

高翔, 蒋建方, 吴川, 等. 不同酸液条件下叙利亚灰岩溶蚀能力的实验研究[J]. 中国岩溶, 2015, 34(2): 195—200.
DOI: 10. 11932/karst20150214

不同酸液条件下叙利亚灰岩溶蚀能力的实验研究

高翔¹, 蒋建方^{1, 2}, 吴川³, 刘光普¹, 李龙¹, 蒋睿¹

(1. 中国石油大学提高采收率研究院, 北京 102249; 2. 中国石油大学石油工程教育部重点实验室, 北京 102249;
3. 中国石化石油勘探开发研究院采油工程技术研究所, 北京 100083)

摘 要: 文章根据 SY/T 6526—2002《盐酸与碳酸盐岩动态反应速率测定方法》, 利用高温高压酸岩反应仪进行了普通盐酸、有机盐酸、胶凝酸、乳化酸和地面交联酸与叙利亚灰岩粉末在两个目的层温度 95 °C 和 150 °C 下 2.0 h 的溶蚀实验。结果显示, 五种酸液 2.0 h 的酸溶解率都在 90% 以上, 普通盐酸、有机盐酸的溶蚀能力高于胶凝酸、乳化酸和地面交联酸三种缓速酸; 95 °C 下乳化酸和地面交联酸溶解慢、溶解率低, 而 150 °C 下是地面交联酸和胶凝酸; 适当条件下, “多相隔离”对 H^+ 抑制作用要比高粘度溶液强, 而且随着酸液内部高分子之间链接复杂程度的提高, H^+ 被束缚的程度也增大; 温度提高增大了酸溶解率, 对乳化酸、地面交联酸和胶凝酸影响比较显著, 对普通盐酸和有机盐酸不明显。

关键词: 灰岩; 缓速酸; 酸岩反应; 溶蚀能力

中图分类号: TE357 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001—4810(2015)02—0195—06

0 引 言

早在 20 世纪初期, 酸化增产技术就已经用于碳酸盐岩地层的油气井增产处理^[1]。酸化技术发展至今, 随着探明油气藏低压低渗、高温以及非均质的特点越来越明显, 酸化常用酸液也已经从原来的普通盐酸、有机酸和常规土酸发展成为多组分酸、乳化酸、胶凝酸和交联酸等缓速酸液体系^[2-4]。

目前, 制约着这些酸液应用于特殊油气藏的关键问题是酸岩反应速率过快^[5]。这是由于大多数特殊油气藏埋藏较深导致了酸岩反应温度较高, 酸液进入地层后, 大大增加了 H^+ 从本体酸液到岩石表面的传质速率, 从而加快了酸岩反应速率, 减小了酸液有效作用距离, 使增产过程不能有效解除钻完井、修井等过程对井眼附近地层造成的伤害, 不能达到深部酸化的目的。针对这个问题, 前人做了许多关于酸岩反应溶解率的实验, 主要是分析酸液对灰岩的溶蚀能力。B. Bazin 通过模拟井下真实条件, 评价了盐酸、乳化酸和胶凝酸在酸液以恒压和恒流两种注入条件下与碳酸盐岩的反应性能, 结果表明, 酸的穿透距离与酸液类型和地层温度有很大关系^[6]。M. A. Buijse 通

过酸化流动模拟实验, 对比了乳化酸与纯盐酸针对非均质地层酸化时的效率^[7]。张振峰等^[8]通过纯盐酸、常规土酸和几种缓速酸对砾石的溶蚀能力, 评价优选了针对海上油田孔隙度大、渗透率高等特点的酸化酸液。吕小明等^[9]考虑了转速对酸岩反应的影响, 发现加快转速可以提高 H^+ 的传质系数, 从而加快酸岩反应, 但是胶凝酸反应速率变化幅度受转速的影响小于普通盐酸。通过调研发现, 前人所做实验酸液体系种类单一, 评价适用温度过窄, 很少有对常用灰岩储层酸化液的系列评价, 而且没有从相关缓速酸的分子角度去总结缓速机理。

