油公司(Gypsy Oil Company)是海湾石油公司(Gulf Oil Company)的子公司使用盐酸去清除沉积在俄克拉何马州有关井的管线和设备上的钙质的垢。对这些井的处理是 Mellon 研究院的 Blain Westcott 博士在给吉普森公司的建议上提出的。引人注意的是,他的建议中包括了酸用缓蚀剂——Rodine 2 号,该添加剂是钢铁厂在酸浸用的缓蚀剂。

在油井增产措施中使用缓蚀剂的专利未见文献报道。很明显这是由于人们认为它是在钢铁厂采用的老的技术,向前可追溯到 1845 年。每次的处理都很成功。但是,在 20 世纪 30 年代随着油价的下跌又被拒绝使用。

随着道化学公司(Dow Chemical Company)在 20 世纪 30 年代早期对适合的酸用缓蚀剂的全面开发,酸化施工的使用逐步升温。在 1932 年,Pure 石油公司与道化学公司合作,成功地使用盐酸增产了位于密歇根州的几口油井。Pure 石油公司在该地拥有采油权和一个积极的勘探项目,道化学公司在当地有几口盐水井。所以,Pure 石油公司请求道化学公司提供施工帮助。

由于道化学公司对采油没有兴趣,因此公司同意将盐水井的资料送给 Pure 石油公司。通过 Pure 石油公司和道化学公司讨论后,决定对灰岩地层采用盐酸处理。Pure 石油公司建议采用盐酸主要是由于盐酸与石灰岩的反应特性。道化学公司曾经有一些处理盐水井的经验,这主要来源于采用盐酸处理砂岩地层。

历史资料表明,Frasch 和 Standard 石油公司的早期工作并没有理解处理原理。在这种情况下,道化学公司决定在 1932 年 2 月 11 日酸化处理一口自己的井——

Fox6 号井,位于密歇根州 Isabella 郡 Chippewa 镇的 13 区块。该次处理在《酸化原理》中有记载(作者从几份资料的叙述中摘出来):

“该井酸化采用了 500gal 的盐酸。采用一个罐车运往井场,罐车上配备了直径为 36in 长 12ft 的木制罐子。在酸液中使用了含砷的酸用缓蚀剂来减小油管的腐蚀,有关建议是由道物理研究室(Dow's physical Research Laboratory)的负责人 John Grebe 提出的。采用花园里用的软管将酸从罐车中吸到井筒内。大约 500gal 中一半的酸被吸入油管。酸化后泵入了 6bbl 原油进入油管(手摇泵)。关井一夜,第二天开始抽吸。排出了大量的乳状液。剩余的酸又被吸入油管并采用油顶替。该井处理前不出油,处理后每天产油 16bbl。随后对其余井进行处理,有些井比第一口处理得更成功。”

由于本次令人兴奋的成功,以及缓蚀剂的使用,使得工业上的应用开始并不断扩大。道化学公司的井服务小组以往是处理盐水井的,在 1932 年 11 月就形成了一个新的部门——道威尔(该名称来源于道的井服务小组 Daw Well Services)公司。道威尔公司现在是庞大的法国斯伦贝谢公司的一个分部。

在 1932 年许多公司迅速组建,并投资于新发展的“碳酸盐岩酸化”工业。这些公司中包括两个目前不再存在的公司,寻油者(Oil Maker)公司和威廉姆斯兄弟处理公司(Williams Brothers Treating Company)。另外一家公司是化学方法公司(Chemical Process Company),它是 Byron Jackson 有限公司的前身,最终是 BJ 服务公司。

1935 年,哈里伯顿(Halliburton)石油固井公司决定开始对油井酸化进行商业应用。而对于发明者,Pure 石油公司在 1960 年合并到了加利福尼亚的联合石油公司(现在称为 Unocal),它在酸化历史的地位和影响也随之完全被淡忘了。

由于 1932 年的首次商业性应用采用的是盐酸,所以盐酸一直是碳酸盐岩酸化中最基本的酸。经历了许多年,15% 的 HCl 成为最标准的酸液体系并广泛应用。醋酸的腐蚀性小于盐酸,因此常常用于某种特定的情况,尤其是高温情况。随后,人们发现甲酸也能解决某些盐酸不易解决的特殊问题。

在 1966 年,Harris 等人描述了酸浓度的影响以及高浓度盐酸使用的实际意义。实验室研究表明浓度高于 15% HCl 的酸液体系与低浓度盐酸溶液的特性有较大差异。

在很多情况下,高浓度盐酸的不同特性对碳酸盐岩酸化有益。人们发现采用高浓度盐酸可以达到更深的穿透深度。20% HCl 和 28% HCl 酸液体系的使用较为普遍。Lund 等人发表了几篇基准文章描述盐酸与方解石和白云石的反应。这些文章和其他文章导致了现在对酸化的了解和酸液体系的发展。

