花岗岩酸岩作用反应动力学研究

岳高凡[1,2)]，李晓媛[1,2)]，甘浩男[1,2)]，王贵玲[1,2)]

1）中国地质科学院水文地质环境地质研究所，石家庄，050060；

2）自然资源部地热与干热岩勘查开发技术创新中心，石家庄，050060

内容提要：化学刺激能够改善增强型地热系统(EGS)热储层裂隙连通情况、提高裂隙渗透率。本文以EGS热储化学刺激为出发点，开展土酸体系-花岗岩作用实验，总结实验规律，明确了酸岩作用机理，建立多矿物耦合反应动力学模型并获取重要参数。得出以下结论：土酸中HF浓度越高，对花岗岩的溶蚀率和溶蚀速率就越大，但更易产生二次沉淀；酸液中离子的浓度与不同矿物溶蚀存在对应关系，Na^+和K^+分别来自于钠长石和伊利石，Al^{3+}和硅来自长石类和黏土类矿物，Ca^{2+}前期来自方解石，后期受钙长石和氟石影响；土酸-花岗岩反应为双重机制控制下的动力学反应；HF机制下的矿物溶解反应速率常数数量级约为$10^{-4}\sim10^{-5}$，比中性机制下的矿物的溶解速率提高了约9个数量级。研究结果可以为EGS储层化学刺激工作提供理论支持。

关键词：增强型地热系统；化学刺激；水岩作用实验；反应动力学；渗透率改造

增强型地热系统(Enhanced Geothermal System，简称EGS)作为一种可再生、环保的新型能源资源，越来越受到社会各方面重视(Wang Jiyang et al.，2012；Wang Guiling et al.，2015；Lin Wenjing et al.，2016；Xu Tianfu et al.，2018；Mao Xiang et al.，2019)。EGS的目的是从深部低渗透性高温岩体中提取热量，工程的成功在很大情况下取决于低孔低渗储层的改造(MIT，2006；Mukuhira et al.，2020)，包括天然裂隙的连通或人工造缝。

储层刺激能够建立高渗裂隙网络并维持其连通性(Reinicke et al.，2011)，刺激方法包括：水力刺激(水力压裂)(Adachi et al.，2007)、热刺激(Begue et al.，2015)以及化学刺激(Sandrine et al.，2009；Portier et al.，2009)。热刺激方法使用较少，水力刺激是最常用的方法。然而，水力刺激受各种条件制约，刺激后的热储层并不都是理想的，可能存在水流阻力和水流短路等现象。化学刺激可以弥补水力压裂的缺陷，通过向井中注入低pH(或高pH)的化学刺激剂，溶蚀裂隙内或注采井附近的矿物颗粒、泥浆等，从而改善热储层裂隙连通情况、提高裂隙渗透率(Sandrine et al.，2009)。针对干热岩储层的刺激剂主要包括土酸(HF＋HCl，简称RMA)(Zhuang Yaqin et al.，2017)、弱有机酸、胶凝剂溶液(高分子聚合物和表面活性剂)以及螯合剂(Fredd et al.，1998)等。其中，土酸体系对以石英、长石为主的花岗岩地层具有最好的溶蚀效果。

土酸(Regular Mud Acid，简称RMA)，通常由7.5%～12%的HCl和1%～3%的HF混合而成，是最常用的化学刺激剂(Sandrine et al.，2010；Pettitt-Schieber et al.，2019)。其主要过程是：① 利用混合酸液中7.5%～12%的HCl清洗解堵，溶蚀石灰岩、白云岩等钙质矿物，并防止HF中的F^-与岩石缝洞孔隙里残存泥浆中的Ca^{2+}、Mg^{2+}、Fe^{3+}反应生成沉淀；② 利用混合酸液中1%～3%的HF与花岗岩中的SiO_2发生化学反应，增大缝洞孔隙，改善介质在其中的流动性(Fayzi et al.，2015)。为了提高化学刺激效果，往往根据热储岩石矿物组成改变HCl/HF比例和刺激剂注入量。Wu Yongdong

