

Dinamikus savazási kísérletek erős és gyenge savakkal Szeged 1 mezőből származó tárolókőzetben

Lakatos J.^{1*}, Szentés G.², Lakatos I.³

¹ Miskolci Egyetem, Kémiai Intézet, mtasotak@uni-miskolc.hu

² Miskolci Egyetem, Alkalmazott Földtudományi kutató Intézet, szentés@afki.hu

³ Miskolci Egyetem, Alkalmazott Földtudományi kutató Intézet, lakatos@afki.hu

Absztrakt/Abstract

A tárolókőzet savas kezelése az olaj és a gáziparban rutinszerűen alkalmazott technológia és egyre nagyobb jelentőségre tesz szert a geotermikus energia hasznosítás területén is a víz visszasajtoló kutak permeabilitásának megőrzésénél, fokozásánál. Az elvégzett kísérletek során nem konszolidált tárolókőzet oszlopra alsó besajtolással erős és gyenge savak oldatait juttattuk és vizsgáltuk az oszlopról kilépő folyadék elemösszetételét arra keresve a választ hogyan változnak a sav elhasználódást követően a tovább haladó ionfrontok, valamint a besajtolási ponttól mért kezeléssel érintett távolság mutat-e egyértelmű saverősség függést. Megállapítható volt, hogy a feloldott kalcium és magnézium ionfrontjai bár együtt mozognak koncentrációjuk aránya eltér a statikus oldás Mg/Ca koncentráció arányától, ami oldás szelektivitásra utal. A vas az effluensben késleltetve jelenik meg ugyanis, ha fel is oldódik a sav elhasználódása után a feloldatlan kalcitot vagy dolomitot tartalmazó réteggel találkozva leválik. Mivel a sav áramlási keresztmetszetének azonosságát az elvégzett kísérletek során nem sikerült biztosítani a saverősség oldási sebesség függését a kapott effluens görbék alapján nem lehet megállapítani. Egyedül az effluens görbék maximumainak koncentráció értékei mutattak saverősség és savkoncentráció függést.

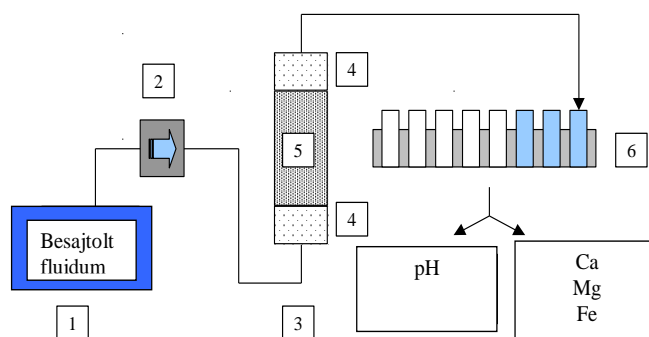
1 Bevezetés

Napjainkban a sav besajtolás a legszélesebb körben alkalmazott módszer a gáz ill. olaj termelő kutak termelőképességének fokozására. A módszer használata mintegy 120 éves múlttal rendelkezik [1-4]. A tárolókőzet effajta kezelése az olaj és a gázipari alkalmazás mellett egyre nagyobb jelentőségre tesz szert a geotermikus energia hasznosítás területén is a víz visszasajtoló kutak permeabilitásának megőrzésénél, fokozásánál. Az alkalmazható sav típusát a tároló kőzetanyaga határozza meg. A leggyakrabban használt sav a sósav (HCl), amellyel a karbonátos tárolókban végezhetünk sikeres kútserkentő kezelést. A homokkőves, palás tárolóknál a hidrogén-fluorid oldósavra van szükség. Mivel a tárolók gyakran a karbonátos és a szilikátos ásványi komponensek keverékéből állnak sok esetben kerül sor a fenti két sav elegyének használatára. Noha az ipar kiforrott technológiákat tudhat magáénak a tématerület kutatása napjainkban is folyik. A reakció sebesség szabályozása esetenként szükségessé teszi eltérő erősségű (szerves savak), speciálisan formulázott (gél, emulzió) vagy in situ képződő savak (észterek) használatát. A cél az, hogy a sav a besajtolási ponttól távolabbi tárolórészekbe is eljuttatható legyen, így a kezelés helye tervezhető, ill. nagyobb tárolótérre kiterjeszhető. A savas kezelések folyadékai nem csak a kőzettel lépnek reakcióba, hanem a kutak béléscsöveivel is korróziót okozva. A besajtoló folyadék a tárolóban az olajjal emulzió képződést válthat ki, valamint a feloldott anyagok a rétegben tovahaladva a pH növekedés okán újra leválhatnak, ezáltal pórus méret csökkenést, pórus elzáródást okozhatnak, ami nem kívánatos a fluidum áramlás szempontjából. Ezen okból a savas kezelő folyadék nem egy adott koncentrációjú savas oldat vagy savelegy, tartalmaznia kell hatékony korrózió inhibitorokat,

