

防止酸处理液中有害物的沉淀

C.W.Crowe
Dowell Schlumberger

熊友明 译
任书泉 校

摘 要

生产井和注入井酸处理时不溶性反应产物的沉淀,是人们很久以来就已经认识到的问题。这些沉淀物能使酸化处理的有效性降低,甚至在某些情况下使产层完全堵塞。这些能形成的沉淀中有铁化物,如氢氧化铁和硫化亚铁。当使用氢氟酸时,会产生氟化钙、硅的水合物和各种氟硅酸盐沉淀。同时,酸还与某些原油反应产生酸渣沥青沉淀。为了获得最优处理效果,需要知道可能发生的沉淀和沉淀形成的条件,以及防止或减少沉淀的方法。

一、引 言

残酸中反应产物的沉淀,是大多数酸化处理过程中可能存在的问题。这些沉淀物会伤害油层,降低油井产能。

酸在油层中发生化学反应,会产生各种沉淀。这些沉淀物中有氢氧化铁和硫化亚铁,它们在pH值大于2时从溶解有Fe的残酸中沉淀出来。另外,含有氢氟酸的处理液会产生不溶反应产物,如氟化钙、硅的水合物、氟硅酸钠和氟硅酸钾以及羟基氟化钙。某些原油还可以与酸反应造成胶质沥青的凝结,如所谓的“酸渣”。

为了认识这些潜在问题,有必要了解这些沉淀物形成的条件。预料到这些问题,就有可能设计出防止或减少油层伤害的酸处理。

二、氢氧化铁沉淀引起的油层伤害

氢氧化铁(三价铁)沉淀是大多数酸化处理过程中可能发生的问题^[1-4]。酸很快溶解钢管和设备上的铁锈,并与存在于油层中的铁质矿物发生反应,被溶解的铁存在于溶液中直到酸消耗完毕。然而,当残酸的pH值达到2.2以上时,以氧化价态存在的三价铁离子,就以胶状氢氧化铁的形式沉淀下来。但是,被溶解的二价铁离子,在pH值达到7.7以前都不会以氢氧化亚铁的形式沉淀。由于残酸通常能达到的最大pH值大约只有5.5,所以只需考虑氢氧化铁(三价铁)的沉淀。

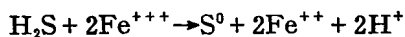
各种研究表明,大部分被酸液溶解的铁是以二价氧化态形式存在的^[1,3]。人们已经估计出残酸中二价铁与三价铁含量之比的平均值约为5比1。此比值取决于油井条件,可能有较

大的变化范围。例如，氧腐蚀形成的铁锈或铁垢，大部分是三价铁离子，当被酸溶解时，可能会发生更严重的沉淀问题。使用新油管进行酸处理时，由于溶解了管子上的铁锈，可能导致三价铁离子含量很高^[3]。当用新油管或生了锈的油管进行酸化处理时，可以用酸液冲洗管子以去掉铁锈，然后再通过油管将残酸循环出来，这样就避免了将含铁酸液注入油层。如果不这样做，一定要在最初注入的酸液中适当增加铁稳定剂的浓度。处理注水井时，如果认为存在氧腐蚀，也可以使用增加铁稳定剂浓度的方法。生产井中存在的这类问题较轻，因为生产井油管中的铁锈通常是以二价铁离子形式存在的。

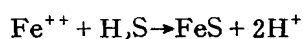
人们常常关心的是地层中的含铁矿物（如菱铁矿和绿泥石等）的溶解以及被溶解铁的沉淀问题。然而，以前的研究表明，这些矿物中所含的铁大部分以二价铁氧化价态存在，而不存在三价氢氧化铁的沉淀问题^[1,5]。不过，对此规则存在许多例外。在一些地层中发现有纯赤铁矿（ Fe_2O_3 ）条层，而另外一些地层含有各种三价铁离子型矿物，这些矿物均匀分布在岩石的基体内。含有三价铁的岩样常常可以根据铁显示的红色来辨别。当观察到这种情况，或实验室试验表明存在大量的三价铁离子时，为了控制氢氧化铁沉淀必须增加铁离子稳定剂的用量。

