

氟硼酸、土酸对粘土膨胀性能的影响

李文建

李兴应

(西南石油学院油化系) (中原石油勘探局钻井工程服务公司)

摘要 粘土被氟硼酸、土酸处理后,阳离子交换容量(CEC)、交换性氢都将降低,且残余酸液还具有一定的降低CEC的能力。实验表明,这是由于酸土反应后,粘土的矿物本性发生了变化,生成了主要成分为石英的“非土”物质。

主题词 氟硼酸 土酸 粘土膨胀 阳离子 酸处理液 性能试验

作者简介 李文建,1964年生。1986年毕业于西南石油学院应用化学专业,现任讲师。 李兴应,1964年生。1986年毕业于西南石油学院应用化学专业,现任工程师。

砂岩地层酸化常用土酸(HCl/HF)、氟硼酸(HBF₄)。用HCl/HF或HBF₄处理岩心都会使岩心的水敏性降低。使用HBF₄可消除水敏性,在常规土酸酸化中,也能观察到相同的性能⁽¹⁾。氟硼酸降低粘土的水敏性,主要是由于氟硼酸破坏了粘土矿物的阳离子交换能力,结果使粘土矿物表现出非膨胀⁽²⁾。另一种观点是:氟硼酸可使粘土产生化学熔化,熔化的微粒在原地胶结,使得处理后因流量加大而引起的微粒移动受到限制⁽³⁾。本文研究了氟硼酸、土酸与粘土反应后,残土的阳离子交换容量(CEC)、交换性氢、线性膨胀率以及残土成分的变化情况。

一、室内试验

1. 材料 320目钠质膨润土(风干),简称粘土;40% HBF₄工业用品;自配土酸(12% HCl/3% HF)。

2. 试样制备

(1)按1g粘土:10mL12% HBF₄或10mL12% HCl/3% HF配方。在60℃温度、不同时间(2h、4h、8h、12h)以及在12h、不同温度(室温、40℃、50℃、60℃、80℃)下处理粘土,并将处理后粘土残余物用纯水洗涤至pH值约为7。然后在100~110℃下烘干、磨碎,制得各种试样。

(2)按粘土(g):酸液(mL)为2:10、3:10、4:10配方,在60℃、12h内处理粘土,然后按上述同样方法制得试样。

(3)配制12% HBF₄或12% HCl/3% HF的酸液为原酸。原酸在60℃、12h条件下,按1g粘土:10mL酸液配方试验,所得残余酸液称为一级残余酸。一级残余酸在60℃、12h条件下,按1g粘土:10mL酸液配方试验,所得残余酸液称为二级残余酸。

3. 测定项目

(1)阳离子交换容量(CEC)测定:亚甲基兰试验法⁽⁴⁾。

(2)交换性氢的测定:KCl淋洗—中和滴定法⁽⁵⁾。

(3)线膨胀百分数测定:瓦氏膨胀仪测定法⁽⁶⁾。

二、实验结果

1. 粘土被酸处理前后 CEC 的变化

(1) 处理温度对 CEC 的影响。一般原土 CEC 为 79.32mgN/100g 土。表 1 为在 12h 内温度对 CEC 的影响。从表 1 可知, 粘土经酸液处理后, 其 CEC 都将降低, 降低程度与温度有相关性; 且用土酸处理的粘土残余物的 CEC 降低程度比用氟硼酸处理的大。

(2) 处理时间对 CEC 的影响。处理时间的长短, 可反映酸土反应的程度及酸土反应速度。从实验得知, 粘土用土酸处理后, CEC 降低到极限值所需时间远远小于用氟硼酸处理所需时间。且随处理时间的增加, 它们都将降低至几乎相等的极限值。实验结果见表 2。

表 1 温度对 CEC 的影响

温度(°C)	CEC(mgN/100g 土)	
	土酸处理	氟硼酸处理
室温	21.81	33.24
40	1.23	14.54
60	1.00	1.76
80	0.77	0.88

表 2 处理时间对 CEC 的影响

时间(h)	CEC(mgN/100g 土)	
	土酸处理	氟硼酸处理
2	1.50	22.36
4	0.85	21.50
8	2.51	9.06
12	1.00	1.76

(3) 残余酸级数与 CEC 的关系。在 60°C、12h 条件下, 各级残余酸处理粘土的 CEC 变化见表 3。从表 3 可知, 用土酸、氟硼酸的各级残余酸处理粘土后, 均能降低粘土的 CEC。不过, 随着酸的级数增加, 降低 CEC 的能力减弱, 尤以土酸更为明显。

