

КИНЕТИКА РАСТВОРЕНИЯ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ В КАРБОНОВЫХ КИСЛОТАХ

© Н. А. Прокудина, А. С. Габисов, В. А. Старковский

Апрелевское отделение
Всероссийского научно-исследовательского геологического нефтяного института,
143363, Московская обл., г. Апрелевка, ул. 1-я Кетрица, д. 1
E-mail: n.prokudina@vnigni.ru; nprokudina@yandex.ru

Поступила в Редакцию 12 января 2022 г.
После доработки 1 сентября 2022 г.
Принята к публикации 1 сентября 2022 г.

Работа посвящена проблеме обработки карбонатных коллекторов растворами карбонновых кислот. Кинетика процесса растворения кальцита в карбонновых кислотах изучена с использованием волюмометрического метода анализа. Определены порядки и константы скорости реакции растворения кальцита при комнатной температуре в растворах оксикислот и алифатических кислот. Установлена зависимость полученных величин констант скорости от основности и показателя кислотности в рядах оксикислот и алифатических кислот соответственно.

Ключевые слова: карбонновые кислоты; карбонат кальция; растворение; кинетика; показатель кислотности; константа скорости

DOI: 10.31857/S0044461822060111, EDN: DLGHBL

Обработка нефтеносных пластов кислотными композициями является высокоэффективным методом интенсификации притока нефти, простым в реализации как в техническом, так и в экономическом плане. Немаловажным для интенсификации притока нефти являются улучшение проникающей способности кислотных составов в пласт и увеличение площади охвата призабойной зоны коллектора кислотной обработкой. Эффективность метода определяется множеством факторов, к которым относят прежде всего правильность выбора состава кислотного раствора. Основной причиной, сдерживающей достижение высоких приростов добычи нефти за счет обработки карбонатных коллекторов обычно используемой хлороводородной кислотой, является высокая ско-

рость реакции растворов, их быстрая нейтрализация и, как результат, неглубокое проникновение в пласт. Один из способов борьбы с этой проблемой заключается в использовании менее агрессивных карбонновых кислот [1]. Однако из-за невысокой стоимости кислотных обработок исследовательским работам этого направления уделяют недостаточно внимания, ограничиваясь в основном общими рекомендациями [1, 2], экспериментальным подбором кислотного состава [2–5] или скорости фильтрации [6].

Одним из главных критериев эффективности кислотной обработки карбонатной скважины является образование червоточин — разветвленной сети высокопроводящих каналов [1]. Неверно выбранный режим нагнетания кислотного состава не позволяет

сформировать в поровом коллекторе протяженные каналы растворения [2], и здесь важнейшими аспектами становятся процессы управления фильтрацией, скоростью подачи раствора кислоты и скоростью реакции кислоты с породой [7].

Результаты лабораторных экспериментов показали, что путем изменения скорости фильтрации любой кислоты можно получить каналы со структурой, изменяющейся от конической до разветвленной [8]. Если скорость взаимодействия породы и кислоты ниже скорости фильтрации, образуется канал со значительным разветвлением. Оптимальная структура — червоточина — формируется при близких значениях скоростей подачи кислотного раствора и его взаимодействия с породой, при этом затрачивается наименьший объем кислоты [6].

В модельных исследованиях, подкрепленных экспериментами [8–10], утверждается, что для любого имеющегося набора пластовых условий существует критическая скорость подачи кислоты, и показано [8, 10], что условия для формирования различных каналов можно подобрать с помощью числа Дамкелера (Da), рассчитываемого по отношению скоростей взаимодействия кислоты с породой и подачи раствора кислоты:

$$Da = \pi dLW/q, \quad (1)$$

где d и L — диаметр и длина капиллярных пор соответственно, W — скорость химической реакции карбонатной породы с кислотой, q — скорость подачи кислоты.

Для образования сквозных каналов со структурой червоточки оптимальное число Дамкелера составляет 0.29 [8–10]. В серии независимых лабораторных исследований по выявлению оптимальной линейной скорости подачи кислотного состава отмечено [4, 11, 12], что полученные экспериментальные данные подтвердились результатами вышеприведенных модельных исследований.

В настоящее время ключевым аспектом в управлении фильтрацией стало определение скорости химической реакции взаимодействия кислоты с породой [7, 13]. Известны работы [14] по определению скорости реакции с использованием вращающегося диска и микропотоков. И если в случае менее реакционно-способного доломита лимитирующей стадией была поверхностная химическая реакция, то для более активного известняка — кальцита — лимитирующей оказалась стадия диффузионного массопереноса, что, безусловно, исключало определение истинных кинетических параметров химической реакции жидкости с поверхностью твердого тела.