三、硫化亚铁的沉淀

存在硫化氢（ H_2S ）时，氢氧化铁的沉淀就不再成为问题了^[2]。 H_2S 是一种强还原剂，它使 Fe^{+++} 还原成 Fe^{++} ，同时硫按下述反应沉淀下来：



由于这个原因，在 H_2S 环境中， Fe^{+++} 不会存在于腐蚀产物或者地层矿物中；而且，处理酸液中的一些三价铁一接触 H_2S ，很快就会还原为二价Fe。虽然 H_2S 的存在防止了氢氧化铁的沉淀，但也产生了另一个沉淀问题。除了硫可能沉淀外，当酸消耗时，被溶解的 Fe^{++} 与 H_2S 反应形成不溶性硫化亚铁：



已经证明，当残酸pH值约为2时，FeS发生沉淀。

四、防止残酸中铁的沉淀

残酸中氢氧化铁（三价铁）的沉淀可以用Fe稳定剂来防止。这些铁稳定剂是一些添加剂，他们或者使 Fe^{+++} 络合或者将其还原为二价铁的形式。最常使用的三价铁络合剂有柠檬酸、氮川三乙酸（NTA）、乙二胺四醋酸（EDTA）和醋酸。研究表明，柠檬酸、EDTA和NTA在温度高达400°F（204℃）时仍然有效^[2]，而醋酸在温度高于150°F（65℃）时就失效了。图1绘出了这些添加剂在温度为100°F至400°F（38℃至204℃）时的性能比较。

还可使用还原剂来防止氢氧化铁（三价铁）沉淀。象erythorbic酸这样的添加剂是非常有效的铁稳定剂，它的作用是将 Fe^{+++} 还原成溶解性更好的 Fe^{++} ，每摩尔erythorbic酸可以使高达8摩尔的 Fe^{+++} 还原。erythorbic酸与柠檬酸及EDTA的性能对比示于图2。当使用相同重量的稳定剂时，erythorbic酸的有效性大约是柠檬酸的九倍。erythorbic酸是最近才提供的一种铁稳定剂，正在探索扩大它的使用范围。

也能使用铁稳定剂来防止硫化亚铁沉淀。象柠檬酸、NTA、EDTA这样的铁络合剂将使 Fe^{++} 稳定并防止它在 H_2S 存在时产生沉淀。象erythorbic酸这样的还原剂不能用来防止 FeS 的沉淀。然而,在处理含硫井时,有时也将erythorbic酸与络合剂结合起来使用。此时,它的作用是把存在于处理酸液中的任何三价铁还原,从而避免了三价铁与油层中的 H_2S 反应生成硫而发生沉淀。

1. 使用铁稳定剂的准则

任何酸处理,当溶有 Fe 的酸液活性消耗到 pH 值高于2时,都应该使用铁稳定剂。这种情况一般出现在碳酸盐岩地层的处理中,在处理砂岩过程中也经常存在。虽然砂岩地层处理后经常排出活性酸,但并不意味着不需要铁稳定剂。当井筒周围区域内许多酸液仍然保持为活性酸时,通常反应前缘全部都形成残酸带。处于前缘位置的残酸液中常含有所溶解铁的较大部分,因为此处的酸是最初注入的,溶解了油管上的铁锈而含有大量的铁。

通常要按照油井条件来选定铁稳定剂。柠檬酸、EDTA和NTA能够在所有温度和油井条件下使用,醋酸在井底温度高于 125°F (52°C) 时不应采用。不存在 H_2S 时,erythorbic酸是目前最有效的铁稳定剂,但是当存在 H_2S 时,它不能防止 FeS 沉淀。存在 H_2S 时,只有柠檬酸、EDTA和NTA可以使用。图1和图2所示的资料,可以用来确定不同油井温度下防止铁沉淀所需稳定剂的数量。