(4) 酸土比例与 CEC 的关系。表 4 为在 60°C、12h 条件下, 按不同酸土比例处理粘土后, 残土的 CEC 变化。可以看出, 随体系中土量增加, 其残土 CEC 也增加, 且使用两种酸液处理粘土, 残土 CEC 的增加梯度几乎相等。

表 3 残余酸级数与 CEC 的关系

酸液	CEC(mgN/100g 土)	
	土酸处理	氟硼酸处理
原酸	1.00	1.76
一级残余酸	5.67	2.47
二级残余酸	5.94	2.80

表 4 酸土比例与 CEC 的关系

土: 酸 (g/mL)	CEC(mgN/100g 土)	
	土酸处理	氟硼酸处理
1: 10	1.00	1.76
2: 10	2.56	1.19
3: 10	5.05	5.32
4: 10	8.47	8.78

2. 粘土被酸处理前后的交换性氢变化

(1) 处理温度对交换性氢的影响。在 12h、不同处理温度下, 粘土被酸处理前后交换性氢变化如表 5。从表可知, 残土交换性氢随处理温度而增加, 而且增加幅度较小。

(2) 处理时间对交换性氢的影响。实验发现, 残土的交换性氢随处理时间增加而增加, 而且幅度较小。在 60°C、不同时间内, 粘土交换性氢变化结果见表 6。

表5 温度对交换性氢影响

温度(°C)	交换性氢(mgN/100g土)	
	土酸处理	氟硼酸处理
室温	0.68	0.53
40	1.11	0.86
60	2.42	1.36
80	3.52	2.22

表6 处理时间对交换性氢影响

时间(h)	交换性氢(mgN/100g土)	
	土酸处理	氟硼酸处理
2	1.35	0.44
4	1.45	0.73
8	1.70	1.17
12	2.42	1.36

(3)酸液级数对交换性氢的影响。在60°C、12h条件下,各级残酸处理土后,残土的交换性氢变化见表7。从表中看出,随残余酸级数增加,残土交换性氢有降低趋势。

从交换性氢实验结果可知,在同等条件下,粘土残余物的交换性氢一般都小于CEC。

3. 残土线膨胀率的测定 将12h、不同处理温度下,处理粘土的残土测线膨胀率见表8。由表可看出,粘土经酸液处理后其线性膨胀率均降低,且随处理温度升高,降低幅度增大。

表7 酸液级数对交换性氢的影响

酸液级数	交换性氢(mgN/100g土)	
	土酸处理	氟硼酸处理
原酸	2.42	1.36
一级残余酸	1.69	1.02
二级残余酸	1.45	1.62

表8 处理温度对残土膨胀性影响

温度(°C)	$\Gamma_{H_1-2h}(\%)$		$\Gamma_{H_1-24h}(\%)$	
	土酸	氟硼酸	土酸	氟硼酸
室温	20.02	/	23.62	/
50	15.80	26.28	18.08	32.68
80	8.00	10.20	8.19	13.40
原土	27.03		55.25	

4. 残土成分分析

(1)红外光谱分析。图1为原土和经80°C、12h处理后残土的红外光谱图。图中:1.原土;2.80°C、12h土酸处理;3.氟硼酸处理。从图1可知,原土在 470cm^{-1} 、 520cm^{-1} 、 915cm^{-1} 、 1030cm^{-1} 处有蒙脱石的特征吸收峰,而且峰值较高。在 370cm^{-1} 、 400cm^{-1} 、 1090cm^{-1} 处有 SiO_2 的特征吸收峰;在 695cm^{-1} 、 780cm^{-1} 、 915cm^{-1} 处有高岭石的特征吸收峰,峰值较弱。因此原土主要成分为蒙脱石,其次为 SiO_2 ,并且含有微量高岭石。在80°C、12h条件下处理的粘土红外光谱图中,蒙脱石的特征峰消失,而 SiO_2 的特征峰仍存在,且较强,故可以认为残土主要成分为 SiO_2 。

图2为室温、12h处理后残土的红外光谱图。图中:1.土酸处理;2.氟硼酸处理。从图2可知在室温、12h条件下处理的粘土红外光谱图中,除 SiO_2 的强特征峰外,还具有一定的蒙脱石特征峰。故可以认为残土中除含大量 SiO_2 外,还含有部分蒙脱石。

(2)残土所含元素的定性分析。利用原子发射光谱定性分析残土所含元素的相对含量结果见表9。从表知:Al在低温处理的残土中的含量高于高温处理的;Si在各试样中含量都高,这说明低温下处理的残土中,蒙脱石含量较高,而 SiO_2 含量变化不大。B仅在用氟硼酸处理的残土