emulzióképződést gátló adalékot, valamint olyan komplexképzőt, ami a leválásra hajlamos ionokat (Fe) oldatban tartja. A tárolóban végrehajtott savazás behatolási távolságát több tényező befolyásolja: a tároló hőmérséklete, a sav erőssége, koncentrációja, a tároló kőzettani sajátosságai: összetétel, porozitás. Magasabb hőmérsékleten gyorsabb az oldódás sebessége, így kisebb behatolási mélység érhető el, az oldódási sebességgel függ össze a sav erősség függés, az un. gyengébb savak lassúbb reakciója nagyobb behatolási mélységet tesz lehetővé. A savkoncentráció szerepe kettős: hathat a reakció sebességre, ez nem kedvező, de az a tény hogy egy töményebb sav több kőzetkomponenst képes oldani szintén mélyebb behatolási távolságot fog jelenteni. A kőzettani sajátságoknál az eredeti pórusméretek ill. az ásványos összetétel van hatással a savazás sebességére. A dolomit lassabban oldódik, mint a kalcit, a nagyobb pórusban az áramlás kevésbé turbulens, így a még el nem reagált sav lassabban jut a pórusfal közelébe. Mindezek okán a sav a besajtolási ponttól távolabb képes eljutni. Mindezek jól jelzik a folyamat komplexitását és további kutatásokat indokolnak, melyek lehetővé teszik a művelet részleteinek jobb megértését.

2 Kísérleti eszközök és módszerek

A savazási kísérletek porított kőzetmag mintákon végeztük. A statikus mérések adott kőzet/folyadékarány mellett folyamatos rázatás nélküli érintkeztetés (napi 1 összerázás) történtek. A dinamikus savazási kísérleteket az 1. ábrán bemutatott kísérleti összeállításban valósítottuk meg. A kísérletek ismételhetősége és a pórusheterogenitás kizárása okán a mérésekhez nem konsolidált magokat, hanem a porított magkőzet felhasználásával készített oszlopokat használtunk. Az oszlopban két szűrő, támasztó kvarchomok réteg között 20 g szárazon bemért kőzetminta képezte a savas kezelésnek alávetett „tárolóteret”. A szárazon összeállított oszlopot desztillált vízzel feltöltve először vízzel telített légszakokat nem tartalmazó nedves oszloppá alakítottuk. A sav besajtolás kb. 0,1 ml/perc (kb. 0,01 pórustér/perc) sebességgel alsó betáplálással a vízkiszorítás ütemében történt. (A száraz és a nedves oszlop tömegkülönbsége lehetővé tette az oszlop holtterének (pórustér) meghatározását, ami lehetővé teszi az áttörési görbéknél a besajtolt folyadék pórustér alapú értékelését. A pórustér töltetenként kisé változó, de 10 cm³ érték körül ingadozott.) Az effluens mintákat frakciószedő gyűjtötte kb. 3 ml-ként, ami kb. 1/3 pórustérnek felelt meg. Ezek a minták kerültek a kísérlet végén elemzésre.



1. ábra A dinamikus savazási kísérlethez alkalmazott kísérleti összeállítás.

(1. Besajtoló fluidum: desztillált víz vagy sav vizes oldata, 2. Perisztaltikus pumpa, 3. Besajtolási pont, 4 Szűrő, támasztó funkciót ellátó kvarchomok réteg közte 5, a vizsgált tárolókőzet, 6, frakciószedő az effluens minták vizsgálati lehetőségével)

Az olajtárolók termelő kútjainak vagy a geotermikus energia hasznosításánál használt vízvisszasajtoló kutak permeabilitásának javítása érdekében végzett savazási műveletek lefolyásának jellemzése lehetségessé válik a kezelt tárolótéren átáramló fluidum kation összetételének meghatározása révén. A fluidum összetétel jellemzése az effluens folyadék pH-ja mellett a tárlókőzet savoldható komponenseire, ha nem alkalmaznak szilikát oldó ágenst (HF) a Ca, Mg, és a Fe -ionokra kell kiterjedjen.

A fémionok koncentrációjának meghatározására mg/l koncentráció nagyságrendben jól alkalmazható az atomabszorpciós spektrometria. A három elem meghatározására a fenti koncentrációknál mintegy 5 ml mintaigény szükséges. A teljes dinamikus oldási folyamat során az ionfrontok koncentrációi több nagyságrenddel meghaladják a mg/l koncentráció nagyságrendet, így a mintaigény a fenti töredéke, s a mérést 10-100-szeres hígítást követően lehet elvégezni.

3 Kísérleti eredmények és értékelésük

3.1 A vizsgált kőzetek jellemzése

A vizsgátokhoz a Szeged 1 és Szeged 3 telep kb. 2000 m-es mélységéből származó tárlókőzet mintákat használtuk. A minták azonosítóit és összetételét az 1. táblázat tartalmazza.

A minták összes oldható Ca, Mg és Fe tartalmának meghatározásához statikus savfölslegben végzett savas oldást alkalmaztam. Az oldás során kapott oldatok AAS elemzése révén az összes oldható Ca, Mg és Fe mennyiségét míg a maradék sav visszatitrálásával az elhasznált sav mennyiségét (savigény) határoztam meg (1a. és 1b. táblázat). Az oldott c(Ca+Mg+Fe) ekvivalensek alapján számolt savigény jól egyezik a maradék sósav visszatitrálása alapján kapott értékkel. A kalcium és a magnézium moláris arány a vizsgált tárolókőzetnél részben dolomitósodott anyag típusra enged következtetni.

1a. táblázat Tárolókőzetek 1M HCl- as statikus oldásával oldatba vitt Ca, Mg és Fe mennyisége és az oldáshoz szükséges savigény.