本次实验分析了不同酸液在不同反应时间内的溶解程度以及不同温度下不同时间对反应速率的影响, 讨论了普通盐酸、有机盐酸、胶凝酸、乳化酸和地面交联酸五种酸液对灰岩的溶蚀能力, 从高分子的角度总结了相关缓速酸的缓速机理, 有利于帮助酸化施工设计中酸液类型的选择。

1 实验设备及其方法

1.1 实验设备

资助项目: “十二五”国家科技重大专项项目“孔隙型碳酸盐岩油藏提高采收率采油工艺关键技术”(2011ZX05031—003—004)

第一作者简介: 高翔(1988—), 男, 硕士, 主要从事压裂酸化液技术研究工作。E-mail: 84238273@qq.com。

收稿日期: 2014—04—17

由于将要进行酸化施工的油藏两个灰岩目的层的温度分别是 95 ℃ 和 150 ℃, 个别层位达到 160 ℃ 以上, 所以本实验将温度分别设定在 95 ℃ 和 150 ℃。

常规水浴锅评价酸溶解率实验不能满足实验高温条件, 本次采用美国 DEMCO 公司生产的高温高压反应仪, 为静态实验(图 1)。

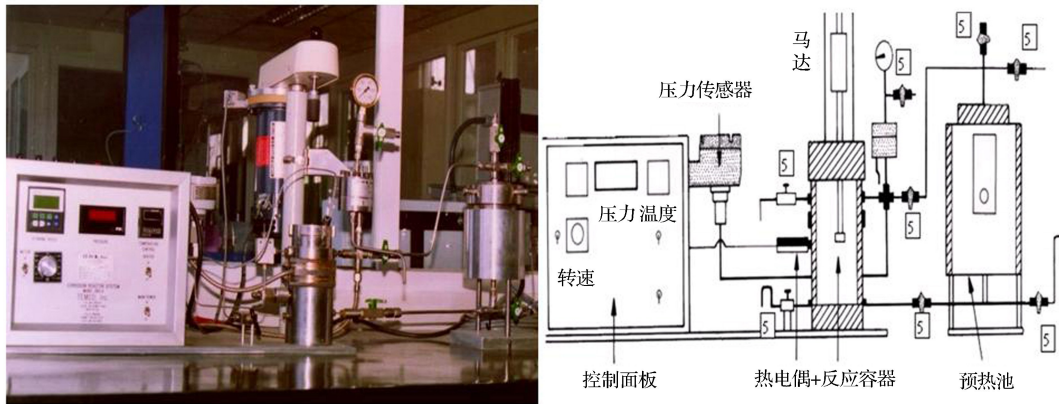


图 1 高温高压酸岩反应仪及示意图

Fig. 1 Sketch of high pressure and high temperature acid-rock reaction device

1.2 实验材料

岩心粉末的制备: 叙利亚 Oudeh 油田 Shiranish B 储层的灰岩属于中上元古界, 将来自于此储层的灰岩岩心碾碎, 用 100 目筛子过筛, 烘干后进行称量。

酸液: ①普通盐酸, 20% HCl + FL-C; ②有机盐酸, 15% HCl + 6% HAC + FL-C; ③乳化酸, 20% HCl + 2.0% B-3 + 8.5% 原油 + FL-C; ④胶凝酸, 20% HCl + 0.8% RAV-2 + FL-C; ⑤地面交联酸, 20% HCl + DMJ-130A + 0.8% DMJ-130B + FL-C。

配方中 HCl 为分析盐酸, HAC 为分析乙酸, FL-C 为酸化综合添加剂(95 ℃ 用 4.0%, 150 ℃ 用 7.5%), B-3 为乳化剂, 原油取自胜利油田古潜山油藏马家沟组, RAV-2 为胶凝酸用稠化剂(95 ℃ 用 0.8%, 150