Цель работы — изучение кинетических закономерностей процесса взаимодействия карбонатных пород с карбоновыми кислотами.

Экспериментальная часть

В качестве модели карбонатной породы использовали порошкообразный CaCO_3 (ч., ООО «Лабтех») и мраморную крошку 3–5 мм (ООО «ГеоСтиль»), которую измельчали в фарфоровой ступке и с помощью ситового анализа отбирали фракции со средним размером частиц 40 и 100 мкм. Фракционный состав частиц порошка определяли с помощью лазерного анализатора размера частиц Partica LA-960 (Horiba Ltd.). Рентгенофазовый анализ образцов выполняли на порошковом дифрактометре ARL X'tra (Thermo Scientific) с использованием рентгеновской трубки с медным анодом ($\lambda(\text{Cu}_{K\alpha 1}) = 1.541 \text{ \AA}$, $\lambda(\text{Cu}_{K\alpha 2}) = 1.544 \text{ \AA}$), программных комплексов Crystallographica Search-Match и Siroquant и базы данных порошковых дифракционных стандартов ICDD PDF-2 2019 г. выпуска.

Для исследований были выбраны моно-, ди- и трикарбоновые алифатические кислоты и оксикислоты, применяющиеся в технологиях кислотной обработки карбонатных коллекторов: муравьиная (85%, ООО «ПраймКемикалсГрупп»), уксусная (х.ч., ООО «Спектр-Хим»), щавелевая (х.ч., ООО «РМ Инжиниринг»), молочная (80%, ООО «ПраймКемикалсГрупп»), аскорбиновая (99%, ООО «РМ Инжиниринг»), яблочная (99%, ООО «ПраймКемикалсГрупп»), лимонная (ч.д.а., ООО «РМ Инжиниринг»).

Растворение CaCO_3 в водных растворах карбоновых кислот выполняли при комнатной температуре с использованием установки, общая схема которой приведена на рис. 1. Стеклообразные узлы установки герметично соединяли силиконовыми шлангами. В качестве гидрозатворной жидкости для газовой бюретки использовали водный солевой раствор 3 М KCl , характеризующийся пониженной способностью растворять CO_2 . Для приготовления раствора использовали KCl (х.ч., «РусХим»). Непосредственно перед проведением испытаний солевой раствор насыщали CO_2 , выделяющимся при проведении холостых опытов по растворению CaCO_3 в кислоте. Герметичность установки проверяли по соответствию теоретически и экспериментально определенных количеств выделяющегося CO_2 . Объем выделяющегося в ходе реакции CO_2 контролировали с помощью газовой бюретки 5 объемом 150 мл и ценой деления шкалы 1 мл. Использование буферной емкости 4 позволяло

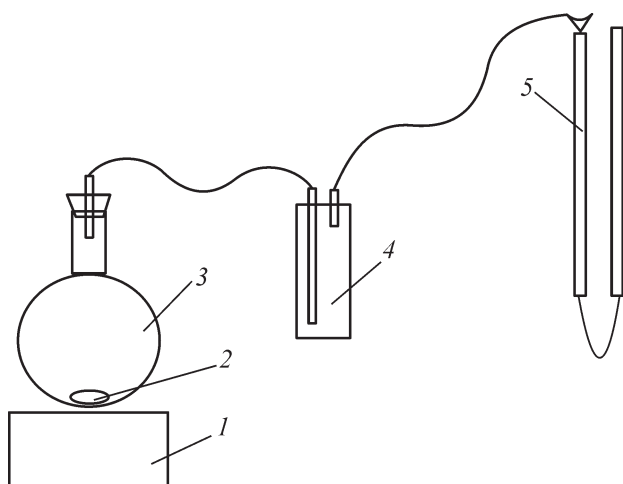


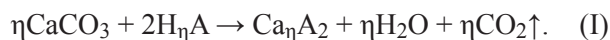
Рис. 1. Общая схема установки.

1 — магнитная мешалка, 2 — магнитный якорь, 3 — стеклянная колба, 4 — буферная емкость, 5 — газовая бюретка.

избегать колебаний мениска жидкости в газовой бюретке в процессе измерения.