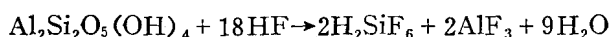
2. HF残酸中反应产物的沉淀

通常使用氢氟酸的混和液处理砂岩地层。HF能溶解硅质矿物,如粘土、长石、石英等,这是HF比HCl好的唯一优点。但是,HF的存在使得许多不溶性反应产物有可能沉淀下来。早期研究已经表明,如果存在 CaCO_3 ,则它与HF反应形成不溶物质 CaF_2 [6]。另外, HF与粘土、长石和石英的最初反应产物之一是氟硅酸 (H_2SiF_6)。虽然 H_2SiF_6 本身可溶于水中,但当与钠或钾型盐水接触时就会产生不溶性沉淀。因而,通常的处理设计都要避免或者减少这些物质的沉淀。为了防止 CaF_2 沉淀,在用HF处理地层之前,应注入HCl前置液以溶掉地层中的 CaCO_3 。HCl前置液还顶走了地层盐水,避免了地层盐水与HF反应生成不溶性的氟硅酸盐。用HF处理时,特别要避免使用含钙、钾和钠的水。但是,可以使用氯化铵水溶液,因为氟硅酸铵在水中溶解性很大。如要将HF顶入地层深处,那么,应使用氯化铵水溶液、稀HCl液和轻质原油作顶替液。

还有人报道过,在一定条件下 AlF_3 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 能从残余HF中沉淀下来。可以使用适当的HCl前置液和增加酸液组成中HCl与HF的比例来减少或消除这两种产物的沉淀。HCl的另一个优点是增加了HF的溶蚀能力。

3. 水化硅的沉淀

HF与地层中粘土的最初化学反应,可以用下述通用的化学反应式来表示:



实际上,这只是一系列复杂反应的第一步。视游离硅浓度的不同,氟化硅可能以 SiF_4 、 SiF_5^- 、 SiF_6^{2-} 的形式存在,而氟化铝以 Al^{+++} 、 AlF^{++} 、 AlF_2^+ …… AlF_5^{-3} 的形式存在。由于铝对氟化物的亲合力比硅大,故氟化硅和更富含氟化物的铝类化合物与未溶解的粘土发生反应

时,就萃取出了铝,并沉淀出水化硅。这样, HF 最初溶解掉的硅,在后来以水化硅的形式沉淀在岩石基体内。

关于 HF 残酸中水化硅的沉淀,已有几个人进行过研究^[5,7-9]。研究结果表明:大量的硅发生沉淀,是 HF 残酸与粘土发生二级反应的结果。研究还表明,水化硅在岩石基体内的沉淀会严重伤害油层。然而,最近的长岩心试验研究证明,硅的沉淀并不使渗透率降低^[9]。在这些研究中,首先用 5% HCl 酸化 1×24 英寸砂岩岩心,以去掉钙和其他 HCl 可溶性矿物;然后注入 12% HCl + 3% HF 混和液。试验过程中,采集酸流出物样品,进行硅和铝的含量分析。图 3 和图 4 是 100°F 至 250°F (38°C 至 121°C) 温度范围内进行试验的酸流出物分析结果。在 100°F 到 150°F (38°C ~ 65°C) 温度范围内,整个试验过程中酸流出物的 Al 和 Si 含量很高;与此相反, 200°F ~ 250°F (93°C ~ 121°C) 温度下进行的试验表明,直到注入差不多一半酸时,流出物中 Si 的含量一直甚微。然而,在这一试验的注酸最初期,观察到 Al 含量很高。S 浓度低时,对应的 Al 含量高,表明水化硅沉淀下来。由于在这些试验中酸在岩心里的停留时间仅约 10 分钟,故硅的沉淀非常迅速。用 HF 处理温度高于 150°F (65°C) 的地层时,残酸能否在发生硅沉淀之前返出来值得怀疑。幸运的是,水化硅的沉淀问题并不象人们预想的那么严重。长岩心试验中,虽在注入 HF 时发生了明显的水化硅沉淀,但没有出现堵塞迹象。如图 5 所示,用 HF 处理的岩心的渗透率曲线也表明,在已发生水化硅沉淀的地段,岩心渗透率并没有降低。事实上,从 10 英寸至 24 英寸区段的渗透率还大于后来用 HCl 处理的整个岩心的渗透率。硅沉淀不伤害地层,这可用沉淀方式解释: HF 最初溶解粘土时生成的 H_2SiF_6 还与别的粘土反应,因而从粘土表面萃取出铝,且水化硅替代铝沉淀在粘土表面上,结果,岩石孔隙中物质的体积没有什么变化。图 6 所示为存在于 Berea 砂岩岩心中的粘土,图 7 所示为用 HF 酸化过的 24 英寸岩心末端附近类似的粘土。这些粘土取自岩心某一节,此处已有大量硅发生了沉淀。比较两图,可以看出,二级反应大大改变了粘土的物理外观。图 7 中粘土与图 6 中粘土相比,外表呈风化剥蚀和绒毛状。通过比较两种粘土的 EDX 光谱,也能看出其主要差别:未处理粘土的光谱上(图 8)出现 Al 和 Si 峰值;相反,进行过二次 HF 处理的粘土,其 EDX 光谱上(图 9) Al 的峰值完全消失。