℃ 用 1.2%), DMJ-130A 为酸用稠化剂(95 ℃ 用 0.8%, 150 ℃ 用 1.2%) 和 DMJ-130B 为配套开发的酸用交联剂(95 ℃ 用 1.0%, 150 ℃ 用 1.3%)。

1.3 实验方法

根据 SY/T 6526-2002《盐酸与碳酸盐岩动态反应速率测定方法》中酸岩反应时间间隔, 缓慢打开进样阀门, 每次进酸液样 10 mL。

2 5 种酸液体系溶解率实验结果

表 1 为 95 ℃ 和 150 ℃ 下各 4 份粉末分别在 0.5 h、1.0 h、1.5 h 和 2.0 h 溶解反应前后的质量。其中, 0.5 h、1.0 h、1.5 h 和 2.0 h 时间段分别对应 1 #、2 #、3 # 和 4 # 岩心粉末。

表 1 5 种酸液体系与灰岩粉末反应前后质量

Table 1 Weights of powder before and after reaction between 5 acid fluids and limestone powder

酸液	温度/℃	反应前质量/g				反应后质量/g			
		1 #	2 #	3 #	4 #	1 #	2 #	3 #	4 #
普通盐酸	95	10.034 6	10.027 9	10.103 3	10.073 4	0.879 0	0.740 1	0.732 5	0.722 3
	150	10.101 4	10.105 6	10.011 1	10.069 9	0.736 4	0.703 3	0.683 8	0.669 6
有机盐酸	95	10.042 1	10.004 5	10.008 2	10.100 6	1.037 3	0.902 4	0.774 6	0.745 4
	150	10.078 0	10.058 2	10.069 2	10.058 6	0.858 6	0.723 2	0.712 9	0.688 0
乳化酸	95	10.110 0	10.076 6	10.100 7	10.101 1	2.889 4	1.613 3	1.044 4	0.956 6
	150	10.022 1	10.001 9	10.090 0	10.044 3	1.235 7	0.747 1	0.701 3	0.682 0
胶凝酸	95	10.037 2	10.038 9	10.009 4	10.034 2	1.389 1	1.040 0	0.907 9	0.797 7
	150	10.033 4	10.017 4	10.064 1	10.094 9	1.140 8	0.798 4	0.748 8	0.701 6
地面交联酸	95	10.049 8	10.042 3	10.100 9	10.045 3	1.773 8	1.285 4	1.082 8	0.998 5
	150	10.014 9	10.076 6	10.106 3	10.033 4	1.610 4	1.011 7	0.875 2	0.743 5

3 结果分析与讨论

3.1 酸液类型对溶解率的影响

从图2、图3中可以看出,酸岩反应前期增加得快,越到后期增加得越慢,胶凝酸、地面交联酸和乳化酸在0.5~1.5 h增加明显;胶凝酸、地面交联酸和乳化酸三种酸液对岩石粉末的溶解率明显要低于普通盐酸和有机盐酸;虽然酸液类型、盐酸质量分数不同,但在反应1.5 h以后的溶解率都比较接近,都在90%以上,进一步增大溶解时间,溶解率增加不大,这反映了碳酸盐岩可溶组分矿物含量高。

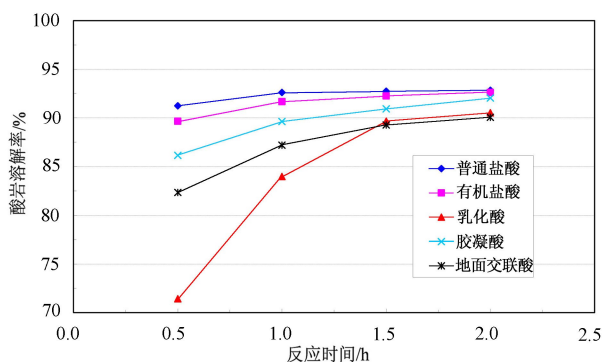


图2 95 °C下不同酸液不同时间内的溶解率

Fig. 2 Dissolubility rates of different acids in varied time intervals under 95 °C

