

А. М. Кузнецов

г. Молотов

## Растворимость гипса в соляной кислоте и значение ее для кислотной обработки скважин

Поведение сульфата кальция, вследствие переменной его растворимости в системе  $\text{CaCl}_2 - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$ , интересно при изучении воздействия соляной кислотой на вмещающие нефть известняки и доломиты. Наличие гипса и ангидрита в карбонатных породах, примесь серной кислоты в соляной и присутствие сульфатов в воде для разбавления являются источниками образования  $\text{CaSO}_4$  в продуктах реакции кислоты с породой. Естественно поэтому, что поведение  $\text{CaSO}_4$  в системе, поскольку растворимость его в кислоте более чем в 100 раз превосходит растворимость в растворе  $\text{CaCl}_2$ , приобретает практический интерес.

Нами изучена растворимость гипса в растворах соляной кислоты, хлорида кальция и их смесей различных концентраций при нормальном давлении и  $20^\circ\text{C}$ .

Растворимость  $\text{CaSO}_4$  определялась в 4, 8, 12, 16 и 20%  $\text{HCl}$ ; в 5, 10, 15, 20 и 25%  $\text{CaCl}_2$  и в смесях их. Из точно приготовленных растворов 20%  $\text{HCl}$  и 25%  $\text{CaCl}_2$  и дистиллированной воды готовились смеси, различавшиеся на 20% составляющих по весу. Составленные в 21 комбинации растворы, по 200 г, насыщались в закрытых колбах безводной  $\text{CaSO}_4$  в течение 10 дней. После этого в отобранных и взвешенных пробах растворов определялось содержание  $\text{CaSO}_4$

<sup>1</sup> Равновесие изучалось применительно к практике обработки скважин кислотой в восточных районах, где температура на глубине 1000 м не превышает  $20^\circ\text{C}$  [1].

в жидкой фазе. Концентрация  $\text{CaSO}_4$  для удобства выражена в граммах на 1000 г взятого для насыщения раствора и называется гипсовой емкостью. Экспериментальные результаты приведены в табл. 1.

По величинам гипсовой емкости построена треугольная диаграмма, в вершинах которой помещены  $\text{HCl}$  (20%),  $\text{CaCl}_2$  (25%) и  $\text{H}_2\text{O}$ . На диаграмме даны  $20^\circ$  изотермы емкости, вычерченные по проекциям точек с линейных графиков по рядам, аналогично графикам боковых линий, помещенным по сторонам треугольника (фиг. 1).

Диаграмма дает ясную картину растворимости сульфата кальция в соляной кислоте, хлористом кальции и смешанных из них растворах различных концентраций. Гипсовая емкость растворов  $\text{HCl}$  (до 20%) отчетливо характеризуется графиком, помещенным на правой стороне треугольника, с увеличением концентрации кислоты до 8,5% емкость возрастает, а далее — уменьшается. Наибольшая экспериментально найденная емкость в 19,80 г  $\text{CaSO}_4$  установлена для раствора 8,0%  $\text{HCl}$ , что соответствует 1,942%  $\text{CaSO}_4$  в 7,84%  $\text{HCl}$  растворе. Аналогичная нашей кривая растворимости сульфата кальция в растворах  $\text{HCl}$  приводится в работе Stone and Hefley [2]. Емкость в растворах  $\text{CaCl}_2$  изучалась ранее, и наши результаты, кривая снизу, мало отличаются от известных [3,4]. Растворимость  $\text{CaSO}_4$  с ростом концентрации хлорида падает и при высоких концентрациях практически сходит к нулю. Наименьшая емкость 0,17 г в изученном интервале концен-