几篇著作已经表明,水化硅沉淀引起的粘土变化可能对粘土稳定有好处^[5,9]。水敏性粘土在经过二次 HF 处理后可以变为非水敏性的。研究还表明,水化硅沉淀,没有增加颗粒迁移的趋势。

概括起来,可得出如下结论:砂岩油层处理初期被 HF 溶解的硅,在残酸返出来以前,常以水化硅的形式沉淀下来。幸亏没有什么证据说明沉淀下来的硅使渗透率大大降低。这是一种侥幸,因为还没有显然有效的预防水化硅沉淀的方法。事实上,二次 HF 反应是有好处的,因为已经证明它们能稳定水敏性粘土。

4. 酸—油渣沉淀

在许多地区,原油与酸反应生成的酸渣是一个严重问题^[10,11]。酸渣是固体沉淀物,由沥青、胶质、石蜡和原油中的其他高分子物质组成。这些酸渣沉淀能严重堵塞油层或者使油井产能大大降低。有时,酸渣被错认为是乳状液,因为他们的性质很相似。形成酸渣似乎是一个相当广泛的问题。对美国和加拿大各地原油进行的调查结果表明,所查原油与酸接触时,大约 30% 表现出有形成酸渣的趋势。

原油中的沥青物质以胶体颗粒的形式存在。沥青和沥青质形成胶束中心，中性胶质吸附在沥青颗粒表面。分子量最大的物质和具有最明显芳香族性质的物质形成核。核周围排列着较轻的和芳香族特性较少的组分，并且逐渐过渡到以脂族化合物为主。天然存在的表面活性物质也有助于稳定胶体的扩散。在无化学变化阶段，原油中沥青物质的胶体扩散相当稳定。但当沥青质与酸接触后，沥青质就会凝结并形成不溶性酸渣。

测定原油酸渣形成趋势的方法通常有二种。第一种方法是将等体积的油和处理酸液在试管中混合，然后摇动试管并放入热水浴中加热，热水温度已预先调好，等于被处理井的井底温度。两小时后取出试管，经冷却再倒入100目筛网过滤。用煤油清洗留在筛网上的物质，再检查确定这些物质是固体沉淀物或者仅是乳状液。若为固体物质，这就证明了有酸渣形成趋势。第二种方法是用显微镜检查酸中的油滴。检查时，将一滴油滴入显微镜载片上的少量酸中，然后检查酸油界面是否形成薄膜。若原油具薄膜形成趋势，那么在小油滴周围将会形成由凝固沥青物质组成的坚硬薄膜。把一根针或一根小金属线穿过酸-油界面，能使薄膜更清楚。具有酸渣形成趋势和没有酸渣形成趋势的原油照片示于图10，左图是一典型的无渣油，在酸-油界面上没有形成薄膜；而右图的油滴完全被凝固物薄膜所包围。虽然显微方法不如试管试验法可靠，但仍能用来快速评价原油是否能形成酸渣。