注：本文为国家自然科学基金青年基金项目(编号41807208)、国家重点研发计划(编号2018YFB1501800)、中国地质调查局地质调查项目(编号DD20190555)共同资助成果。

收稿日期：2020-04-23；改回日期：2020-05-13；网络发表日期：2020-05-16；责任编委：邱楠生；责任编辑：周健。

作者简介：岳高凡，1989年生。硕士，助理研究员。主要从事地热地质、反应溶质运移研究工作。Email：gaofan3904@163.com。通讯作者：王贵玲，1964年生。研究员，主要从事地热地质研究工作。Email：guilingw@163.com。

引用本文：岳高凡，李晓媛，甘浩男，王贵玲. 2020. 花岗岩酸岩作用反应动力学研究. 地质学报，94(7)：2107～2114，doi：10.19762/j.cnki.dizhixuebao.2020214.

Yue Gaofan，Li Xiaoyuan，Gan Haonan，Wang Guiling. 2020. A study on the reaction kinetics of regular mud acid and granite. Acta Geologica Sinica，94(7)：2107～2114.

et al.(2015)以岩芯流动实验方法研究了土酸的注入速率对 EGS 热储(凝灰岩,石英占 60%、钠长石占 20%、钾长石占 20%)的改造作用,结果表明土酸对于石英、长石矿物具有较好的额溶蚀效果,且土酸注入速率越大,离子的强迫对流作用越强,H^+的传质速度越大,其对岩芯裂隙矿物的溶蚀能力越强,化学刺激效果越好。以上室内实验研究均表明,土酸对于高 SiO_2 含量的花岗岩储层具有强烈的溶蚀作用。

干热岩储层化学刺激的核心是高温水岩反应。除了化学反应(Chemical),化学刺激过程还包括热量传递(Thermal)、流体流动(Hydraulic)等,是复杂的多场耦合问题。化学刺激效果受到温度场、流场、化学场的影响,如热储的孔隙度渗透率、裂隙空间分布等物理特征以及岩石矿物组成、含量等地球化学特征(Xu Tianfu et al.,2009,2010; Simona et al.,2015)。而且,不同的化学刺激剂成分、用量、刺激方式等对刺激效果也会产生明显影响(Xu Tianfu et al.,2004; Driba et al.,2014)。因此,具有强大综合分析能力的数值模拟技术是研究化学刺激的重要方法之一(Xu Tianfu et al.,2004)。Xu Tianfu et al.(2004)建立了 Tiwi 场地 Nag-67 井的反应运移模型,再现了 10 年间硅酸盐矿物的沉淀导致储层孔隙度渗透率降低的过程,并模拟了硅沉积的酸化处理过程。Sandrine et al.(2010)研究了流场-温度场-化学场多场耦合情况下的土酸化学刺激,模拟结果与 Soultz 场地 GPK4 的实际刺激结果相同,证实了土酸对储层的改造作用和数值模拟的精确性。

通过综述国内外在土酸体系对储层的化学刺激作用方面的研究,发现:① 目前采用土酸进行化学刺激的热储以砂岩、碳酸盐岩为主,关于花岗岩储层化学刺激机理的研究较少;② 目前酸岩作用模型大都将岩石作为整体,未考虑多种矿物耦合反应速率的差异。本文针对 EGS 热储改造问题,开展土酸体系-花岗岩作用实验,总结实验规律,揭示酸岩作用机理,建立多矿物耦合反应动力学模型并获取重要参数,可以为储层刺激工作提供支持。

1 酸岩反应实验

1.1 实验材料

实验岩样为取自东南沿海科学钻探 500~2600 m 深度的花岗岩,经 XRD 分析其矿物组成:该岩样矿物以石英为主,含量为 40%,其次为钠长石和钙长石(20%和 19%),含有少量伊利石(5%)和云母(6%),方解石含量约 2%,此外存在少量蚀变矿物绿泥石约 5%。