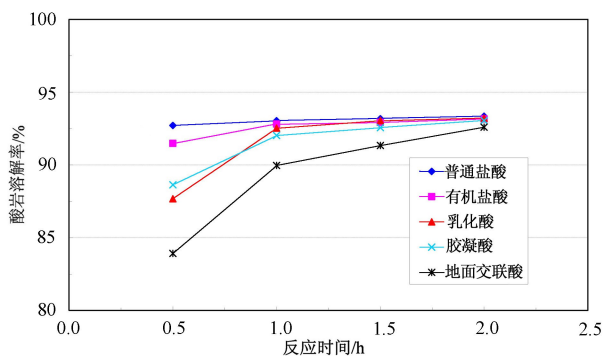


图3 150 °C下不同酸液不同时间内的溶解率

Fig. 3 Dissolubility rates of different acids in varied time intervals under 150 °C

普通盐酸与灰岩粉末反应速率快,溶解率高,主要是因为普通盐酸属于强酸,其溶液完全电离, H^+ 可以直接与岩石接触进行反应,无缓速作用。而有机盐酸是由有机弱酸与氯化盐组成的,可以反应生成活性酸,从而与灰岩粉末进行反应,虽然这种酸液是有机弱酸电离出 H^+ ,溶解率比普通盐酸低,但 H^+ 也是

通过传递直接与岩石接触,缓速作用不强。通常普通盐酸和有机盐酸都是作为评价其他缓速酸液的参比酸液。

胶凝酸、地面交联酸和乳化酸三种缓速酸初期反应较普通盐酸和有机盐酸溶解速率明显缓慢,特别是95 °C条件下,乳化酸显示了最好的缓速性,但是破乳后,酸岩反应迅速加快。这主要是因为乳化酸是在表面活性剂和助表面活性剂的作用下,将油和酸按一定比例配制而成的油包水型乳状液,属于多相分散体系,即油为连续相,酸为分散相^[10]。乳化酸与灰岩粉末接触之初,油相将酸液与灰岩粉末表面隔开,从而阻碍了 H^+ 向灰岩粉末表面运移,延缓了酸液与粉末反应,表现为灰岩粉末在初始阶段溶解率很低。随着乳化酸与灰岩粉末反应的进行,体系中起主要乳化作用的表面活性剂不断被岩石粉末所吸附,致使乳化酸的稳定性逐渐减弱,乳液破乳使得体系由多相变为两相,释放出酸液与灰岩粉末反应,致使乳化酸在0.5~1.5 h溶解率明显增加。刘炜等^[11]和何伟国^[12]分别从酸岩反应过程中 H^+ 浓度的变化和岩石矿物溶解率的角度对乳化酸的缓速性能进行了评价,结果表明乳化酸要比常规盐酸反应速率慢,可以达到深部酸化的目的。

胶凝酸是在酸化液中加入高分子化合物(胶凝剂)后通过溶剂化形成的一种高粘度溶液,它可以凭借高分子单链与单链之间的缠绕对“自由”液体进行束缚,限制其流动性从而降低 H^+ 的传质速率^[10],所以从图2和图3中可以看出胶凝酸的缓速作用。刘炜等^[13]和杜国滨等^[14]分别从胶凝酸对盐酸的缓速率和酸液浓度变化的角度对胶凝酸的缓速性能进行了评价,结果与本实验一致。另外,张智勇等^[15]用反应动力学方程从定量的角度证明了胶凝酸的缓速性。其结果表明,90 °C条件下,普通盐酸和胶凝酸的反应动力学方程分别为: $2.92 \times 10^{-6} C^{1.2827}$ 、 $7.49 \times 10^{-7} C^{1.5453}$,普通盐酸的反应速度为胶凝酸的2~3倍。但从图2中也可以看到,95 °C时乳化酸的缓速作用要明显强于胶凝酸,这说明了“多相隔离”对 H^+ 抑制作用要比高分子高粘度溶液对 H^+ 的束缚作用强,所以乳化酸在适当的条件下(如适当温度)比胶凝酸对灰岩粉末的溶解率低。但是当温度较高时,如图3所示,在150 °C条件下,由于温度的影响,乳化酸的缓速性能下降,这将在3.2中进行讨论。