5. 预防酸渣沉淀

为了预防酸渣沉淀，了解影响酸渣形成的因素是很重要的。除原油本身具有酸渣形成的趋势外，酸的组成和井温对沉淀问题都有显著影响。通常，增加酸的浓度趋向于加重酸渣的形成。对某一特定原油来说，随着温度的升高，沉淀问题会越严重。象醋酸和甲酸这样的弱酸，与原油反应形成酸渣的可能性较小。文献报道，处理酸液与铁反应产生的污物能大大增加酸渣沉淀^[11]。三价态铁(Fe^{+++})比氧化态二价铁(Fe^{++})更能促使酸渣形成。为了少产生酸渣，要注意减少处理酸液中溶解铁的含量。使用衬里的或玻璃纤维的酸罐能完满地解决这一问题。任何时候都要避免使用生了锈的或者很脏的酸液混合罐。

使用去垢添加剂是预防酸渣的有效方法。在处理酸液中加入去垢添加剂，可以稳定原油中出现的胶体状沥青物质。已有各种去垢添加剂，最常用的是烷芳基磺酸和非离子表面活性剂混和物。此类添加剂通常能有效地防止大多数原油产生酸渣。有时，芳香族互溶剂也用来预防或溶解可能形成的酸渣。一般把互溶剂和处理酸液配成稳定的酸外相乳状液。对于某些形成酸渣特别严重的原油，有时需要联合使用各种酸渣防止技术，以避免形成酸渣。

五、结 论

1. 在注水井酸化处理和用新油管或生了锈的油管进行酸化处理时，铁的沉淀问题比较严重。在生产井中此问题通常较轻。
2. 存在 H_2S 时，被溶解的 Fe^{+++} 还原为 Fe^{++} ， FeS 是否沉淀，取决于酸的消耗程度。
3. 酸反应到pH值约为2时，氢氧化铁和硫化亚铁从溶有铁的残酸中沉淀下来。向酸中加入络合型铁稳定剂可以预防二者的沉淀。能有效预防氢氧化铁沉淀的还原剂，不能预防硫化亚铁的沉淀。
4. HF 在溶解粘土和长石时所溶解的大部分硅，在残酸被返出地层前，以水化硅形式沉

淀下来。然而, 实验室试验证明, 水化硅沉淀可能不是油层伤害的主要原因。

5. 二级HF反应, 包括水化硅的沉淀, 可能是有好处的, 因为它们能稳定水敏性粘土。

6. 酸与某些原油反应可能导致胶体状沥青物质的凝结, 且以不溶性酸渣形式沉淀下来。在许多地区, 酸渣问题严重。

7. 正确的选用酸液和添加剂通常能预防形成酸渣。降低处理酸液中所溶解的铁含量, 也能减少此问题的严重性。

参 考 文 献

1. Smith, C. F., Crowe, C. W., and Noland, T. J.: "Secondary Deposition of Iron Compounds Following Acidizing Treatments," *J. Pet. Tech.* (Sept. 1969) 1121-1129.
2. Crowe, C. W.: "Evaluation of Agents for Preventing Precipitation of Ferric Hydroxide from Spent Treating Acid," *J. Pet. Tech.* (April 1985) 691-695.
3. McLeod, H. O., Ledlow, L. B., and Till, M. V.: "The Planning, Execution, and Evaluation of Acid Treatments in Sandstone Formations," paper SPE 11931 presented at the 1983 SPE Annual Technical Conference and Exhibition, San Francisco, Oct. 5-8.
4. Gougler, H. O. Jr., Hendrick, J. E. and Coulter, A. W.: "Field Investigation Identifies Source and Magnitude of Iron Problem," paper SPE 13812 presented at the 1985 Production Operations Symposium, Oklahoma City, March 10-12.
5. Shaughnessy, C. M. and Kunze, J. R.: "Understanding Sandstone Acidizing Leads to Improved Field Practices," *J. Pet. Tech.* (July 1981) 1196-1202.
6. Smith, C. F. and Hendrickson, A. R.: "Hydrofluoric Acid Stimulation of Sandstone Reservoirs," *J. Pet. Tech.* (Feb. 1965) 215-222.
7. Labrid, L.: "Thermodynamic and Kinetic Aspects of Argillaceous Sandstone Acidizing," *SPE J.* (April 1975) 117-128.
8. Walsh, M. P., Lake, L. W., and Schechter, R. S.: "A Description of Chemical Precipitation Mechanisms and their Role in Formation Damage during Stimulation by Hydrofluoric Acid," paper SPE 10625 presented at the 1983 Symposium on Formation Damage Control, Lafayette, March 24-25.
9. Crowe, C. W.: "Precipitation of Hydrated Silica from Spent Hydrofluoric Acid - How Much of a Problem is it?" paper SPE 13083 presented at the 1984 SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Houston, Sept. 16-19.
10. Moore, E. W., Crowe, C. W., and Hendrickson, A. R.: "Formation, Effect, and Prevention of Asphaltene Sludges during Stimulation Treatments," *J. Pet. Tech.* (Sept. 1965) 1023-1028.
11. Delorey, J. R. and Taylor, R. S.: "Recent Studies into Iron/Surfactant/Sludge Interaction in Acidizing," *Petroleum Society of CIM paper 85-36-38* presented at the 1985 Petroleum Society of CIM Annual Technical Meeting, Edmonton, June 2-5.