Minta azonosító	c(Ca), m/m%	c(Mg), mm/m%	c(Fe), m/m %	c(HCl), mmol/g
1 Sz1A211_1921,55-1921,63	7,81	2,21	0,52	6.0
2 SZ1A225_1887,15-1887,24	5,19	1,16	0,96	4.1
3 SZ1A225_1916,5-1916,57	6,06	1,55	0,69	4.7
4 SZ1A330_1994-1994,2	5,96	1,30	0,63	4.4
5 SZ3A227_1910,0-1910,04	4,95	1,12	0,54	3.7
6 Hosszúpályi D3_1866,0-1866,35	2,78	0,17	0,50	1.8

* c(HCl) Sósavban kifejezett egyenérték= savigény

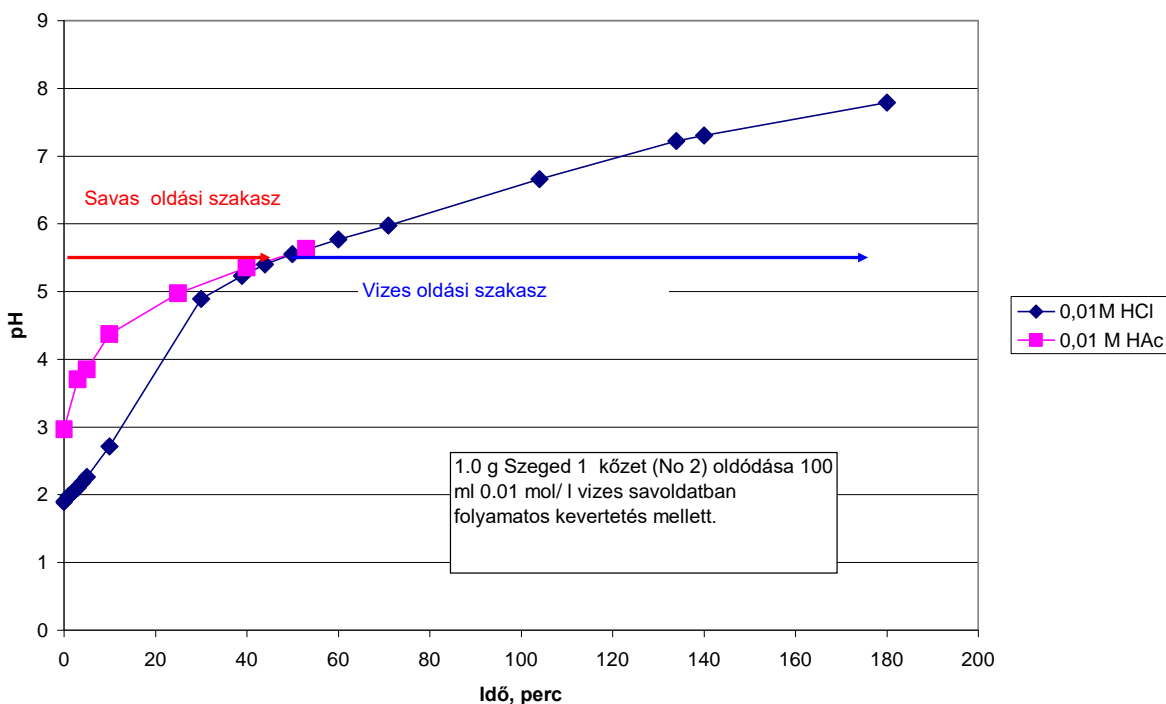
1b. táblázat Tárolókőzetek savazáskor mérhető és az oldott (Ca+Mg+Fe) ekvivalensek alapján számítható savigény összehasonlítása

Minta azonosító	c(Ca) mekv/g	c(Mg) mekv/g	c(Fe) mekv/g	c(Ca+Mg+Fe) mekv/g	c(HCl) mmol/g
-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------------	------------------

SZ1 A211(1921.55-1921.63m)	3.91	1.84	0.19	5.93	6.00
SZ1 A 225 (1887.15-1887.24 m)	2.60	0.97	0.34	3.90	4.10
SZ1 A225 (1916.5-1916.57 m)	3.03	1.29	0.25	4.57	4.70
SZ1 A330 (1994-1994.2)	2.98	1.08	0.23	4.29	4.40
SZ3 A227 (1910.0-1910.04 m)	2.48	0.93	0.19	3.60	3.70
Hosszúpályi D3 (1866.0-1866.35)	1.39	0.98	0.18	2.54	1.80