实验酸液为 3 种不同浓度的土酸体系,其中 HCl 浓度保持不变(12%),HF 浓度分别为 5%、7%和 9%。

1.2 实验步骤与测试方法

将花岗岩破碎、烘干并过 200 目筛,用精度为 0.1mg 的电子天平准确称量花岗石粉末 5g,待用。配置不同浓度的酸液体系,预加温至 70℃,待用。

1∶20 的固液比(g/mL)分别取岩样和酸液于惰性瓶中,盖紧瓶盖置于自旋反应釜中,设置恒温 70℃。反应一定时间后(0.5h、1h、2h、3h 和 4h),用注射器提取塑料瓶中的上层清液,用电感耦合等离子发射光谱(ICP-OES)测定液相中 Si^{4+}、Al^{3+}、Ca^{2+}、K^+、Na^+的含量。固相用去离子水冲洗至中性,过滤,烘干至质量稳定不变并称量,计算溶蚀质量。同时用纯水做空白对比实验。

2 实验结果与讨论

2.1 溶蚀率

花岗岩岩样与不同配比土酸溶蚀率随时间变化如表 1、图 1a 所示。由图中溶蚀曲线可以看出,土酸对花岗岩有很强的溶蚀能力。且起始溶蚀速率较大,然后逐渐降低。土酸中 HF 酸浓度越高,对花岗岩的溶蚀率和溶蚀速率就越大,且反应后期有二次沉淀产生,导致溶蚀率下降。低温时,氢氟酸与铝硅酸盐矿物的二次反应速率很慢,产生二次沉淀较少;在反应温度大于 50℃时,二次反应难以避免,溶液中会产生较多二次沉淀(Li Xuewen et al.,2009)。本次实验温度为 70℃,在 12%HCl+9%HF 与花岗岩的酸盐反应结束后,在岩样表面明显观察到透明晶体析出。在相同的反应时间下,HF 浓度越高,二次反应及其产生沉淀的几率越高。

表 1 花岗岩岩样与不同配比土酸反应后溶蚀率(%)随时间变化

Table 1 The change of dissolution rate (%) with time of reaction of granite samples with different mud acid

酸液类型	反应时间(h)				
	0.5	1	2	3	4
12%HCl+5%HF	13.07	15.36	17.61	20.28	18.19
12%HCl+7%HF	13.51	18.62	23.25	23.58	19.89
12%HCl+9%HF	15.38	18.90	27.78	32.10	27.37