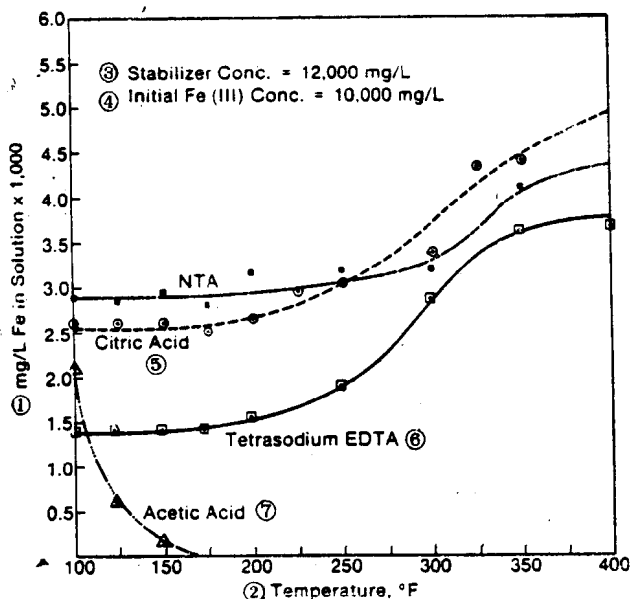


图 1 温度对铁稳定剂性能的影响

①溶液中的铁含量, 毫克/升 $\times 1000$; ②温度, $^{\circ}\text{F}$; ③稳定剂浓度=12,000毫克/升; ④最初 Fe^{+++} 浓度=10,000毫克/升; ⑤柠檬酸; ⑥乙二胺四醋酸四钠; ⑦醋酸; ⑧氮川三乙酸(NTA)。

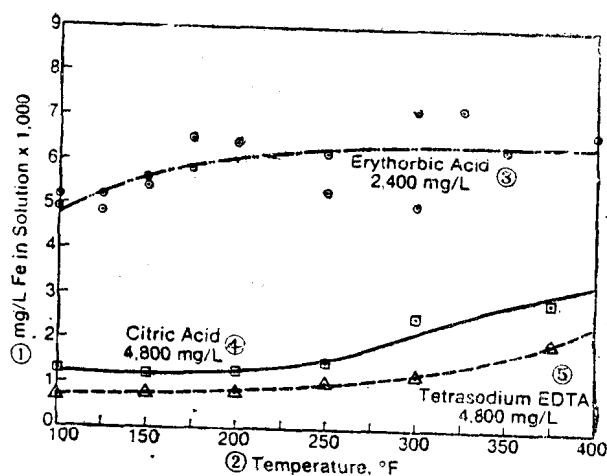


图 2 Erythorbic酸、柠檬酸和 Na_4EDTA 性能比较

①溶液中的铁含量，毫克/升 $\times 1000$ ；②温度， $^{\circ}\text{F}$ ；③Erythorbic酸，2,400毫克/升；④柠檬酸，4,800毫克/升；⑤乙二胺四醋酸四钠(Na_4EDTA)，4,800毫克/升。