Для выполнения измерений в колбу с магнитным якорем помещали раствор кислоты, добавляли навеску карбоната кальция (аналитические весы AUW 320, Shimadzu, точность определения массы 1 мг, цена деления 0.1 мг), закрывали колбу резиновой пробкой, одновременно включали секундомер и вращение магнитной мешалки (MR Hei-Тес, Heidolph). Поступление количества газа в газовую бюретку регистрировали через каждые 15 с в течение первой минуты, 30 с во вторую минуту и затем через 1 мин.

За скоростью растворения CaCO_3 в карбоновых кислотах следили по количеству эквивалентно образующегося в ходе реакции (I) продукта — газообразного CO_2 :



Пересчет объемных показателей выделения CO_2 по газовой бюретке V (л) в количество вещества Q (моль, н. у.), проводили по формуле

$$Q = V \frac{273 + T_K}{273 \cdot 22.4}, \quad (2)$$

где T_K — комнатная температура ($^\circ\text{C}$), 273 — температура при н. у. (К), 22.4 — молярный объем газа (л·моль $^{-1}$, н. у.).

Скорость реакции растворения CaCO_3 в карбоновой кислоте (W) можно выразить уравнением

$$W = K_w C^n S, \quad (3)$$

где K_w — константа скорости реакции, C — концентрация кислоты, n — порядок реакции по кислоте, S — площадь поверхности образца CaCO_3 .

Удельную скорость реакции растворения CaCO_3 в карбоновой кислоте W/S (моль·л $^{-1}$ ·мин $^{-1}$ ·м $^{-2}$) в пересчете на 1 м 2 поверхности CaCO_3 определяли на начальном участке кривой газовой выделения:

$$\frac{W}{S} = \frac{\Delta Q}{v \Delta t}, \quad (4)$$

$$S = 6mp/d, \quad (5)$$

где ΔQ — количество CO_2 (моль, н. у.), выделившегося за время Δt (мин); v — объем раствора кислоты (л); m — масса навески CaCO_3 (г); p — плотность CaCO_3 (для кальцита $2.71 \cdot 10^{-6}$ г·м $^{-3}$); d — средний размер частиц CaCO_3 (м).

Текущую концентрацию кислоты (C) в процессе растворения CaCO_3 рассчитывали по формуле

$$C = C_0(1 - \alpha), \quad (6)$$

где C_0 — начальная концентрация кислоты (моль·л $^{-1}$), α — степень превращения кислоты.

Константу скорости реакции растворения CaCO_3 в карбоновой кислоте и порядок реакции по кислоте определяли с помощью дифференциального метода Вант-Гоффа:

$$\lg W/S = \lg K_w + n \cdot \lg C. \quad (7)$$

Статистическую обработку проводили по ГОСТ Р 8.736–2011 «Государственная система обеспечения единства измерений. Измерения прямые многократные. Методы обработки результатов измерений. Основные положения». Среднеарифметические значения констант скорости рассчитывали по выборке из 4–7 параллельных опытов с коэффициентом вариации, не превышающим 10%.

Начальное содержание карбоновой кислоты в растворе составляло $1.5 \cdot 10^{-3}$ моль, что обеспечивало выделение количеств CO_2 в диапазоне корректных показателей газовой бюретки — несколько десятков мл. Для определения порядка реакции по кислоте брали 10-кратный стехиометрический избыток CaCO_3 (0.75 г) по отношению к одноосновной кислоте.

В предварительных исследованиях устанавливали условия, в которых химическая реакция взаимодействия CaCO_3 с кислотой является лимитирующей и на скорость растворения CaCO_3 не влияют диффузионные ограничения, для чего необходим прежде всего турбулентный режим перемешивания суспензии. Поэтому вначале провели проверку влияния на

характер перемешивания частиц CaCO_3 в водной среде следующих экспериментальных параметров: объем реакционной колбы (0.3, 0.5 и 1 л), объем раствора (0.1, 0.3 и 0.5 л), размер частиц CaCO_3 (8.4, 40 и 100 мкм), скорость перемешивания реакционной смеси (350, 600, 1000 и 1200 об·мин⁻¹). Кинетический режим подтверждали последующей проверкой на независимость от этих параметров константы скорости реакции.

Обсуждение результатов

В качестве модели карбонатной породы выбрали наиболее часто встречающуюся в нефтеносных горизонтах кальцитную форму CaCO_3 . На дифрактограммах исследуемых образцов CaCO_3 наблюдаются рефлексы кальцита (PDF 010-80-2800).