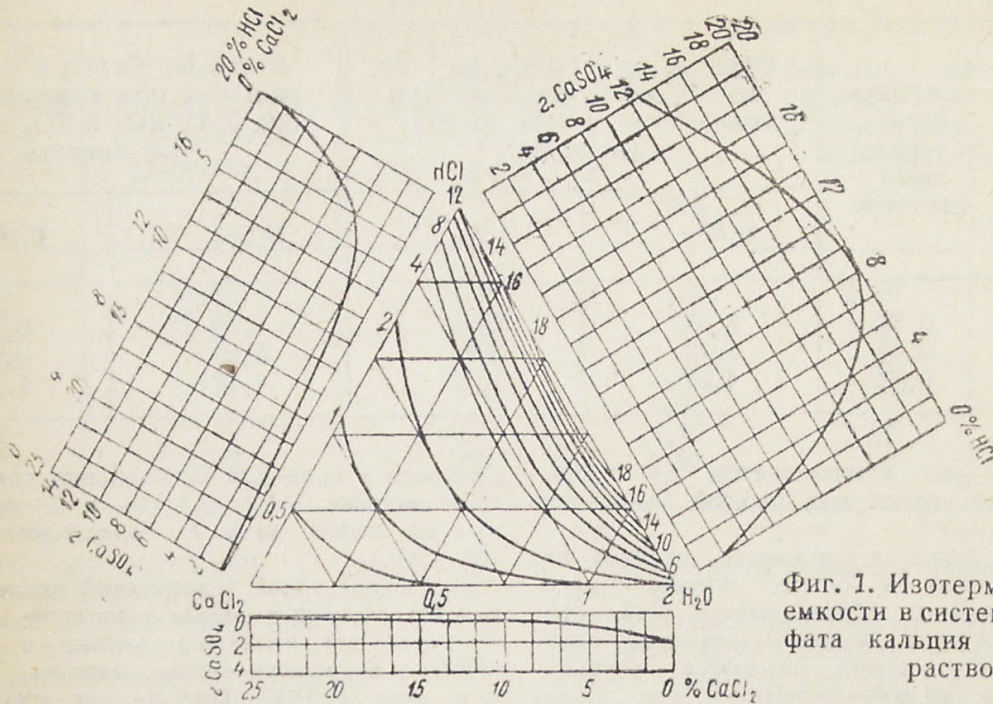
Таблица 1

№	Состав растворов до насыщения, %		Гипсовая емкость, г	№	Состав растворов до насыщения, %		Гипсовая емкость, г
	HCl	CaCl <sub>2</sub>			HCl	CaCl <sub>2</sub>	
1	20,0	—	12,64	12	4,0	15,0	0,93
2	16,0	5,0	2,63	13	4,0	10,0	1,89
3	16,0	—	16,11	14	4,0	5,0	4,20
4	12,0	10,0	1,46	15	4,0	—	15,75
5	12,0	5,0	3,97	16	—	25,0	0,17
6	12,0	—	18,78	17	—	20,0	0,29
7	8,0	15,0	0,93	18	—	15,0	0,47
8	8,0	10,0	1,98	19	—	10,0	0,69
9	8,0	5,0	4,85	20	—	5,0	0,99
10	8,0	—	19,80	21	—	—	2,08
11	4,0	20,0	0,47				

траций соответс  
Таким образом,  
емкости в грани  
няется более че

Емкость раство  
концентрации  
к емкости раство  
треугольнике и  
ясную картину  
жается по мере  
мало зависит от  
чиняясь услови  
содержащей об  
зывает непрерыв  
другой соли [5  
здесь так знач  
увеличение ко  
мало меняет  
растворов, что  
В общем гипсо  
кислоты снижает  
на кальций,  
водорода на р  
валентных конп  
пает тормозящ

Из данных т  
мо заметить,  
гипса в карбо  
ной кислоты н  
татов, оно д  
методом, весов  
Пользуясь  
что присутству  
фат в колич  
соответственны  
ристого кальци  
состоянии пос  
а будет перех  
время реакци  
дой, главным



Фиг. 1. Изотермы гипсовой емкости в системе, 1 г сульфата кальция на 1000 г раствора.

траций соответствует раствору 25,0%  $\text{CaCl}_2$ . Таким образом, численная величина гипсовой емкости в границах изученной системы изменяется более чем в 100 раз.

Емкость растворов смесей  $\text{HCl}$  и  $\text{CaCl}_2$  при концентрации соли больше 5% близка к емкости растворов одной соли. Изотермы на треугольнике и кривая с левой стороны дают ясную картину ее изменения. Она резко снижается по мере роста концентрации  $\text{CaCl}_2$  и мало зависит от концентрации кислоты, подчиняясь условию, что прибавление соли, содержащей общий двухвалентный ион, вызывает непрерывное уменьшение растворимости другой соли [5]. Влияние катиона кальция здесь так значительно, что даже заметное увеличение концентрации ионов водорода мало меняет емкость кислотно-солевых растворов, что ясно из направления изотерм. В общем гипсовая емкость растворов соли и кислоты снижается по мере замены водорода на кальций, но стимулирующее действие водорода на растворимость  $\text{CaSO}_4$  при эквивалентных концентрациях количественно уступает тормозящему действию кальция.

Из данных также следует, и это необходимо заметить, что определение содержания гипса в карбонатных породах способом соляной кислоты не может дать точных результатов, оно должно выполняться содовым методом, весовым или объемным [6].