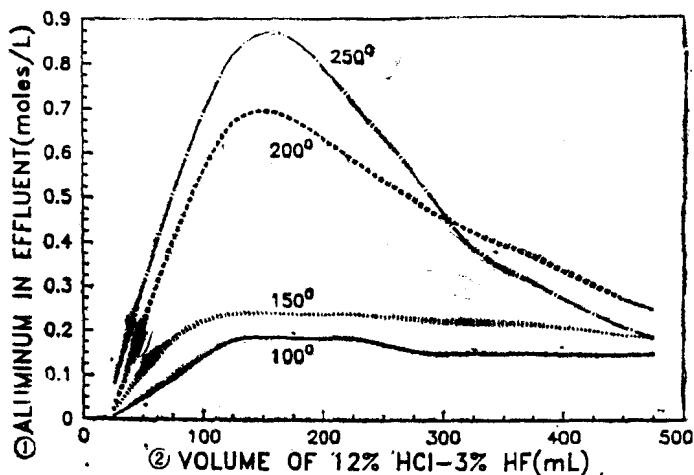


图 3 长岩心酸化试验中酸流出物的分析

①流出物中的铝含量，摩尔/升；②12% HCl+3% HF的用量，毫升。

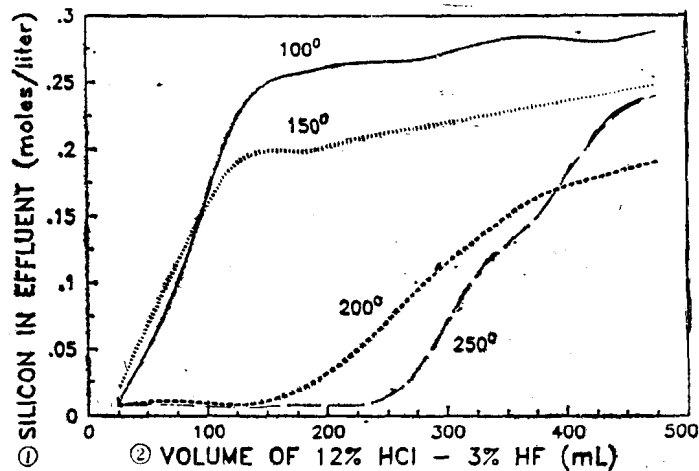


图 4 长岩心酸化试验中酸流出物的分析

①流出物中的硅含量，摩尔/升；②12% HCl+3% HF的用量，毫升。

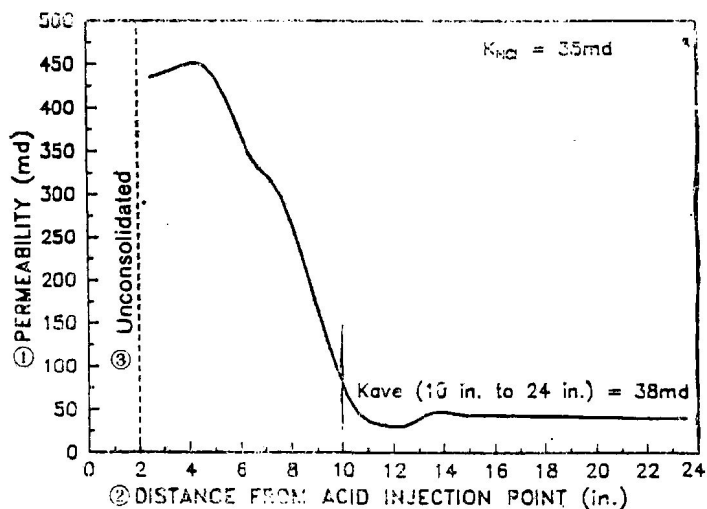


图 5 1,000毫升5% HCl前置液处理后,再用500毫升12% HCl+3% HF处理的Berea砂岩岩心的渗透率变化曲线
①渗透率,毫达西; ②距注酸入口的距离,英寸; ③未胶结的界线。