Образование однородной суспензии с турбулентным режимом перемешивания наблюдали при сочетании следующих экспериментальных параметров: объем реакционной колбы — 1 л, объем реакционной жидкости — 0.3 л, размер частиц CaCO_3 — 8.4 мкм. При перемешивании реакционной смеси со скоростями 350, 600 и 1000 об·мин⁻¹ значения константы скорости отличались друг от друга, тогда как при перемешивании со скоростями 1000 и 1200 об·мин⁻¹ различий не наблюдалось — выбрали скорость перемешивания 1000 об·мин⁻¹.

Среди карбоновых кислот наибольшей активностью в растворении CaCO_3 характеризуется трикарбоновая 3-гидрокси-3-карбокспентандиовая кислота, наименьшей — метановая (рис. 2).

Порядки реакций по кислотам, определенные из логарифмической зависимости удельной скорости образования CO_2 от текущей концентрации соответствующей кислоты (рис. 3), составляют 2.0–3.5 (см. таблицу). Повышенные значения порядка реакции по кислотам связаны скорее всего с присутствием в водных растворах ассоциированных форм карбоновых кислот.

Логарифмы констант скорости реакции растворения CaCO_3 в карбоновых кислотах составляют 2.5–5.8 (см. таблицу). Прямолинейные зависимости логарифмов констант скорости реакции от показателей кислотности наблюдаются в рядах карбоновых кислот одного класса — соответственно оксикислот и алифатических кислот (рис. 4). В ряду оксикислот 2-гидроксипропановая–гидроксипентандиовая–3-гидрокси-3-карбокспентандиовая рост основности от 1 до 3 сопровождается уменьшением константы скорости реакции (см. таблицу). Аналогичная зависимость наблюдается для алифатических кислот: переход от

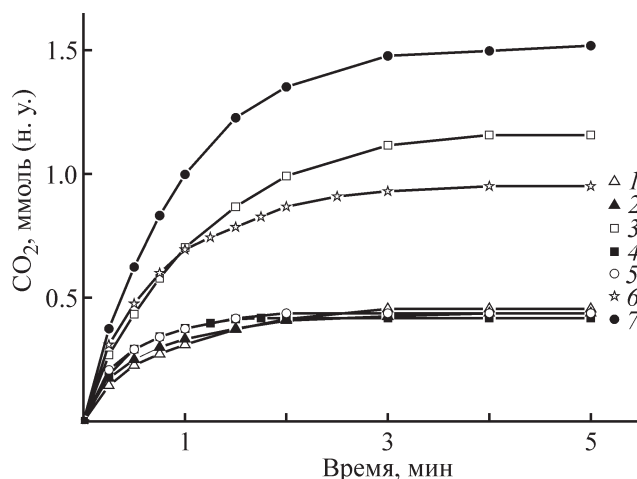


Рис. 2. Кинетические кривые образования CO_2 при обработке CaCO_3 растворами карбоновых кислот: метановой (1), 2-этановой (2), этандиовой (3), 2-гидроксипропановой (4), гамма-лактон-2,3-дигидро-L-гулоновой (5), гидроксипентандиовой (6), 3-гидрокси-3-карбокспентандиовой (7).

монокрбоновой этановой к дикарбоновой этандиовой также влечет за собой уменьшение константы скорости (см. таблицу). Таким образом, наблюдается антибатная зависимость констант скорости реакции растворения CaCO_3 в карбоновых кислотах от основности в рядах кислот одного класса.

Показатель кислотности карбоновой кислоты $\text{R}-\text{COOH}$ pK_a :

$$\text{pK}_a = -\lg[\text{H}^+] \cdot [\text{RCOO}^-] / [\text{RCOOH}]. \quad (8)$$