Пользуясь диаграммой, легко рассчитать, что присутствующий в кислоте и воде сульфат в количестве, превышающем емкость соответственных эквивалентных растворов хлористого кальция, не останется в растворенном состоянии после перехода кислоты в соль, а будет переходить в твердую фазу. Но за время реакции кислоты с карбонатной породой, главным образом на первой ее стадии,

содержащиеся в породе гипс или ангидрит еще при большой емкости жидкой фазы переходят в раствор, суммируясь с сульфатами кислоты и воды. С уменьшением кислоты это явление перехода все более ослабевает. По окончании реакции раствор в отношении  $\text{CaSO}_4$  всегда будет пересыщен и из него начнет выделяться гипс в виде рыхлого, объемистого осадка. В условиях пласта состояние пересыщения наступает после конца реакции, а тем самым, следовательно, в наиболее удаленной от ствола скважины зоне. Выделение гипса из пересыщенного раствора начинается спустя некоторое время после реакции. Объем осадка в этой зоне может оказаться превосходящим объем растворенной породы, и масса рыхлого волокнистого гипса заполнит каналы и поры. Может быть этим и объясняется, что не всюду воздействие кислоты на карбонатную породу дает положительные результаты. Это обстоятельство особенно интересно в случае залегания нефти в доломитах, так как образование их сопровождается накоплением гипса и ангидрита [7].

Величина переотложения гипса зависит от скорости поступления его в кислый раствор, скорости диффузии продуктов реакции, вязкости раствора и от дисперсности сульфата в породе. Экспериментально нами установлено, что порошкообразная смесь  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{CaSO}_4$  (до 5% в смеси) при стехиометрическом соотношении кислоты и карбоната полностью растворяется в 10%  $\text{HCl}$ . Через некоторое время из нейтрального хлоридного раствора выпадает гипс в виде игл, а именно через 1 ч. 30 мин. в случае 1%  $\text{CaSO}_4$ , через 50 мин. при 2%  $\text{CaSO}_4$  и через 25 мин. при 5% этой соли в составе смеси. Выпадение гипса в третьем случае заканчивается через час,

Таблица 2

Концентрация кислоты, %	Гипсовая емкость нейтрального раствора	Образуется г CaSO <sub>4</sub> на 1 кг нейтрального раствора при содержании в 30% соляной кислоте SO <sub>3</sub>		Выпадает CaSO <sub>4</sub> г из 1 кг раствора при содержании в воде 0,4 г SO <sub>4</sub> и SO <sub>3</sub> в соляной кислоте	
		0,6%	0,2%	0,6%	0,2%
5,0	0,81	1,53	0,53	1,23	0,17
10,0	0,49	3,12	3,12	3,00	0,91
15,0	0,28	4,56	1,52	4,56	1,52

а в первом оно растягивается до суток. Выпавший гипс имеет вид рыхлой войлочной массы.

Поведение гипса в доломите отлично от порошкообразного. В опыте, однако имеет с ним некоторые общие черты. Так, при растворении кусков доломита или известняка на поверхности камня остаются бугорки гипса, причем мелкие включения его, освобождаясь от породы, отваливаются. После нейтрализации кислоты из раствора выделяются также игольчатые кристаллы гипса. Новое растворение обработанного кислотой доломита повторяет явление, с тем однако различием, что обнаженные включения сульфата растворяются и вместо их появляются другие, глубже лежащие, когда растворяется облегчающий их карбонат. Позднее из раствора также выпадает гипс и в большем количестве, чем после первого растворения. Ясно, что когда этот процесс происходит в пласте, то появление бугорков гипса придает весьма причудливую форму каналам и при выпадении кристаллов (игл гипса) в них создается препятствие перемещению нефти. Очевидно, что это сказывается тем сильнее, чем выше дисперсность включений гипса в породе и чем больше его содержание.

Диаграмма позволяет определить допустимую примесь серной кислоты в товарной соляной, чтобы избежать возможного закупоривания каналов выпадающим рыхлым кристаллическим осадком. Примесь серной кислоты в соляной допускается 0,4—0,6% SO<sub>3</sub> [8]. Норма эта, надо сказать, ничем научно не обоснована. Из табл. 2 видно, что гипс выпадает не только при применении кислоты с примесью 0,6% SO<sub>3</sub>, но и с значительно меньшей. Легко рассчитать, что при применении 10—15% HCl, чтобы из нейтрального раствора не выпадал гипс, в товарной кислоте не должно присутствовать более 0,02% SO<sub>3</sub>. И как бы не было мало поступление гипса в кислые растворы, обладающие большой емкостью, оно требует пониженной примеси серной в соляной кислоте. Поэтому норму примеси 30% HCl мы рассчитываем равной 0,01—0,005% SO<sub>3</sub>. Для чистых, не содержащих гипса, известняков допустимо применение кислоты с большей примесью сульфата, но не выше 0,1% SO<sub>3</sub>. Содержание

сульфата в воде для разбавления допускается нами равным 0,4 г SO<sub>4</sub> на 1 л, предпочтительнее иметь воду с содержанием менее 100 мг/л.