3.2 A sósav és az ecetsav oldási sebességének összehasonlítása

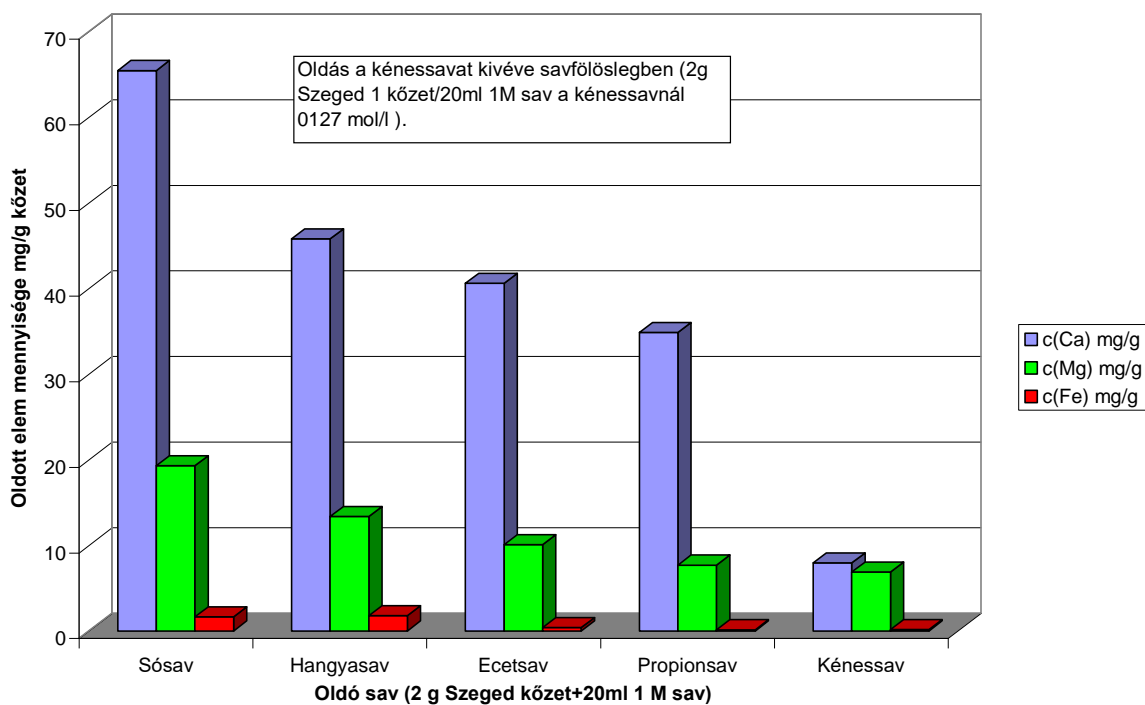
Az oldási sebesség összehasonlítását a klasszikus forgó korongos mérési módszer helyett egyszerűsített módon egy kevert reakcióedényben végeztük, amely 100 ml 0.01 mol/l savat tartalmazott. Ebbe merült a pH mérő üveg elektródja. Az oldat pH-jának leolvasása után 1 g porított tárolókőzetet (Szeged 1 No 2) öntöttünk a savoldatba és mértük a pH változását. A vizsgálat eredményét a 2. ábra mutatja. Az eredmény a várakozással ellentétes a pH gyorsabb növekedése az ecetsavnál gyorsabb reakcióra utal (ha eltekintünk a felszaporodó acetát ionok savdisszociációt módosító hatásától). Az ábra ugyanakkor jól szemlélteti, mi várható a sav elhasználódása után. A kőzet víz kölcsönhatás beállítja azt a pH-t ami a kőzetösszetétel alapján várható. A sav elhasználódása után keletkezett oldat pH-ja ebbe a pH tartományba kerül és a hidrolízisre hajlamos fémionok leválása bekövetkezik



2. ábra Szeged 1 tárolókőzet oldódási sebességének összehasonlítása 0,01 mol/l koncentrációjú sósav és ecetsav esetében. (Folyamatos keverés, 100 ml sav, 1 g porított kőzet)

A különböző erősségű savak alkalmazásakor elsősorban a reakciósebességben várunk különbséget a feloldott kőzetmennyiségben nem. Ennek alátámasztására savfőlöslegben végeztünk statikus mérést, aminek eredményét a 3. ábra szemlélteti. A kapott adatok szerint a karbonsavak által oldott kőzetmennyiség kevesebb, mint a sósav esetében kapott és a karbonsav homológ sorban is csökkenés tapasztalható a sav moltömegének növekedésével. A kénessav esetében tapasztalt jelenség a kalcium szulfid alacsony oldhatóságából ered. (A kalcium szulfid oldhatósági szorzata: $K_s = 3,1 \cdot 10^{-7}$).

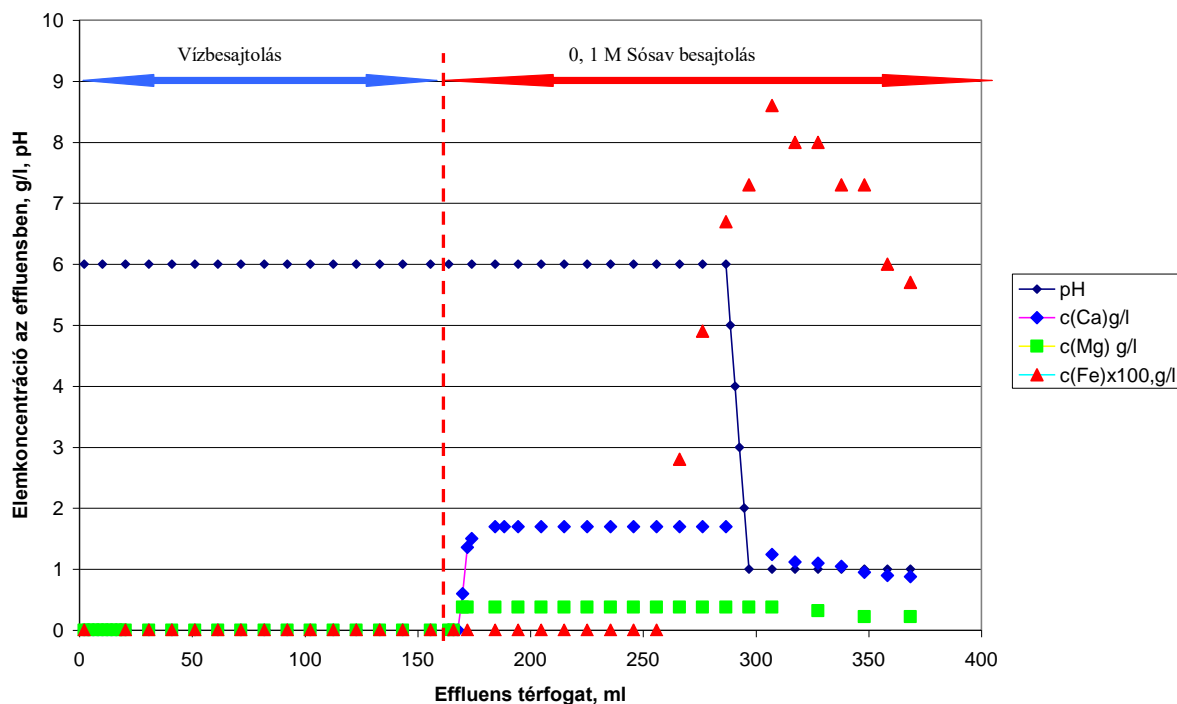
A karbonátos tárolókban a leggyakrabban használt sav a sósav, amit viszonylag nagy koncentrációban használnak. Ez 15 m/m%. Esetenként a sósav koncentrációja elérheti a 28 m/m%-ot. (A tömény HCl 37, a háztartási sósav 20 m/m%-os, ez csaknem azonos az azeotróp összetétellel.). Vizsgálatainkat ettől a modellméretek miatt lényegesen hígabb 0.1 mol/l-1 mol/l savoldatokkal végeztük. Egy a 0.1 Mol/l sósavval végzett dinamikus savazási kísérlet eredményét a 4. ábra szemlélteti. A pH alakulása jelzi, hogy amíg van oldható kőzetkomponens a töltetben a sav nem jelenik meg az effluensben, A kalcium és a magnézium mólaránya nem azonos a statikus mérés során mérttel együtt jelenik meg az effluensben, a vas viszont csak jelentős késéssel. A vas megjelenése a sav áttöréssel együtt tapasztalható. A vas, ha bizonyos tárolórészekbe fel is oldódik mindaddig visszatartódik az újra kicsapódás révén amíg feloldatlan kalciummal vagy dolomittal találkozik. Az oldott anyagok koncentrációjának összege a sav áttörése előtt az áramló frontban azonos a besajtoló sav koncentrációjával.