中存在,这说明氟硼酸与粘土作用后有含硼化合物生成。

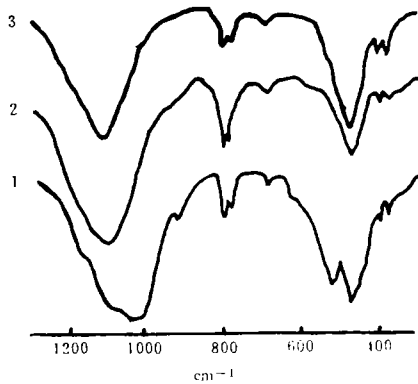


图1 经处理后残土的红外光谱图

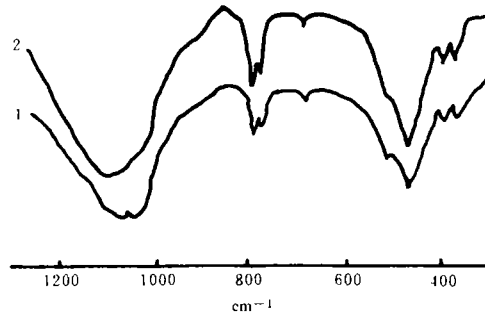


图2 经处理粘土残余物的红外光谱图

表9 残土所含元素的定性分析

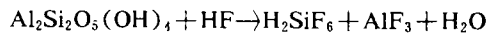
试 样 (处理时间 12h)	相 对 含 量								
	B	Na	Fe	Si	Al	Ca	Mg	Mn	Ti
原 土	0	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
常温、土酸处理	0	+	+++	+++	+++	++	+++	0	+++
常温、氟硼酸处理	+++	+	+++	+++	+++	++	+++	+++	+++
80℃、土酸处理	0	0	0	+++	+	+++	+++	0	++
80℃、氟硼酸处理	+++	+	0	+++	+	++	+++	0	+++

注:0无;+低;++中等;+++高。

三、分析与讨论

实验结果表明,随酸土反应程度增加,残土的CEC、交换性氢均降低,且粘土的膨胀性也降低。这是由于粘土的膨胀过程分为表面水化和渗透水化两步。表面水化过程是由液体的电性、交换性阳离子和矿物表面性质决定的。而粘土膨胀随粘土矿物类型、结构和所吸附阳离子的性质、多少而异。故CEC交换性氢降低,粘土的膨胀性也降低。经分析,认为有如下几点原因:

1. 酸土反应后,粘土的矿物本性发生了变化,残土成了主要成分为 SiO_2 的“非土”物质。HF与地层中粘土的最初化学反应为:



而铝对氟化物的亲和力比硅大,则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,萃取出铝,并沉淀出水化硅。水化硅发生脱水,生成 SiO_2 。而 SiO_2 的CEC是极低的,所以残土CEC降低。

2. 酸土反应后,残余土的CEC降低,且随酸土反应程度增加,CEC降低幅度也增大。这是由于经酸土反应后,粘土的晶体结构遭到破坏,改变了粘土的矿物本性。由光谱分析可知,在反应程度低时,残土主要由蒙脱石和石英(SiO_2)组成;与原土比较,蒙脱石含量降低,石英含量略

有增加,故 CEC 降低。而在反应程度较高时,残土中蒙脱石含量极低,主要成分为石英,故 CEC 极低,且酸土反应程度与残土中蒙脱石含量有相关性。这一点可以从处理粘土与酸液的比例增加,其残土 CEC 上升得到佐证(见表 4)。

3. 酸土反应,所用酸不同,其残土的 CEC 变化不一样。这是由于尽管土酸、氟硼酸处理粘土后,残土 CEC 都降低,且达到一定反应程度后,残土的 CEC 都将下降到几乎相等的极限值;但是土酸与粘土的反应速度远高于氟硼酸,而且也不需要反应温度高、时间长,这样在低温、短时间内发生的酸土反应,残土中的“非土”物质比例就高于氟硼酸,从而 CEC 变化幅度大。这一点可以从氟硼酸的二级残余酸使粘土 CEC 降低幅度更大得到佐证(见表 3)。

四、结论

1. 氟硼酸、土酸处理粘土后,粘土的 CEC 均降低,膨胀性也降低。
2. 导致 CEC 降低的主要原因是酸土反应后,粘土成为“非土”物质—— SiO_2 。

作者附言:本实验工作得到罗修占高级实验师的指导与帮助,特此致谢。

(收稿日期 1994-03-14)