Получение такой технической кислоты в заводских условиях вполне возможно, и лучшей иллюстрацией являются данные о величине примеси в кислоте разных заводов, полученные нами в 1940—1941 г. при анализе различных партий кислоты. Так, кислота Славяновского завода имела примесь 0,007—0,04% SO<sub>3</sub> в 35% HCl и вполне пригодна для обработки скважин, но кислота Бондюжского и Кинешемского заводов при 28% HCl имела примесь 0,2—1,0% SO<sub>3</sub> и непригодна для той же цели, так как с каждой тонной такой кислоты в пласт вводится до 22 кг оседающего сульфата. Хотя и допускается очистка кислоты осаждением хлористым барием, но едва ли такая очистка оправдывает себя вследствие высокой дисперсии получающегося осадка и других затруднений, как нагревание больших объемов кислоты и отделение осадка. Синтетическая соляная кислота (ГОСТ 857-41), имеющая примесь серной в количестве 0,005% SO<sub>3</sub> безусловно может быть рекомендована, но по экономическим соображениям (она в 3 раза дороже технической) она пока неприемима.

Таблица 3

Концентрация кислоты, %	Растворяется CaCO <sub>3</sub> кг, м <sup>3</sup> кислоты	Освобождается 1 кг CaSO <sub>4</sub> при содержании его в породе, %			
		1	5	10	25
10,0	144,0	1,5	7,6	16,0	48,0
15,0	220,5	2,2	11,6	23,5	73,5

В табл. 3 показана величина освобождаемого гипса при растворении карбонатной породы при различном его содержании в ней. Из данных видно, как велико возможное переотложение гипса, оно неизбежно в случае высокой дисперсности его в породе. В табл. 4 приведены для различных концентраций кислоты, не содержащей примеси серной, значения

Концентрация кислоты, %

15,0  
12,0  
10,0  
8,0  
6,0  
5,0  
4,0

возможного переотложения с его сопоставления с его поровидно, насколько видно, насколько док гипса. Количество гипса по мере по в породе и по мере кислоты в применении в растворе, х не имела серной. 1 раствор 6% HCl до 1% CaSO<sub>4</sub> не нием гипса, в др и тем в большей ность его в поро

Величина выпадения гипса огромная и Если порода соде в раствор переход в 30% товарной рабочего раствора количество выпадает нейтрального раствора огромное количество скажется на эффективности может быть это ной его величино

Из сказанного концентрация кислоты от содержания ангидрита. При при малом содержании гипса она до и уточнена в со и 4. Не содержит обрабатываться. Меньше ограничений, где порода включений, так Следует иметь обработка скважин с содержанием гипса, чем в пред мо, чтобы раствор емкостью, чтобы поступающий из

Таблица 4

Концентрация кислоты, %	Концентрация CaCl <sub>2</sub> после реакции, %	Гипсовая емкость нейтрального раствора, м <sup>3</sup>	Величина возможного перехода CaSO <sub>4</sub> в г на 1 кг раствора при содержании его в породе		
			1%	2%	5%
15,0	22,44	0,28	1,84	3,68	9,20
12,0	16,87	0,39	1,57	3,02	7,55
10,0	14,12	0,49	1,27	2,54	6,35
8,0	11,47	0,60	1,03	2,06	5,15
6,0	8,72	0,73	0,78	1,55	3,90
5,0	7,32	0,81	0,66	1,32	3,30
4,0	5,90	0,91	0,53	1,06	2,65

возможного перехода CaSO<sub>4</sub> в раствор. Из сопоставления с емкостью нейтральных растворов видно, насколько велик может быть осадок гипса. Количество этого осадка возрастает по мере повышения содержания гипса в породе и по мере увеличения концентрации кислоты в применяемом для обработки скважины растворе, хотя бы товарная кислота и не имела серной. Из данных видно, что только раствор 6% HCl при содержании в породе до 1% CaSO<sub>4</sub> не сопровождается переотложением гипса, в других случаях оно неизбежно и тем в большей мере, чем выше дисперсность его в породе.