2.2 残酸离子浓度

通过测定残酸中 Ca^{2+}、Al^{3+}、Si^{4+}、K^+和 Na^+

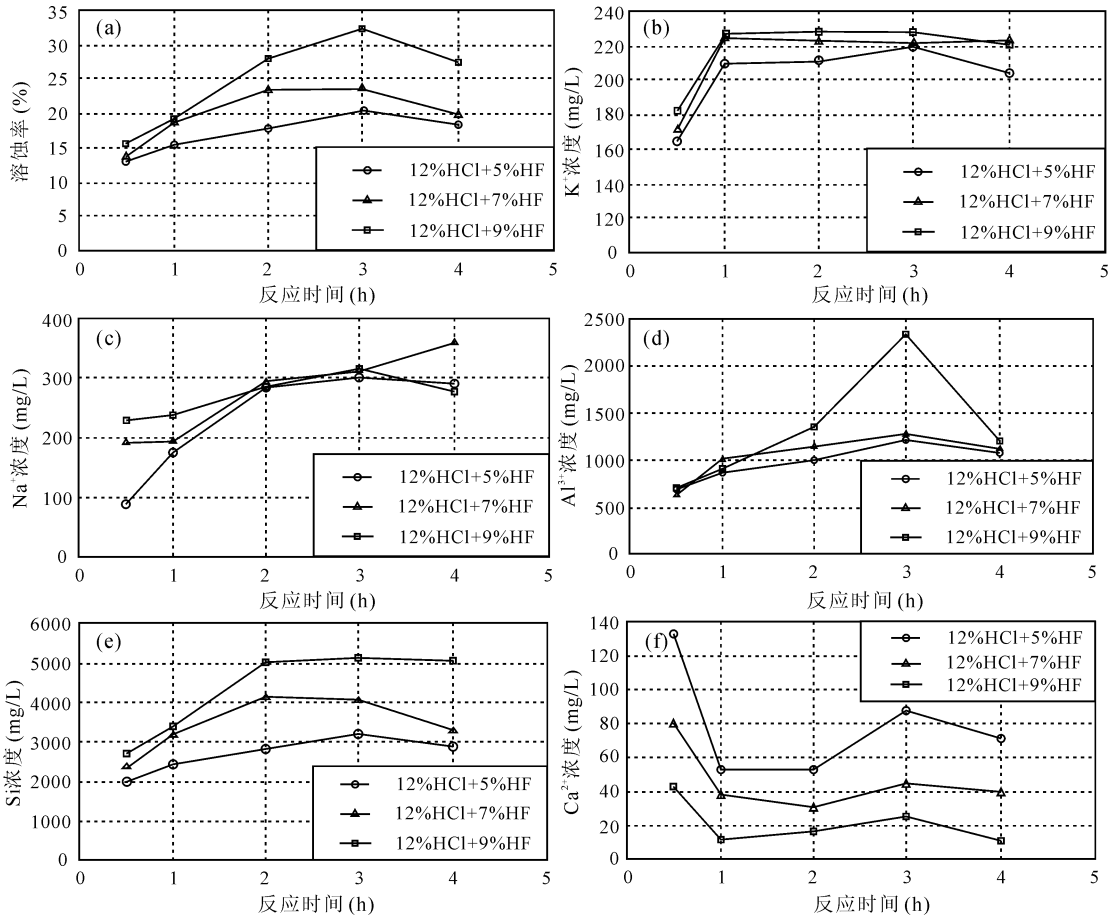

图 1　不同配比土酸对花岗岩的溶蚀曲线及残酸溶液中 K^+、Na^+、Al^{3+}、Si^{4+}、Ca^{2+} 含量变化

Fig. 1　The dissolution curves of granite with different acids and change of K^+, Na^+, Al^{3+}, Si^{4+}, Ca^{2+} content in residual acid solution

共 5 种离子浓度的变化,判断反应过程是否发生沉淀。对不同酸液与岩样反应后残酸的离子浓度进行分析可进一步弄清其化学反应过程,探究反应机理(Wang Baofeng et al.,2002)。

2.2.1　K^+、Na^+ 含量变化

岩样酸化反应后残酸溶液中 K^+、Na^+ 质量浓度测量结果见图 1b 和图 1c。残酸中 Na^+ 和 K^+ 含量在反应初期快速升高,根据实验岩样矿物成分,反映了钠长石和伊利石的强烈溶蚀过程。随后 Na^+ 和 K^+ 浓度均趋于稳定并略有降低,这是因为随着溶蚀作用的进行两种矿物含量降低,总反应表面积随之减少,导致溶解速率的下降。在反应后期,K^+ 含量均有一定程度的降低,这是因为生成了氟硅酸钾沉淀。

对比不同配比的土酸溶液,可以发现 7%的 HF 浓度对本次实验样品有最好的溶蚀作用,后期沉淀率较低。

2.2.2　Al^{3+}、Si^{4+} 含量变化

岩残酸溶液中 Al^{3+}、Si^{4+} 质量浓度测量结果见图 1d 和图 1e。土酸与长石、黏土等矿物反应剧烈,溶蚀残酸中 Al^{3+}、Si^{4+} 含量变化趋势同 Na^+ 和 K^+ 的一致,反应初期先快速上升再有所下降。Si^{4+} 含量降低是因为氟硅酸与长石和黏土发生二次反应生成硅胶沉淀。Al^{3+} 浓度降低是在反应体系下存在多种氟化铝配合物(Gao Xiang et al.,2016),以 AlF_3 为主(乳白状沉淀),还会生成氟铝酸盐沉淀,如 K_3AlF_6 和 Na_3AlF_6,使得 Al^{3+} 浓度略有下降。