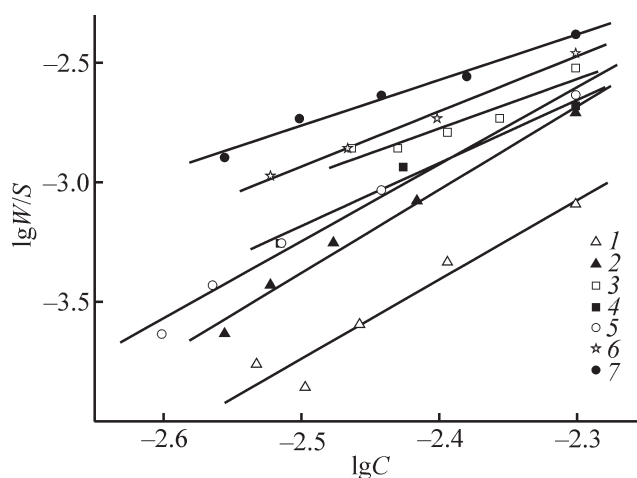


Рис. 3. Зависимость скорости растворения CaCO_3 в карбоновых кислотах от их концентрации: метановой (1), 2-этановой (2), этандиовой (3), 2-гидроксипропановой (4), гамма-лактон-2,3-дигидро-L-гулоновой (5), гидроксипентандиовой (6), 3-гидрокси-3-карбокспентандиовой (7).

Кинетические параметры реакции растворения CaCO_3 в карбоновых кислотах

Характеристика карбоновых кислот			Кинетические параметры реакции растворения CaCO_3 в карбоновых кислотах		
класс	наименование	структурная формула	показатель кислотности pK_K	порядок по кислоте n	логарифм константы скорости $\lg K_w$
Алифатические кислоты	Метановая		3.75	3.2	5.0
	Этановая		4.76	3.5	5.8
	Этандиовая		1.25; 4.14	2.0	2.7
Оксикислоты	2-Гидроксипропановая		3.86	2.7	3.9
	Гамма-лактон-2,3-дигидро-L-гулоновая		4.10	3.2	5.3
	Гидроксипентандиовая		3.46; 5.05	2.3	3.3
	3-Гидрокси-3-карбоксихептандиовая		3.13; 4.76; 6.40	2.0	2.5

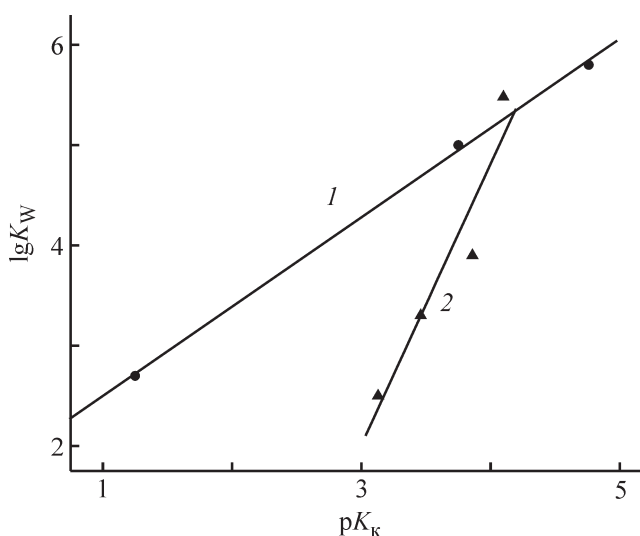


Рис. 4. Зависимость константы скорости реакции растворения CaCO_3 в карбоновых кислотах от показателя кислотности алифатических кислот (1) и оксикислот (2).

Физический смысл показателя кислотности — степень стабилизации аниона кислоты: чем ниже величина pK_K , тем стабильнее ионизированная форма кислоты. Повышенные значения pK_K указывают на присутствие в водных растворах неионизированных более гидрофобных молекул кислоты. Вследствие этого в рядах и оксикислот, и алифатических кислот константы скорости реакции растворения CaCO_3 в карбоновых кислотах больше для кислот с меньшим показателем кислотности (рис. 4). При этом для кислот алифатического ряда значения констант выше, чем для оксикислот (рис. 4). Отличительной особенностью оксикислот является наличие дополнительной гидроксильной группы — OH , вследствие чего оксикислоты более гидрофильны по сравнению с алифатическими кислотами. Более гидрофобные молекулы алифатических кислот легче адсорбируются на гидрофобной поверхности карбоната кальция.

Выводы

Одной из основных трудностей при определении кинетических параметров гетерогенной химической реакции растворения, протекающей на межфазной границе жидкость–твердая фаза, является проведение процесса растворения в кинетической области, когда на скорость химической реакции не влияют диффузионные ограничения, что наглядно продемонстрировано в представленной работе. Полученные константы скорости реакции растворения CaCO_3 в карбоновых кислотах коррелируют с такими характеристиками кислот, как основность и показатель кислотности, что подтверждает корректность выполненных измерений. Численные значения полученных кинетических параметров реакции растворения CaCO_3 в карбоновых кислотах — константы скорости и порядки по кислотам — могут быть использованы для моделирования процесса кислотной обработки карбонатных коллекторов и управления процессами фильтрации.