3.ábra. Szeged 1 kőzet oldódása különböző savakban savfőlöslegben statikus körülmények között

Töményebb sav, vagy hosszabb idejű besajtolás a besajtolás helyétől egyre távolabbi kezelést tesz lehetővé. Ésszerű az a törekvés, hogy a sav úgy jusson el távolabbi térrészbe, hogy nem végzett teljes oldást az előtte lévő áramlással érintett szakaszon. Erre az egyik lehetőséget a reakció sebesség szabályozása, lassítása kínálja ill. a

reakció sebesség áramlási sebesség viszony megválasztása. Bár a 2. ábra nem erősítette meg azt a várakozásunkat, hogy a gyenge savak lassabban reagálnak további kísérleteket valósítottunk meg a várakozás valódiságának eldöntésére. Az oldási kísérleteket elvégeztük a karbonsavak homológ sorának első három tagjával: a hangyasavval, ecetsavval és a propionsavval. A hangyasavnál tanulmányoztuk a savkoncentráció függést 0,1, 0,5 és 1 mol/l savkoncentrációjú oldatok besajtolásakor.



4. ábra Szeged 1 kőzet savazása 0,1 M HCl injektálásával
 (A vas koncentrációja az ábrázolhatóság miatt 100-val szorozva van tényleges érték a skála érték/100)

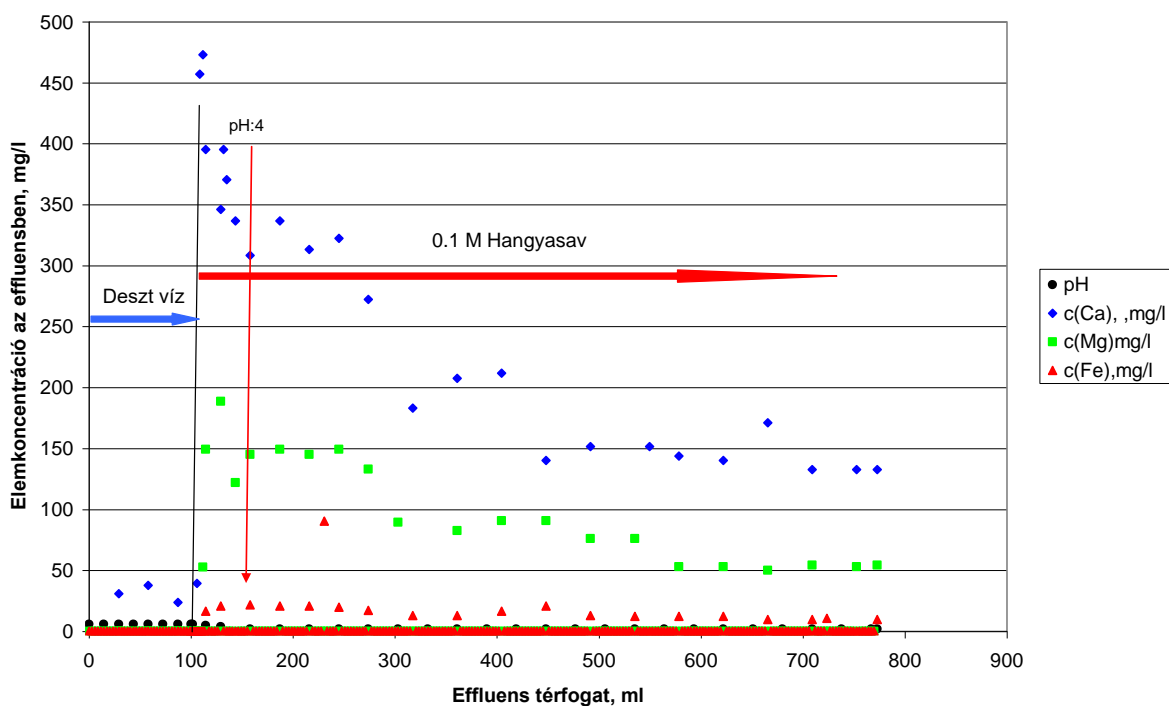
3.3 Karbonsavak kőzetoldó képességének összehasonlítása