对比不同配比的土酸溶液,高 HF 浓度会导致 Al^{3+} 浓度在反应初期急剧升高,但是同样会形成更多的氟化铝配合物,从而残酸中最终的铝离子含量相近。这也意味着高浓度的 HF 酸会导致酸岩反应更加剧烈,离子浓度波动较大,不利于控制反应进程,对于实际化学刺激工作没有好处。

2.2.3　Ca^{2+} 含量变化

残酸溶液中 Ca^{2+} 质量浓度测量结果见图 1f。Ca^{2+} 离子浓度变化趋势与其他离子较为不同,在反应初始,Ca^{2+} 浓度达到峰值,而后迅速降低并维持

在较低的水平，其后再次出现波动。这是因为岩样中存在少量的碳酸钙，其反应速率相较于其他矿物是最快的，在反应初始 Ca^{2+} 浓度便达到峰值。然后，会生成 CaF_2、$CaSiF_6$ 沉淀，从而浓度降低。随着钙长石矿物溶解，会造成 Ca^{2+} 浓度发生波动变化。

对比不同配比的土酸溶液，Ca^{2+} 浓度整体变化趋势一致，但是 HF 浓度越高，Ca^{2+} 浓度越低。这是因为高浓度 F^- 会促进 CaF_2、$CaSiF_6$ 的沉淀。

3 反应动力学

酸岩反应实验能够帮助我们清楚地认识反应过程中各种矿物离子的变化规律，然而当分析复杂问题的时候，仅靠规律性认识是不够的，需要借助数值模拟技术。矿物反应数值模拟的基础是动力学反应模型和参数，通过实验结果对模型和参数进行校正是进行数值模拟的必要条件。

3.1 反应动力学模型

本次使用 TOUGHREACT 中采用的反应动力学方程(Xu Tianfu et al.，2011)，该方程由 Lasaga 提出：

$$r_n = f(c_1, c_2, \cdots c_{nc}) = \pm k_n A_n \left|1 - \Omega_n^{\theta}\right|^{\eta}$$
$$n = 1 \cdots N_q$$

式中，正值 r_n 代表溶解，负值代表沉淀；k_n 代表数率常数(单位面积单位时间的反应摩尔数)，是与温度相关的，A_n 指的是每千克水的反应比表面积；Ω_n 是矿物饱和指数。θ 和 η 是由实验确定的参数，如果没有实验数据，通常等于 1。随温度变化的反应速率常数可以通过 Arrhenius 方程求得：

$$k = k_{25} \exp\left[\frac{-E_a}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15}\right)\right]$$

式中，E_a 是反应活化能，k_{25} 是 25℃时的速率常数，R 是气体常数，T 是绝对温度。

pH 相关的反应动力学速率采用如下方程式计算：

$$k_{adj} = k(10^{-pH_c}/10^{-pH_1})^{slope1} \quad pH_c < pH_1$$
$$k_{adj} = k(10^{-pH_c}/10^{-pH_2})^{slope2} \quad pH_c > pH_2$$

式中，k_{adj} 是据 pH 修正后的反应速率，k 是原始的反应速率。pH_c 是当前的 pH 值，pH_1 是 *slope*1 影响的 pH 值上限，同理，pH_2 是 *slope*2 影响的下限。*slope*1 和 *slope*2 是 pH 值斜率的绝对值(图 2)。

上面式中计算的反应速率仅仅是在纯水中的(中性 pH)。矿物的溶解和反应速率通常需要 H^+(酸性机制)和 OH^-(碱性机制)离子校正。对于大部分矿物，速率常数 k 均包含以上三种机制：