Благодарности

Авторы выражают благодарность инженеру 2-й категории А. В. Дектеревой за определение фракционного состава образца порошкообразного CaCO_3 и геологу Е. П. Микляевой за выполнение рентгенофазового анализа образцов CaCO_3 .

Информация об авторах

Прокудина Нина Александровна, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7026-4410>

Габисов Ахдан Салманович

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2008-5526>

Старковский Владислав Анатольевич, к.т.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1842-0719>

Список литературы

- [1] Сучков Б. М., Каменщиков Ф. А. Новые методы интенсификации добычи нефти из карбонатных коллекторов // Нефт. хоз-во. 1998. № 3. С. 48–50.
- [2] Фарманзаде А. Р., Литвин В. Т., Роцин П. В. Подбор основы кислотного состава и специальных добавок для обработки призабойной зоны пласта Баженовской свиты // Междунар. науч.-исслед. журн. 2015. Т. 3. № 4. С. 68–72.
- [3] Глуценко В. Н., Пташко О. А. Фильтрационные исследования новых кислотных составов для обработки карбонатных коллекторов // Вестн. ПНИПУ. Геология. Нефтегаз. и горн. дело. 2014. № 11. С. 46–56.
- [4] Амиров А. М. Определение оптимальной скорости закачки кислотного состава для образования высокопроницаемого канала в керне // Междунар. науч.-исслед. журн. 2014. № 3. С. 113–116.
- [5] Хижняк Г. П., Амиров А. М., Гладких Е. А., Козлов А. А., Колесов В. А., Захарян А. Г., Пестриков А. В., Чикин А. Е., Комин М. А., Харрис Р. Лабораторные испытания кислотогенерирующего состава ДЕЕРА // Вестн. ПНИПУ. Геология. Нефтегаз. и горн. дело. 2015. № 14. С. 18–31.
- [6] Солодовников А. О., Андреев О. В., Киселев К. В. Влияние скорости закачки растворов кислотообразующих реагентов на структуру каналов фильтрации // Башкир. хим. журн. 2013. Т. 20. № 1. С. 135–137.
- [7] Андреев К. В. Анализ применения кислотных составов в высокотемпературных карбонатных коллекторах // Недропользование. 2021. Т. 21. № 2. С. 76–83.
<https://doi.org/10.15593/2712-8008/2021.2.5>
- [8] Fred C. N., Fogler H. S. Influence of transport and reaction on wormhole formation in porous media // AIChE J. 1998. V. 44. N 9. P. 1933–1949.
<https://doi.org/10.1002/aic.690440902>
- [9] Fredd C. N., Tjia R., Fogler H. S. The Existence of an optimum Damkohler number for matrix stimulation of carbonate formations // Paper presented at the SPE European Formation Damage Conference. The Hague, Netherlands, June 1997. N SPE-38167-MS.
<https://doi.org/10.2118/38167-MS>
- [10] Fredd C. N., Fogler H. S. Optimum conditions for wormhole formation in carbonate porous media: Influence of transport and reaction // SPE J. 1999. V. 4. N 3. P. 196–205. <https://doi.org/10.2118/56995-PA>
- [11] Al-Arji H., Al-Azman A., Le-Hussain F., Regenauer-Lieb K. Acid stimulation in carbonates: A Laboratory test of a wormhole model based on Damköhler and Péclet numbers // J. Pet. Sci. Eng. 2021. V. 203. ID 108593. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.108593>
- [12] Чижов А. П., Андреев В. Е., Чибисов А. В., Орловский С. Л., Федоров К. М., Иванов Д. В. Совершенствование соляно-кислотного воздействия в условиях карбонатов Волго-Урала // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. 2017. № (4) 110. С. 26–35.
<https://doi.org/10.17122/ntj-oil-2017-4-26-35>
- [13] Szymczak P., Ladd A. J. C. Wormhole formation in dissolving fractures // JGR. 2009. V. 114. ID B06203. <https://doi.org/10.1029/2008JB006122>
- [14] Alarjia H., Alzahid Ya., Regenauer-Lieb K. Acid stimulation in carbonates: Microfluidics allows accurate measurement of acidic fluid reaction rates in carbonate rocks by quantifying the produced CO_2 gas // J. Nat. Gas Sci. Eng. 2022. V. 99. ID 104444.
<https://doi.org/10.1016/j.jngse.2022.104444>