A savak saverősségét savi disszociációs állandójuk alapján adhatjuk meg. Ha egy sav disszociációja teljes erős savról, ha részleges gyenge savról szokás beszélni. A disszociációs állandók alapján látható, hogy a homológ sorban a disszociáció mértéke csökken így a saverősség gyengül. Referenciaként a sósavat erős savnak kell tekintenünk. A statikus oldás eredményeit korábban a 2. ábrán bemutattuk. Alábbiakban a dinamikus mérések eredményeit tárgyaljuk.

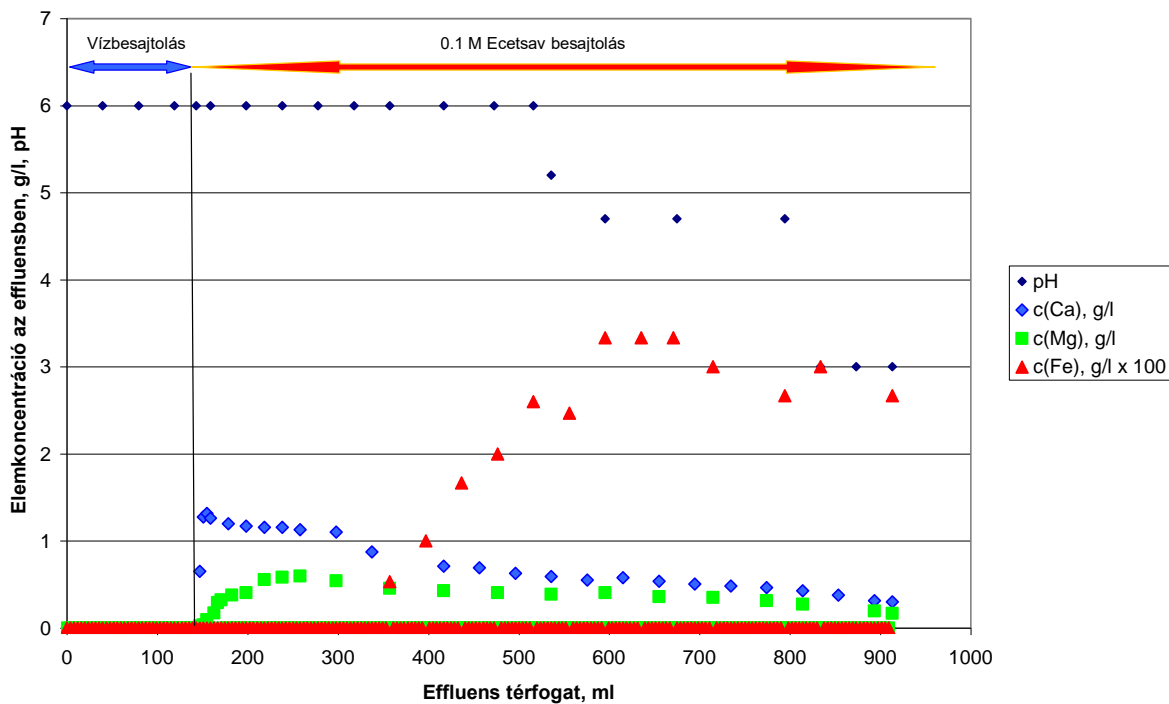
2. táblázat A vizsgált karbonsavak saverősségének összehasonlítása a savi disszociációs állandójuk alapján. Forrás:

[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry/Supplemental_Modules_\(Organic_Chemistry\)/Carboxylic_Acids/Properties_of_Carboxylic_Acids/Physical_Properties_of_Carboxylic_Acids/Acidity_of_Carboxylic_Acids](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry/Supplemental_Modules_(Organic_Chemistry)/Carboxylic_Acids/Properties_of_Carboxylic_Acids/Physical_Properties_of_Carboxylic_Acids/Acidity_of_Carboxylic_Acids)