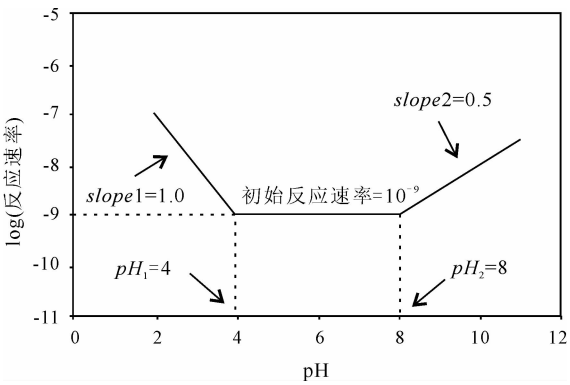

图 2 pH 相关的反应速率计算示意图

Fig. 2 Schematic diagram of pH-dependent reaction rate calculation

$$k = k_{25}^{nu} \exp\left[\frac{-E_a^{nu}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15}\right)\right] + k_{25}^{H} \exp\left[\frac{-E_a^{H}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15}\right)\right] a_H^{nH} + k_{25}^{OH} \exp\left[\frac{-E_a^{OH}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15}\right)\right] a_{OH}^{nOH}$$

式中角标 *nu*、*H* 和 *OH* 分别表示中性、酸性和碱性机制；a 是离子活度；n 是幂指数(常数)。速率常数 k 同样可以与其他离子有关，比如 Al^{3+}、Fe^{3+} 等。因此，受离子影响下的反应速率常数在 TOUGHREACT 中可以写成统一的形式：

$$k = k_{25}^{nu} \exp\left[\frac{-E_a^{nu}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15}\right)\right] + \sum_i k_{25}^{i} \exp\left[\frac{-E_a^{i}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15}\right)\right] \prod_j a_{ij}^{nij}$$

式中角标 i 代表额外的机制，j 是该种机制里面起主要作用的离子(可以是基本的离子，也可以是其他离子)。TOUGHREACT 可以考虑最多 5 种机制的影响，每种机制下可以包含 5 种离子成分。

本次研究中，矿物反应速率主要包含两种机制，一是中性机制，二是 HF 分子作用下的酸性机制。其反应速率方程可以表示为：

$$k = k_{25}^{nu} \exp\left[\frac{-E_a^{nu}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15}\right)\right] + k_{25}^{H} \exp\left[\frac{-E_a^{H}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15}\right)\right] a_{HF}^{nHF}$$

3.2 模型参数校正

3.2.1 模型建立

采用单网格模型模拟本次实验的酸岩作用过程。本次实验使用 1∶20 的固液比(g/mL)，反应过后仍有大量残酸剩余，因此酸液量相比于岩石颗粒是绝对过量的。所以给定单网格体积 200mL，孔隙度为 95.0%，则岩石含量为 5.0%，固液比为 1∶20。

温度设定为 70℃。

根据岩样 XRD 测试结果,本次实验所用样品主要矿物为石英 40%、钠长石 20%、钙长石 19%、绿泥石 5%、伊利石 5%、云母 6%。根据前人研究成果,酸岩作用可能产生的沉淀矿物包括硅胶、氟石(CaF_2)、氟硅酸钠、氟硅酸钾、氟化铝等(Xu Tianfu et al.,2004; Driba et al.,2014)。基于以上,模型初始矿物组分设定如表 2,其中石英、钠长石、钙长石、绿泥石、伊利石、铁云母、金云母为初始矿物,初始含量根据测试结果分配。硅胶(非晶体硅)、氟石(CaF_2)、氟硅酸钠、氟硅酸钾、氟化铝为可沉淀矿物,初始含量为 0。

酸液以 12%HCl+7%HF 酸液作为基础酸液进行反应动力学参数校正。因此初始的酸溶液 F^- 浓度为 1.4 mol/L,Cl^- 浓度为 1.25 mol/L,pH 值为 1,其他离子浓度设定为 0。

本次计算采用的数据库来自 THERMODDEM,Blanc et al.(2012)对其有详细的介绍。该数据库是由 Thermoddem_MAJ2016_final6d 标准库转换而来,包含 85 种主要离子,84 种络合离子,841 种其他水溶液成分,717 种矿物和 23 种气体成分。本研究涉及的矿物,其方程式及反应方程式见表 2。表中还列出了原始矿物中性机制下的关键参数,对于沉淀矿物氟硅酸钠、氟硅酸钾和氟化铝,数据库中并没有相关参数,需要根据实验结果拟合获取。HF 影响下的各矿物溶解反应速率参数也需要实验结果校正。