综合图2和图3中的溶解率结果,地面交联酸缓

速效果最为稳定。这是因为酸液是高分子聚合物(稠化剂)通过有机金属离子(交联剂)的交联与常规盐酸形成的一种酸液体系^[16]。这种“交联”的结果会使液体体系中高分子分子量变大、分子结构更体积化,不仅会有高分子单链与单链之间的缠绕而且也形成了立体三维网状分子链,从而粘性、弹性增大^[17]。与胶凝酸中高分子结构相比,地面交联酸中的分子结构在酸岩反应过程中对 H^+ 束缚作用会加强, H^+ 的传质速率会降低,更有利于降低酸岩反应速率,所以从图中可以看出地面交联酸对岩石粉末的溶解率是最低的。这也说明,随着酸液内部分子复杂程度的提高, H^+ 被束缚的程度也增大, H^+ 的传质速率进一步降低,宏观表现为对岩石粉末的溶解率更低。前人对交联酸的研究多集中在对其交联性、温度稳定性、滤失性、携砂性和破胶性能的评价^[18-22]。姚席斌^[23]和王俊明等^[24]对比了地面交联酸、胶凝酸与常规酸的缓速性,结果发现当反应 3 h 后,交联酸消耗只有 35%,而常规酸和稠化酸消耗都达到 100%,证明了交联酸的缓速性。

总的来说,胶凝酸、地面交联酸和乳化酸溶解率最低,同时酸岩反应时间长,显示出这三种酸良好的缓速特性,它们应用于地层酸化,可以增加酸液的穿透距离,产生拥有较高导流能力的孔隙裂缝,从而提高油气井产量。但还需要根据油气藏本身的地层条件,对酸液进行综合评价和优选,如当储层温度过高时,考虑到乳化酸的稳定性,则优先使用地面交联酸作为酸化施工酸液。

3.2 温度对溶解率的影响

对比图 2 和图 3,温度对溶解率的影响主要体现在:①温度增加后,所有酸液与岩心粉末的反应速度加快、反应程度加大;②个别酸液反应明显提高,如乳化酸在反应 1.0 h 后几乎与普通盐酸和有机盐酸一样,说明高温对乳化稳定性具有重要影响;③温度增加降低了酸液类型对岩心粉末溶解的影响程度,更需要开发适应异常高温地层的酸液。95 °C 条件下,最终溶解率由低到高依次是地面交联酸、乳化酸、胶凝酸、有机盐酸和普通盐酸,而 150 °C 条件下,最终溶解率由低到高依次是地面交联酸、胶凝酸、乳化酸、有机盐酸和普通盐酸。

普通盐酸:比较图 2 和图 3 中普通盐酸随时间的溶解率可见,150 °C 下反应速率和反应程度比 95 °C 大,但是差别很小,0.5 h 时差 1.59%,2.0 h 时差仅

0.56%。对于普通盐酸和灰岩粉末的反应,温度的影响几乎可以忽略。

有机盐酸:从图 2、图 3 中有机盐酸随时间的溶解率可见,温度增加,反应速率和反应程度增大,但是差别也小,0.5 h 时差 1.98%,2.0 h 时差 0.58%。与普通盐酸和灰岩粉末的反应一样,温度的影响不明显,但也有一定差别,由 1.59%到 1.98%,温度增大,差别变小,由 0.56%到 0.58%。由于有机盐酸中含有一定量的乙酸,而乙酸是弱电解质,其电离程度随温度的升高是增加的,相应释放的 H^+ 也会增加,所以普通盐酸和有机盐酸的溶解率差别减小。