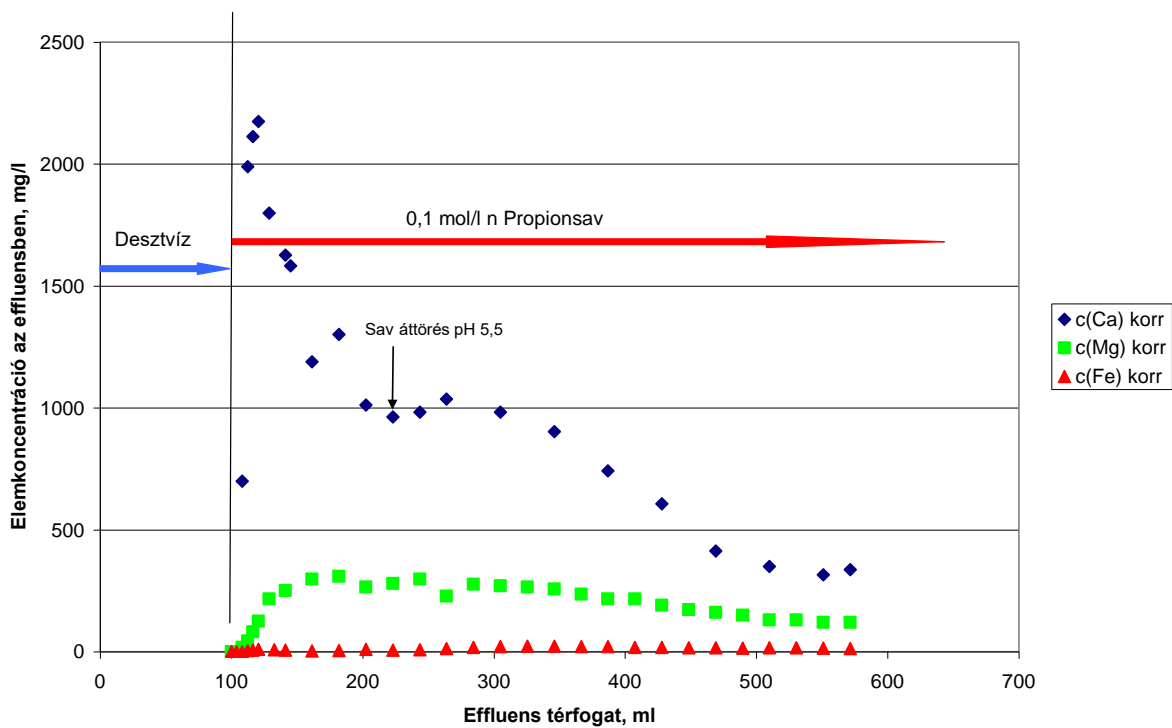
Karbonsav	Karbonsav	pKa
Hangyasav	HCO ₂ H	3.75
Ecetsav	CH ₃ CO ₂ H	4.74
Propionsav	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CO ₂ H	4.82



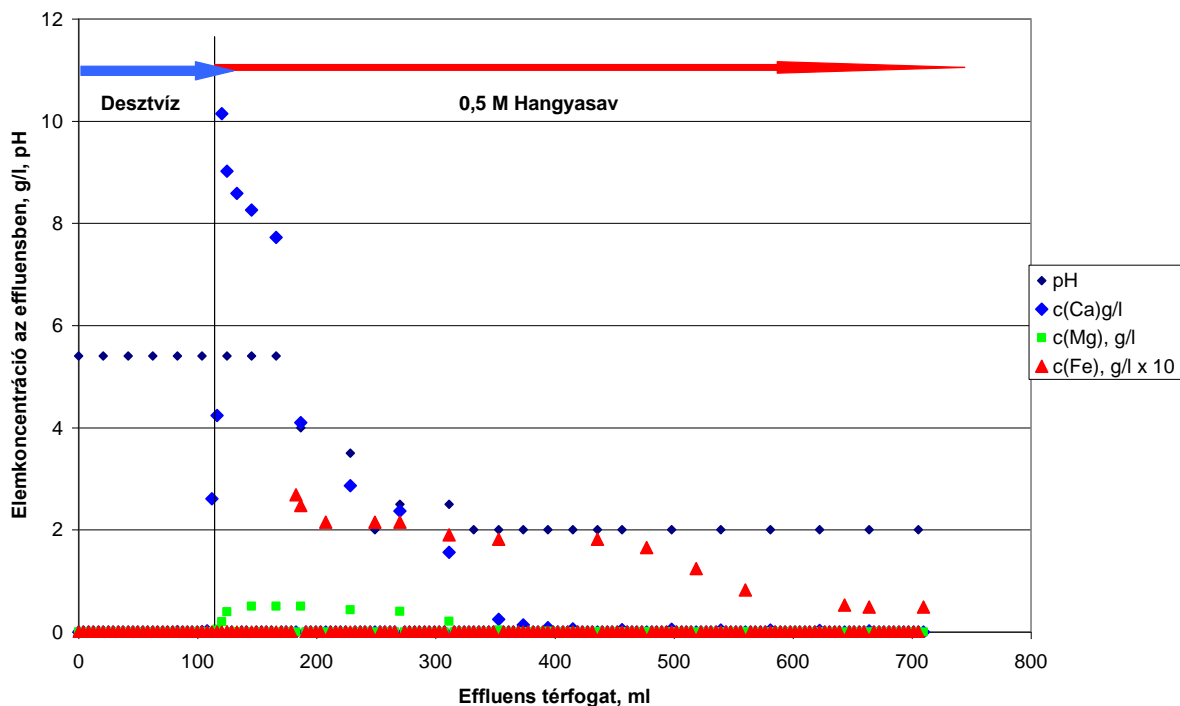
5. ábra Szeged 1 kőzet savazása 0,1 M hangyasav injektálásával.