〔编辑 王霜梅〕

参 考 文 献

- 1 Ken neth R,Chris M. Acidizing Sandstone Formations With Fluoboric Acid. SPE 9 378, Feb. 1983
- 2 Thomas R L. Matrix Treatment Employs New Acid System for Stimulation and Control of Fines Migration in Sandstone Formations, SPE 7 566, Aug. 1981
- 3 曲良来编译. 国外砂岩地层深部酸化新工艺介绍. 石油技术,1982,(2):64~91
- 4 黄汉仁等. 泥浆工艺原理. 北京:石油工业出版社,1988
- 5 南京土壤所. 土壤理化分析. 上海科技出版社,1987
- 6 西南石油学院泥浆研究室. 坍塌页岩物化性质测定方法. 1984

陕甘宁中部气田将投入开发

本报讯 (通讯员赵楨) 我国目前陆上最大的整装天然气田——陕甘宁盆地中部气田经过 4 年大规模的勘探和前期准备工作,从 1995 年将由勘探转入开发。总公司不久前通过了长庆油田的《陕甘宁盆地中部气田中区初步开发方案》。

陕甘宁盆地中部气田从 1989 年 6 月在陕参 1 井获得工业气流以来,到 1994 年底,天然气基本探明储量已逾 2000 亿立方米,还有近千亿立方米的控制储量在握,提前一年超额完成“八五”计划。

在拿到一定储量后,长庆油田组织开发人员做好中部气田开发前期准备工作,早期介入开发气田的评价工作,开展单井试采,加深气藏研究,为气井合理配产、产能建设规模、气田稳产年限及各个开发阶段的调整提供了充分的科学依据,并先后完成《中部气田中区初步开发方案》、《中部气田年产 30 亿规模地面建设初步设计》的编制。

长庆油田根据气田建设要“统一规划,整体优化,以销定产,以产定能,积木建设,滚动开发”的指导思想,计划从 1995 年开始到 1997 年,在中区和陕 6 井区建成 15 亿立方米的年生产能力,并于 1996 年、1997 年两年陆续为银川、西安、北京、天津供气。到 2000 年,达到年产 30 亿立方米的年生产能力。

1995 年,靖边—西安、靖边—银川、靖边—北京 3 条输气管线将陆续开工,预计到 1997 年全部完成。

(转载自 1995 年 1 月 27 日《中国石油报》)

energy gas fracturing may produce between 3 and 5 radial fractures, which has obvious well increasing production effect, in different confined pressure and loading rate. The three-axis test results indicate that the pressure produced by high energy gas fracturing is higher than that by hydraulic fracturing, even exceeds elastic limit of rock, which may produce permanent deformation and some remnant fractures after unloading, the remnant fractures do not close even though no prop agent. The feasibility and success ratio of this technology are verified in field tests, results show that it has high success ratio and different degree increasing production effect.

Subject heading ultra deep well, deep well, gas fracturing, laboratory testing, field testing

EFFECT OF FLUOBORIC ACID AND MUD ACID ON CLAY SWELLING PROPERTY

by Li Wenjian, Li Xingying

Abstract When clay mineral has been treated by fluoboric acid and mud acid, cation exchange capacity (CEC) and exchange hydrogen ion will be decreased, and the spent acid still has some capability to lower CEC. The reason for this is that the property of clay mineral is changed, and the non-clay product, most of which is silica, is formed in the process of clay with acid.

Subject heading fluoboric acid, mud acid, clay swelling, performance test

STUDY ON THE DESCALING OF CALCIUM CARBONATE ON WATER — INJECTION PIPELINE BY HIGH PRESSURE WATER JET

by Li Gensheng, Ma Jiaji, Chen Hongbing, Shen Xiaoming

On the basis of analysis of the composition of scale on water injection pipeline, the jet nozzle is designed. According to the indoor test results, this paper introduces the effects of jet pressure and velocity on the descaling efficiency. Stationary and movable descaling units are developed for the needs of oil-field production.

Subject heading high pressure, hydraulic jetting, nozzle, pipeline pig

APPLICATIONS OF NITROGEN INJECTION IN OILFIELDS

by Xia Yu

Abstract Nitrogen injection has recently been used in some foreign fields as an alternative of natural gas injection or carbon dioxide injection. Nitrogen injection being used to enhance oil recovery in many oilfields, particularly in overthrust fault. Based on the comparative analyses among natural gas, carbon dioxide and nitrogen in factors such as the cost of per cubic meter at field injection pressure, the possibility and reliability of long-term supply, the physical and chemical properties, the incremental cost for corrosion prevention and produced gas clean-up, and the impact of the Windfall Profit Tax, this paper presents a relative advantage of nitrogen injection. At the end of paper, it covers the applications of nitrogen in four nitrogen injection projects in Rocky mountains and provides the reservoir parameters, nitrogen injection rate and some predicted results.

Subject heading natural gas injection, carbon dioxide injection, nitrogen injection, tertiary oil recovery, Rocky mountain area, thrust fault, gas-cap oil reservoir