酸压裂的发展直到 20 世纪 30 年代晚期和 20 世纪 40 年代早期才开始。Clason 认为酸化处理中产量的增加不可能由于酸液的径向流产生的。他认为一定存在裂缝,通过裂缝的扩大和溶解裂缝中的钻井液及其他沉淀物来大幅度提高产能是可以解释清楚的。

大约 10 年后,人们发现的确产生了裂缝。压裂的原理就很快发展起来了。从此以后,包括加支撑剂和未加支撑剂的压裂技术就得到了迅速的发展。

1972 年, Nierode 和 Williams 提出了一个盐酸和灰岩的反应动力学模型。该项工作使得碳酸盐岩酸化从未知发展成了在一定程度上可以预测的工作。Nierode 和 Williams 使用他们的模型预测了酸压裂过程中的酸岩反应并设计了酸压裂施工。其他人的工作,包括 Robert 和 Guin,最终促使形成了目前服务公司使用的更先进的模型。

在 20 世纪 60 年代,人们开始重视施工设计和酸液的发展。从此,许多酸压裂系统和方法被发展用来控制流体滤失和酸液反应。

三、砂岩酸化

由于在 1932 年围绕着灰岩酸化不断取得令人振奋的效果,人们对于砂岩酸化的兴趣也开始增加。1933 年 5 月,哈里伯顿公司使用盐酸和氢氟酸的混合物进行了第一次砂岩酸化。施工的实验井属于皇家国王有限公司(King Royalty.Co.),位于得克萨斯州 Archer 城附近。该井深 1532ft,施工井段为裸眼,长 11ft。氢氟酸的实际成分和浓度未知。

不幸的是,第一次尝试的结果并不令人鼓舞。强酸溶液的反应引起了地层的潜在出砂。因此,HCl—HF 在随之而来的 20 年中不再经常使用。事实上,哈里伯顿公司在 20 世纪 50 年代中期以前也不再提供 HCl—HF。

有趣的是,哈里伯顿公司显然并不清楚 1933 年 5 月 16 日印第安纳标准石油公司的 Jesse Russel Wilson 申请了专利,该专利是砂岩酸化过程中有关氢氟酸的使用。另一专利是同一天由 James G. Vandergrift 申请的,是关于使用矿物酸和氢氟酸混合物的。

Wilson 的专利表明他对砂岩酸化和其目的的理解远远超前他的时代。他的“问题”论述在《酸化原理》中是这样的:

“分选较细的砂、其他的硅酸盐的和各种各样的岩屑在流体流向井筒的过程中倾向于沉积下来,因此直接堵塞井筒周围的孔隙和喉道,结果流动的阻力增加。这使我想到了解决这一情况的方法就是采用合适的试剂溶解这些沉淀的微粒。对于砂岩,一种适合的试剂就是氢氟酸或与砂反应产生的氢氟酸,生成水和四氟

化硅,后者是一种气体。使用这一方法的最普遍的难题就是氢氟酸是一种极端危险的物质。将它使用在油井中的风险如此之大以至于我不能相信它曾经被现场使用过。”

Wilson 的方法是在井筒中和在地层中产生氢氟酸。回顾一下,他对酸化的理解主要是去除由固体颗粒的堵塞造成的地层伤害,这一点是非常值得注意的。从那以后,人们进行了许多酸化,但都没有如此透彻地对酸化的目的和潜在的意图进行理解。

1939 年,道威尔公司引进了一种 12% HCL—3% HF 的混合酸,称为土酸。使用土酸的目的是解除钻井泥饼的伤害。然而,使用仅限于井筒处理上。成功的处理是在 Gulf Coast 区域。

尽管当时未推广开来,但是当时对于土酸的使用仍然是油井增产措施中的主要突破。HCl 在解除碳酸盐沉淀上十分有效,但是很明显,在解除粘土和其他硅酸盐矿物上不够有效。由于要求酸具有溶解硅酸盐矿物的能力导致了 HF 的使用, HF 原来是用于解除钻井液伤害的。尽管反应需要时间,但是土酸成为了处理受钻井液伤害的砂岩的选择。这种 12% HCL—3% HF 应用相当广泛,并且现在被称为“常规的强土酸”。

1965 年是砂岩酸化技术发展的另一个里程碑。Smith 和 Hendrickson 发表了一篇论文讨论了 HF 的反应动力学和在油田可能遇到的各种情况的影响。从理论上研究了 HF 与岩石矿物和二次沉淀的反应。而且,使用贝雷(Berea)岩心进行了岩心流动实验。