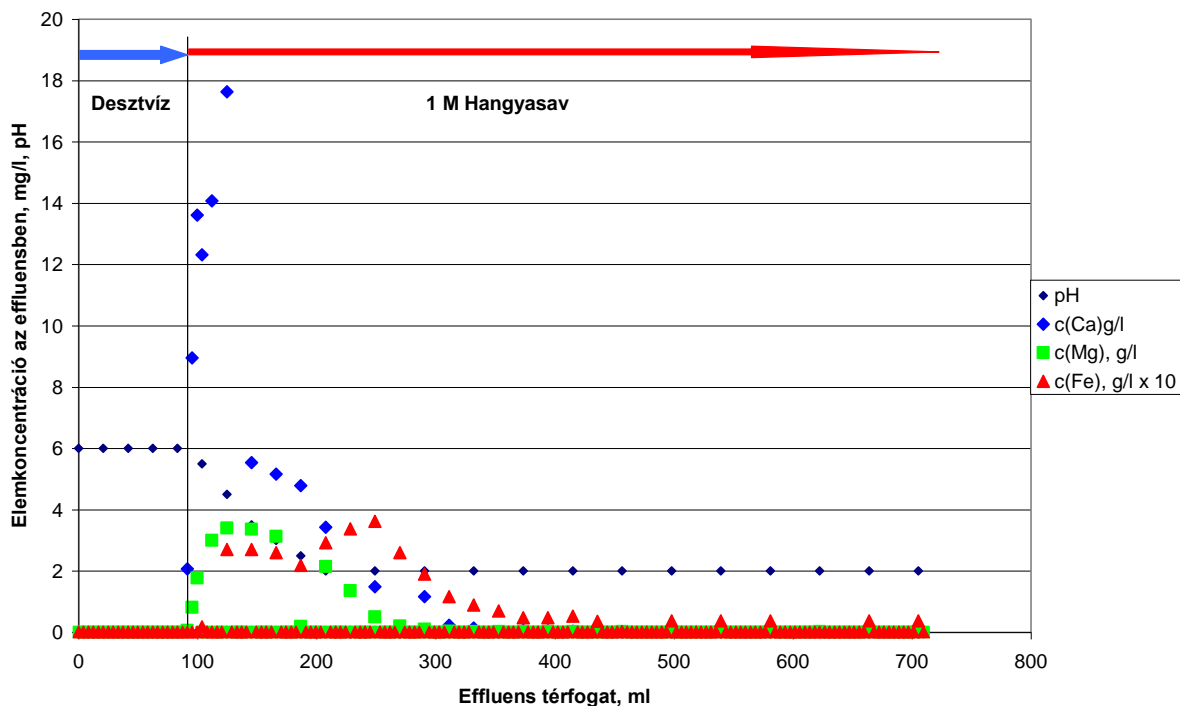
6. ábra Szeged 1 kőzet savazása 0,1 M ecetsav injektálásával.
 (A vas koncentráció 100 szorosra az ábrázolhatóság miatt; tényleges érték a skála érték/100)



7. ábra Szeged 1 kőzet savazása 0,1 M propionsav injektálásával.



8. ábra Szeged 1 kőzet savazása 0,5 M hangyasav injektálásával.
 (A vas koncentráció tízszerese az ábrázolhatóság miatt; a tényleges érték a skála érték/10)



9. ábra Szeged 1 kőzet savazása 1 M hangyasav injektálásával
 (A vas koncentráció tízszerese az ábrázolhatóság miatt; a tényleges érték a skála érték/10)

4 Összefoglalás

A karbonsavak esetében kapott savazási profilgörbék a vizsgált három elem esetében hasonlóak a sósav esetében kapott görbékhez. Jó közelítéssel a besajtoló savval ekvivalens szumma ionkoncentrációjú folyadékáram alakul ki, amíg a besajtoló folyadék kezeletlen tárolókőzettel találkozhat. Jól látszik ez azokban az esetekben, amikor a savkoncentráció a besajtoló folyadékban növekszik (5., 8., 9. ábrák) a savkoncentrációnak megfelelően megemelkedik az elemkoncentráció. A magnézium és a vas koncentrációja nem követi a kalcium koncentráció emelkedését. A növekvő hangyasavkoncentrációjú oldatokkal végzett oldási kísérletek azt mutatják, hogy az áttörés kevesebb effluens térfogatnál bekövetkezik, ami egyezik azzal a várakozással, hogy a kezelés a besajtolási ponttól nagyobb távolságra terjed.

A savazáskor keletkező CO₂ ha oldva tud maradni hidrokarbonátos oldódást eredményezve hasznosulhat. Ezt az oldott Ca, ill Mg ekvivalens koncentrációjának a besajtoló sav koncentrációjánál nagyobb értéket eredményezhet az effluens oldatokban.

Mivel a sav áramlási keresztmetszetének azonosságát az elvégzett kísérletek során nem sikerült biztosítani a sáverősség oldási sebesség függését a kapott effluens görbék alapján nem lehet egyértelműen megállapítani. Egyedül az effluens görbék maximumainak koncentráció értékei mutattak sáverősség és savkoncentráció függést.

5 Köszönetnyilvánítás

A tématerületi kutatás a Miskolci Egyetem „Társadalmi hasznosság növelő fejlesztések a hazai felszín alatti természeti erőforrások hatékonyabb kiaknázása és hasznosítása területén” című, az Innovációs és Technológia Minisztérium Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Alapból nyújtott támogatásával, a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal által kibocsátott támogatói okirat (Támogatói Okirat ikt. száma: TKP-17-1/PALY-2020) alapján zajló projektje részeként valósult meg.

6 Irodalomjegyzék

[1] Williams, B.B., Gidley, J.L., and Schechter, R.S. 1979. Acidizing Fundamentals, 55. New York: SPE/AIME.

[2] Settari, A. 1993. Modeling of Acid-Fracturing Treatments. SPE Prod & Fac 8 (1): 30-38. SPE-21870-PA. <http://dx.doi.org/10.2118/21870-PA>

[3] https://petrowiki.spe.org/Acid_fracturing

[4] Wang C., Long C., Zhang J., Xiao J., Xu Z., Yan F.: E3S Web of Conferences 233, 010 (2021) IAECST 2020 Research on targeted acidizing technology in long horizontal section of carbonate reservoirs.