胶凝酸:比较胶凝酸在 95 °C 和 150 °C 随时间的溶解率可见,温度增加,反应速率和反应程度增大,差别稍大,0.5 h 时差 2.79%,2.0 h 时差 1.08%。显然,随着温度的升高,高分子链与链之间的缠绕程度降低导致对 H^+ 的束缚作用减弱,同时温度升高也增加了 H^+ 的传递速率,使酸岩反应速率升高。但是温度的影响比有机盐酸和普通盐酸的大一些。

地面交联酸:根据地面交联酸在 95 °C 和 150 °C 随时间的溶解率数据,温度增加,反应速率和反应程度也是增大的,与前述酸液相比,差别进一步增大,0.5 h 时差 1.87%,2.0 h 时差 2.73%。温度升高对地面交联酸缓速性的影响与胶凝酸非常相似。不同的就是,地面交联酸还有高分子与高分子之间的三维网状结构因温度升高而变疏松的因素,而且这种变化会使得温度升高对地面交联酸缓速性的影响比胶凝酸还要大一些。

乳化酸:图 2、图 3 显示乳化酸在 95 °C 和 150 °C 随时间的溶解率数据表明,温度对乳化酸的反应速率和反应程度的影响是非常显著的。乳化酸 0.5 h 时的溶解率 95 °C 和 150 °C 相差 18.54%,2.0 h 时差 2.88%,进一步证明了温度对乳化酸稳定性的影响。随着温度增加,一方面加快了 H^+ 的传质速率,另一方面加快了表面活性剂在岩石粉末表面吸附的速率,从而使油包水型(O/W)乳化酸的稳定性降低,破乳速度加快,直接导致酸岩反应加快,降低酸液的穿透能力,这样就与普通盐酸和有机盐酸酸化时产生的结果相似,不能完成更深部位的酸化,所以乳化酸用于异常高温地层目前还存在一定技术难题^[25]。正是由于这种原因,温度对乳化酸的影响比地面交联酸等几种酸液大得多。

图 4 显示了上述五类型酸液在 150 °C 下与叙

利亚灰岩粉末在 0.5 ~ 2.0 h 的溶解速率比 95 °C 时的溶解率增加的影响程度,可见温度,特别是异常高温对灰岩粉末的影响程度依次为乳化酸、地面交联酸、胶凝酸、有机盐酸和普通盐酸,而且地面交联酸在溶解过程中的变化更复杂,可能除了上述原因外,还有交联后粘度等性能受温度变化影响更大。

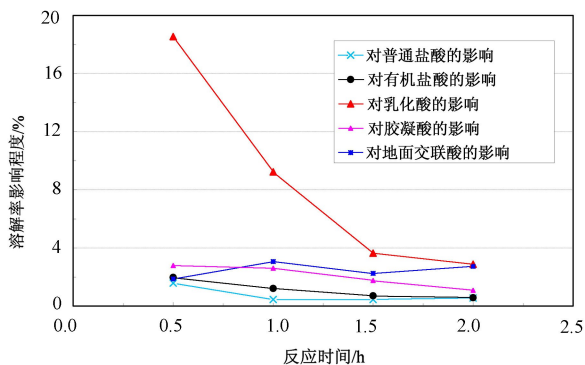


图4 温度对酸液不同时间内溶解率的影响程度

Fig. 4 Influence degrees of temperature on dissolubility rates of different acids in varied time intervals

4 结 论

(1)温度提高增大了酸溶解率,对乳化酸、地面交联酸和胶凝酸三种缓速酸的影响比较显著,对普通盐酸和有机盐酸不明显。

(2)95 °C下缓速性依次为乳化酸、地面交联酸、胶凝酸、有机盐酸和普通盐酸,150 °C下为地面交联酸、胶凝酸、乳化酸、有机盐酸和普通盐酸,温度对灰岩粉末溶解率的影响程度依次为乳化酸、地面交联酸、胶凝酸、有机盐酸和普通盐酸。