对石油工程而言,这一研究消除了 HF 酸化的许多神秘性并提高了现场设计水平。这一研究最重要的结果是发展了“锥形的”HF 的施工,即注入 HCl 的前置液和后置液来防止沉淀堵塞地层。

在 20 世纪 60 年代实施了大量的砂岩地层的基岩酸化施工。而且各种盐酸、盐酸与氢氟酸、醋酸,甲酸单独或者与 HF 联合使用。

在 20 世纪 70 年代和 80 年代早期,产生了一系列新的砂岩酸化系统。大部分都有如下的优势:

- (1)延缓 HF 的消耗使之穿透得更深。
- (2)阻止 HF 和岩石的反应物沉淀。
- (3)阻止酸的过度反应,这将导致岩石软化或损坏地层的完整性。
- (4)稳定粘土矿物颗粒(粘土、长石、石英等),这些粘土易于运移并堵塞孔喉。

对于大部分情况,一个合理的 HCl—HF 的常规处理设计会提高被伤害的砂岩储层的产量。随着酸化带来的风险,例如微粒运移、产物的沉淀和岩石胶结的

破坏,在合理的酸化设计和合适的酸液浓度情况下可以将这些风险减到最少。

在 20 世纪 80 年代,直到 90 年代,砂岩酸化的发展中对于施工过程的重视远远大于酸化液体。这些技术包括液氮和泡沫酸,高排量/高用量的 HF 酸化和 CO₂ 增能 HF 酸化。这些技术将在后面的章节中详细阐述。

最近,流体化学开始逐渐走向前沿。出现了一些新的或新颖的酸液系统来解决一些问题,如 HF/岩石反应产物,酸敏性地层和矿物。新的酸液体系的开发,或者交织着一些旧的酸液体系而发展起来,以致成立一个服务公司以响应顾客的需要。在某些情况下,这促进了酸化技术的进步和施工效果的提高。

酸化历史表明成功和失败是十分常见的,这两个结果是可以预测的。然而,失败和失望会导致更深的理解和将来更大的成功,即使不是在某些领域,但至少是在油田和油井上。作为一个普遍的处理手段,酸化永远不会由于其令人失望的结果而载入历史。随着科学的进步,障碍越来越少,在酸化领域出现了许多大的发现和进步。

参 考 文 献

1. B. B. Williams, J. L. Gidley, and R. S. Schechter, *Acidizing Fundamental*, monograph series (Dallas: Society of Petroleum Engineers, 1979)
2. "A Great Discovery," *Oil City Derrick* (Oct. 10, 1895)
3. S. W. Putnam: "Development of Acid Treatment of Oil Wells Involves Careful Study of Problem of Each," *Oil & Gas Journal* (Feb. 23, 1933): 8
4. H. Frasch: "Increasing the flow of Oil Well," U.S. Patent No. 556,669 (March 17, 1896)
5. M. E. Chapman, "Some of the Theoretical and Practical Aspects of the Acid Treatment of Limestone Wells," *Oil & Gas Journal* (Oct. 12, 1933): 10
6. *The Dow Chemical Company v Halliburton Oil Well Cementing Company*, Opinion of Circuit Court of Appeals, Sixth Circuit, U.S. Patent Quarterly
7. "Acid Treatment Becomes Big Factor in Production," *Oil Weekly* (Oct. 10, 1932): 57
8. R. B. Newcombe, "Acid Treatment for Increasing Oil Production," *Oil Weekly* (May 29, 1933): 19
9. S. Putnam, "The Dowell Process to Increase Oil Production," *Industrial Engineering & Chemistry* (Feb. 20, 1933): 51
10. "Chemical Company Forms Company to Treat Wells," *Oil Weekly* (Nov. 28, 1932): 59
11. S. W. Putnam and W. A. Fry: "Chemically Controlled Acidization of Oil Wells," *Industrial Engineering & Chemistry* 26 (1934): 921
12. "Chemical Treatment Haults Jucking Breckenridge Wells," *Oil Weekly* (Feb. 13, 1932): 70
13. "North Louisiana Operators Pleased with Acid Results," *Oil Weekly* (Dec. 19, 1932): 70
14. C. E. Clason and J. G. Staudt: "Limestone Reservoir Rocks of Kansas React Favorably to Acid Treatment," *Oil & Gas Journal* (April 25, 1935): 53
15. D. H. Bancroft, "Acid Tests Increase Production of Zwolle Wells," *Oil & Gas Journal* (Dec.