图 6 用5% HCl处理后Berea砂岩中的高岭石粘土



图 7 受HF反应产物影响后Berea砂岩中的高岭石粘土

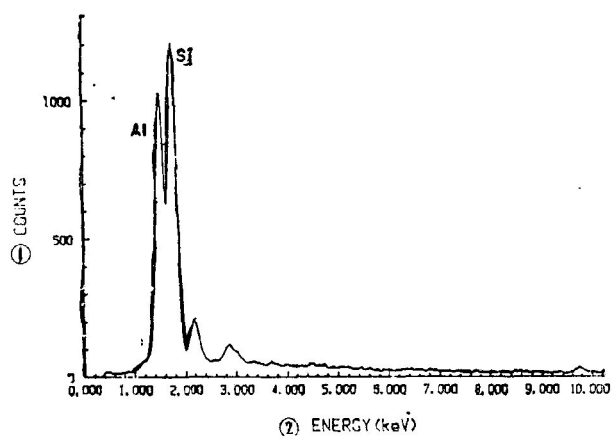


图 8 用5% HCl处理后高岭石粘土的能量扩散X射线分析光谱
①计数；②能量。

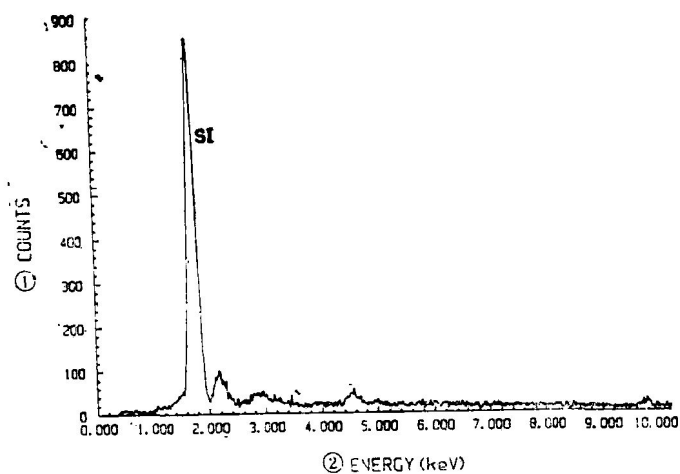


图 9 受HF反应产物影响后高岭石粘土的能量扩散X射线分析光谱
①计数；②能量。

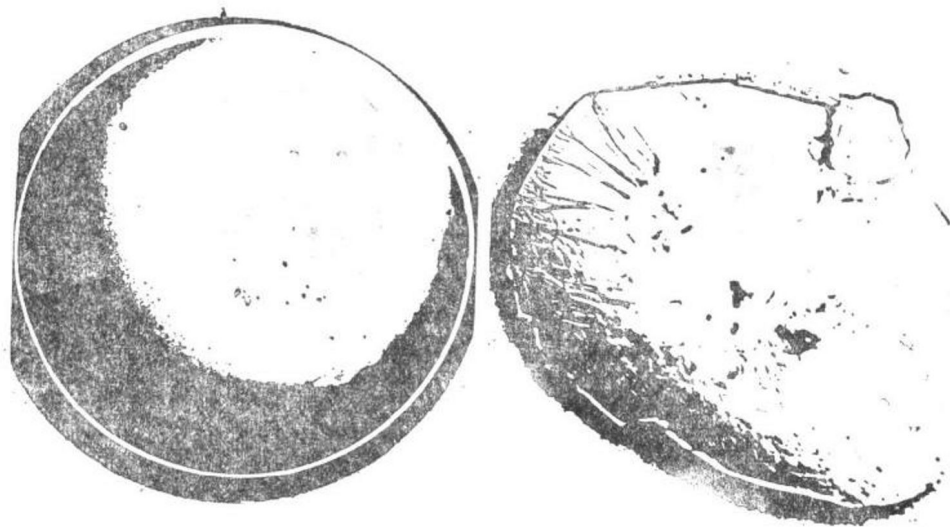


图 10 与酸接触的能形成酸渣的油滴（右图）
和不形成酸渣的油滴（左图）