(3)在适当温度条件下,“多相隔离”对 H^+ 抑制作用要比高粘度溶液对 H^+ 的束缚作用强,而且随着酸液内部高分子之间链接复杂程度的提高, H^+ 被束缚的程度也增大。

(4)不同酸液、不同温度下 2.0 h 溶解率均大于 90%,叙利亚灰岩中可与酸液反应的碳酸盐岩矿物等可溶性岩石矿物含量高。其中,地面交联酸、胶凝酸和乳化酸三种缓速酸液与岩石矿物反应时间长,可充分溶解,能够达到消除井底附近表面伤害,实施深部酸化的目的。

参考文献

[1] 埃克诺米德斯 M J, 诺尔蒂 K G. 油藏增产措施[M]. 北京:石油工业出版社,1991.

- [2] 王兴文,郭建春,赵金洲,等. 碳酸盐岩储层酸化(酸压)技术与理论研究[J]. 特种油气藏,2004,11(4):67-69,73.
- [3] 陈志海,戴勇. 深层碳酸盐岩储层酸压工艺技术现状与展望[J]. 石油钻探技术,2005,33(1):58-62.
- [4] 郭富凤,赵立强,刘平礼,等. 碳酸盐岩高温储层酸压工艺应用现状[J]. 天然气技术,2007,1(6):46-49,63.
- [5] 陈大钧,陈腹,韩利娟. 特殊油气井化学工作液[M]. 北京:化学工业出版社,2012:99-105.
- [6] Bazin B. From Matrix Acidizing to Acid Fracturing: A Laboratory Evaluation of Acid/Rock Interactions[J]. Society of Petroleum Engineers, 2001,16(1):22-29.
- [7] Buijse M A, Van Domelen M S. Novel Application of Emulsified Acids to Matrix Stimulation of Heterogeneous Formations [J]. Society of Petroleum Engineers, 2000,15(3):208-213.
- [8] 张振峰,张士诚,单学军,等. 海上油田酸化酸液的选择及现场应用[J]. 石油钻采工艺,2001,23(5):57-60.
- [9] 吕小明,丁里,石华强,等. 长庆油田高桥区块碳酸盐岩储层酸岩反应基础研究[J]. 石油天然气学报,2013,35(6):106-108.
- [10] 陈康良,黄瑛. 酸化工作液缓速作用的理论与实践[J]. 钻井液与完井液,2004,21(1):50-54.
- [11] 刘炜,陶高杰,张斌,等. 新型抗高温乳化酸的研制及性能评价[J]. 精细石油化工进展,2012,13(7):8-10.
- [12] 何伟国. 塔河油田乳化酸酸化技术研究[J]. 新疆石油学院学报,2001,13(3):43-47.
- [13] 刘炜,张斌,常启新,等. 胶凝酸体系的性能研究及应用[J]. 精细石油化工进展,2013,14(1):12-14.
- [14] 杜国滨,刘友权,王小红,等. 胶凝酸在五百梯气田压裂酸化改造中的应用及作业效果分析[J]. 石油与天然气化工,2002,31(3):140-143.
- [15] 张智勇,蒋廷学,梁冲,等. 胶凝酸反应动力学试验研究[J]. 钻井液与完井液,2005,22(5):28-30.
- [16] 蒋建方,杨玉凤,张智勇,等. 交联酸酸化技术发展综述[J]. 油气井测试,2007,16(6):68-71.
- [17] 吴月先,李武平,钟水清,等. 地面交联酸携砂压裂工艺技术开发及其发展方向[J]. 石油科技论坛,2010(1):44-47.
- [18] 陈馥,肖承川,黄磊光,等. 一种碳酸盐岩抗高温交联酸体系[J]. 石油与天然气化工,2013,42(1):64-67.
- [19] 肖博,张士诚,张雄,等. 耐高温可携砂交联酸配方优化与评价[J]. 油田化学,2015,32(1):18-22.
- [20] 温长云,王磊,马收,等. 新型交联酸液体系的研制及其应用[J]. 西南石油大学学报(自然科学版),2013,35(2):146-151.
- [21] 赵文娜,王宇宾,张焯. 高温地面交联酸体系研究及其现场应用[J]. 科学技术与工程,2013,13(8):2190-2192,2197.
- [22] 张健强,袁飞,王斌,等. 交联酸携砂压裂技术在火山岩储层的应用[J]. 新疆石油科技,2008,18(4):23-24,31.
- [23] 姚席斌. 高温地面交联酸液交联剂的研制[J]. 钻井液与完井液,2012,29(2):65-67.
- [24] 王俊明,祁万顺,张培平,等. 狮 31 井交联酸压加砂技术的应用[J]. 油气井测试,2007,16(S1):57-59.
- [25] 张杰. 乳化酸液体系配方研究进展[J]. 应用化工,2012,41(4):685-688,696.