- 22, 1932): 42
16. W. W. Moore, "Acid Treatment Proved Beneficial to North Louisiana Wells," *Oil Weekly* (Oct. 29, 1934): 31
 17. P. W. Pitzer and C. K. West, "Acid Treatment of Lime Wells Explained and Methods Described," *Oil Gas Journal* (Nov. 22, 1934): 38
 18. O. E. Harris, "Applications of Acetic Acid to Well Completion, Stimulation and Reconditioning," *Journal of Petroleum Technology* (July 1961): 637
 19. O. E. Harris, A. R. Hendrickson, and A. W. Coulter, "High Concentration Acid Aids Stimulation Results in Carbonate Formations," *Journal of Petroleum Technology* (Oct. 1966): 1291
 20. K. Lund *et al.*, "Acidization I. The Dissolution of Dolomite in Hydrochloric Acid," *Chemical Engineering Science* 28 (1973): 691
 21. K. Lund, H. S. Fogler, and C. C. McCune, "Acidization II. The Dissolution of Calcite in Hydrochloric Acid," *Chemical Engineering Science* 30 (1975): 825
 22. C. E. Clason, "A New Conception of Acidizing," *The Petroleum Engineer* (1943)
 23. D. E. Nierode, B. B. Williams, and C. C. Bombardieri, "Prediction of Stimulation from Acid Fracturing Treatments," *Journal of Canadian Petroleum Technology* (Oct.-Dec. 1972): 31
 24. L. D. Roberts and J. A. Guin, "A New Method for Predicting Acid Penetration Distance" (paper SPE 5155, presented at the Society of Petroleum Engineers 49th Annual Fall Meeting, Houston, TX, Oct. 6-9, 1974)
 25. J. R. Wilson, "Well Treatment," U.S. Patent No. 1,990,969 (Feb. 12, 1935)
 26. S. C. Morian, "Removal of Drilling Mud from Formation by Use of Acid," *Petroleum Engineering* (May 1940): 117
 27. H. L. Flood, "Current Development in the Use of Acids and Other Chemicals in Oil Production Problem," *Petroleum Engineering* (Oct. 1940): 46
 28. C. F. Smith and A. R. Hendrickson, "Hydrofluoric Acid Stimulation of Sandstone Reservoirs," *Journal of Petroleum Technology* (Feb. 1965): 215

第二节 酸化分类

酸化可分为两大类:

- (1)基质酸化;
- (2)酸压裂。

在基质酸化中,酸液在基质压力下注入,或低于地层破裂压力下注入。在酸压裂中,所有的施工(或至少是大部分)在高于地层破裂压力条件下注入。

一、基质酸化

基质酸化可应用于碳酸盐岩和砂岩储层中。在砂岩地层中,基质酸化处理应设计用于清除或溶解“酸溶性”伤害或射孔孔眼中和近井地带地层孔隙骨架中的堵塞物。

理论上讲,酸流经孔隙系统,溶解阻碍油气流动的孔隙喉道和孔隙空间的固体颗粒和微粒。

图2—1描述了酸液流经砂岩基质孔隙系统。当酸流过孔隙喉道时,优先溶解存在于孔隙空间、孔隙喉道和沿孔隙壁面的小的微粒和颗粒。

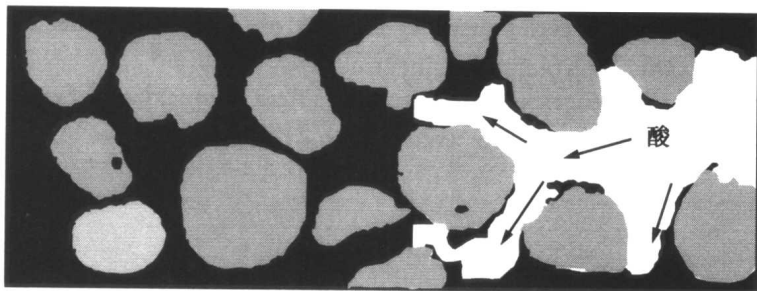


图2—1 酸液流过砂岩基质孔隙系统

酸主要与孔隙堵塞和孔隙衬垫固体和矿物反应。所以,在砂岩地层中,基质酸化主要是解除地层伤害。一般来讲,如果酸溶性堵塞和污染存在,砂岩酸化成功的可能性较大。未伤害地层的基质酸化并不能大幅度提高产量。当然也有例外,例如天然裂缝性油藏。砂岩酸化将在第二部分讨论。

在碳酸盐岩储层中,基质酸化将产生传导性孔道并穿过地层岩石,称为“溶蚀孔”。这种穿透超过了近井地带,或扩展了射孔孔眼,如图2—2所示。在碳酸盐岩中的溶蚀孔非常类似于地下泥土中的孔洞。图2—2是一个传导性溶蚀孔流动