Величина выпадающего сульфата может быть огромной и достигать сотен килограммов. Если порода содержит 5% CaSO<sub>4</sub> и из них в раствор переходит 1/3, то при содержании в 30% товарной кислоте 0,6% SO<sub>3</sub> и объеме рабочего раствора 15% HCl 20 м<sup>3</sup>, общее количество выпадающего гипса из всего нейтрального раствора достигает 200 кг. Такое огромное количество рыхлого осадка, занимающего большой объем, несомненно должно сказаться на эффекте применения кислоты, может быть это граничит даже с отрицательной его величиной.

Из сказанного следует, что оптимальная концентрация кислоты определяется и в зависимости от содержания в породе гипса и ангидрита. При норме примеси 0,01% SO<sub>3</sub> и при малом содержании гипса в породе рабочая концентрация кислоты может допускаться в 10%, в случае же значительного содержания гипса она должна быть снижена до 5—6% и уточнена в соответствии с данными табл. 2 и 4. Не содержащие гипса известняки могут обрабатываться кислотой любой концентрации. Меньше ограничений должно накладываться там, где порода имеет гипс в виде крупных включений, так как он меньше растворяется. Следует иметь в виду, что всякая повторная обработка скважин кислотой должна проводиться с раствором более слабой концентрации, чем в предшествующей ей. Это необходимо, чтобы раствор обладал большей гипсовой емкостью, чтобы в нем удерживать гипс, легко поступающий из осадочного рыхлого осадка

и из обнаженного в виде бугорков по поверхности породы.

Для практики представляют интерес и способы удаления отложенного и «обнаженного» гипса в каналах породы. Удаление таких осадков гипса возможно применением солевых растворов, например 8—10% NaCl или NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> [3, 4, 9], обладающих высокой гипсовой емкостью, которые должны подаваться в скважину вслед за кислотной обработкой в объеме, равном с объемом кислотного раствора. Целесообразность этой меры, однако, не установлена и требует экспериментальной проверки. С другой стороны, можно затормозить переход гипса в раствор применением дополнительно вводимых в кислый раствор веществ. С этой целью есть основание вводить в кислотный раствор до 5% CaCl<sub>2</sub> (фиг. 1), или же хлористый барий до 1—2%, который, образуя на поверхности гипса сульфат бария, уменьшает растворимость гипса. То и другое выгодно применять в случае крупных включений гипса в породе, но не при наличии высокой его дисперсии. Таким образом, практика обработки скважин кислотой должна всюду преследовать цель наименьшего отложения гипса в каналах породы и наибольшего его удаления. Это можно достичь путем комбинации условий техники обработки и правильного сочетания концентрации и объема кислоты с составом породы.

### ВЫВОДЫ

1. Соляная товарная кислота, применяемая для обработки, должна иметь примесь серной менее 0,01% SO<sub>3</sub> в 30% HCl (ГОСТ 857—41).
2. Для толщ известняков, не содержащих гипса, допустимо применение кислоты, содержащей примесь серной до 0,1% SO<sub>3</sub>.
3. Для обработки известняков, не содержащих гипса, может применяться кислота любой концентрации. При применении кислоты с содержанием серной 0,1% SO<sub>3</sub> — не выше 10% HCl.
4. Для обработки известняков и доломитов, содержащих гипс не более 1%, рабочая концентрация не должна быть больше 10%.

5. Известняки и доломиты, содержащие гипса от 1 до 5%, могут обрабатываться кислотой концентрацией не более 5—6%.

6. Повторная обработка должна производиться кислотой меньшей концентрации на 2—3% в сравнении с предшествующей обработкой.

7. Для разбавления кислоты используется вода с содержанием сульфатов 100 мг на 1 л.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Кузнецов. Д. А. Н. XXXIX, 2, 1943.

2. I. B. Stone and D. G. Hetley. Oil Weekly, 99, № 10, 1940.

3. Н. А. Орлов. Ж. Р. Ф. Х. О. XXX, IV, 1902.

4. F. Cameron and A. Seidell. Bull. 18, U. S. Dept of April 1901.

5. Фалькенгаген. Электролиты, 1938.

6. В. К. Золотухин. Ж. П. Х., X, в. I, 1937.

7. Твенгофел. Учение об образовании осадков, 1936.

8. Инструкция по обработке скважин соляной кислотой, 1944.

9. Н. Н. Любавин. Техническая химия, 11, 1899.

Малос

Химический  
медь 1,75%,  
Основные с  
Верхняя то  
Нижняя то  
Температура  
Окисляемос  
комендуется  
древесного уг  
Сцепляемос  
тщательного л  
Линейная у  
Удельный в  
Твердость п  
Зазор межд  
обычный.