Experiments on solubility of different acidizing fluids to Syrian limestone

GAO Xiang¹, JIANG Jian-fang^{1,2}, WU Chuan³, LIU Guang-pu¹, LI Long¹, JIANG Rui¹

(1. *Research Institute of Enhanced Oil Recovery, China University of Petroleum, Beijing 102249, China;*

2. *Key Laboratory of Ministry of Education in Petroleum Engineering, China University of Petroleum, Beijing 102249, China;*

3. *Oil Production Engineering Technology Institute, SINOPEC, Beijing 100083, China)*

Abstract Acidizing stimulation treatment always plays a very important role in enhancement of the production of oil and gas wells. Whether the characteristics of the chosen acid fluids used in the acidizing treatment meet the quality of formation determines success of the treatment. With development for more than half century, it has already evolved from conventional acids including normal hydrochloric acid and mud acid to retarded acids including multicomponent acid fluid, emulsified acid fluid, gelled acid fluid and surface cross-linked acid fluid. However, many of the unconventional oil and gas reservoirs are buried very deep, which leads to the reaction temperature between acid and formation rock becomes higher. This can fasten the reaction rate of acid and rock, decrease the effective distance of live acid, and lower the efficient acid fluids. The final result is the stimulation treatment cannot remove the damage of near well-bore, increase the production of oil and gas wells and reach the aim of deep-penetration. To solve the problems above, many researchers made character evaluation of only 1 to 2 acid fluids and the temperature in the experiments is too limited, which is not enough to many unconventional reservoirs. Besides, to retarded acids, exploring the reaction mechanism from the perspective of molecular is essential.

Based on SY/T 6526—2002 of “Method of Testing the Rate of Dynamic Reaction between Hydrochloric Acid and Carbonate”, several experiments were conducted on the solubility of hydrochloric acid, organic acid (hydrochloric acid combined with acetic acid), gelled acid, emulsified acid and surface cross-linked acid to Syrian limestone powder by using acid - core reaction device under the conditions of high pressure and temperature in laboratory. The results show that, (1) The solubility of five acidizing fluids to limestone is above 90% in 2 hours. (2) The solubility of hydrochloric acid and organic acid to limestone is stronger than other three kinds of retarded acid. (3) Although the speed of dissolution of emulsified acid and surface cross-linked acid is slow, correspondingly low solubility under 95°C, due to destruction of stability of emulsified acid under the condition of higher temperature of 150°C, both the rate of dissolution and the solubility are highly enhanced. (4) In temporary condition, the inhibiting effect of “multiphase isolation” for H^+ is stronger than high viscosity, and the more complex the linking between macromolecules is, the severer constraining effect for H^+ will be. (5) The increase of temperature obviously speeds up the rate of dissolution, and has a great effect on the solubility of gelled acid, emulsified acid and surface cross-linked acid, but not at all for normal hydrochloric acid and organic acid. We obtained several different acidizing fluids’ reaction rates and solubility values at different times under different temperatures, which would be helpful for the optimization of acidizing fluid systems in oilfields.

Key words limestone, retarded acid, acid - core reaction, solubility

(编辑 黄晨晖)