表 2　岩石矿物组分、反应方程式及中性机制参数

Table 2　Granite mineral composition, reaction equation and neutral mechanism parameters

矿物名称	初始含量	反应式	中性机制	
			k_{25}	活化能(kJ/mol)
原始矿物:				
方解石	2%	方解石$+H^+ \leftrightarrow HCO_3^- + Ca^{2+} + H_2O$	热力学控制	23.5
石英	40%	石英$+2H_2O \leftrightarrow H_4SiO_4$	6.42×10^{-14}	76.7
钠长石	20%	钠长石$+4H^+ +4H_2O \leftrightarrow Al^{3+} + Na^+ + 3H_4SiO_4$	2.7542×10^{-13}	69.8
钙长石	19%	钙长石$+8H^+ \leftrightarrow 2Al^{3+} + Ca^{2+} + 2H_4SiO_4$	7.5858×10^{-13}	17.8
绿泥石	5%	绿泥石$+17.253H^+ \leftrightarrow 2.483Al^{3+} + 0.011Ca^{2+} + 1.927Fe^{2+} + 2.964Mg^{2+} + 2.633H_4SiO_4$	3.0200×10^{-13}	88.0
伊利石	5%	伊利石$+8.4H^+ +1.6H_2O \leftrightarrow 2.35Al^{3+} + 0.85K^+ + 1.927Fe^{2+} + 0.25Mg^{2+} + 3.4H_4SiO_4$	1.6596×10^{-13}	35.0
云母类	6%	铁云母$+10H^+ \leftrightarrow Al^{3+} + 3Fe^{2+} + K^+ + 3H_4SiO_4$ 金云母$+10H^+ \leftrightarrow Al^{3+} + 3Mg^{2+} + K^+ + 3H_4SiO_4$	2.8184×10^{-13}	22.0
沉淀矿物:				
硅胶(非晶体硅)	0	$H_4SiO_4 \leftrightarrow$硅胶$+2H_2O$	1.05×10^{-8}	39.0
氟石(CaF_2)	0	$Ca^{2+} + 2F^- \leftrightarrow$氟石($CaF_2$)	1.6218×10^{-14}	73.0
氟硅酸钠	0	$2Na^+ + 4H^+ + 6F^- + H_4SiO_4 \leftrightarrow 4H_2O +$氟硅酸钠($Na_2SiF_6$)	校正获得	
氟硅酸钾	0	$2K^+ + 4H^+ + 6F^- + H_4SiO_4 \leftrightarrow 4H_2O +$氟硅酸钾($K_2SiF_6$)		
氟化铝	0	$Al^{3+} + 3F^- \leftrightarrow$氟化铝($CaF_3$)		

3.2.2　校正结果

通过不断调整各个矿物反应速率,得到主要离子模拟和实验拟合图(图 3)。由拟合结果可以看出硅、Na^+、K^+、Ca^{2+} 的拟合效果均较好,因此可以认为,模拟结果可靠,所用的反应速率参数合理。

通过拟合可以得到溶解矿物在 HF 作用下的反应速率参数和主要沉淀矿物的沉淀速率参数(表 3)。可以发现在 HF 的作用下,矿物的溶解速率提高了约 9 个数量级,极大地促进了矿物的溶解,这也是土酸能够迅速溶蚀矿物的原因。沉淀矿物反应速率在 HF 的影响下同样增大,基本和溶解速率一个数量级,所以当土酸迅速溶解矿物的同时,沉淀矿物也迅速发生沉淀,这从机理上解释了土酸与岩石的剧烈反应和井附近的沉淀堵塞现象。

表 3　岩石 HF 反应机制参数及沉淀矿物参数表

Table 3　Granite dissolution and precipitation parameters under HF mechanism

矿物名称		HF 溶解反应机理	沉淀机理
		k_{25}	k_{25}
原始矿物	石英	2.3×10^{-5}	
	钠长石	1.0×10^{-4}	
	钙长石	2.5×10^{-5}	
	绿泥石	1.3×10^{-5}	
	伊利石	1.0×10^{-4}	
	云母类	4.4×10^{-4}	
沉淀矿物	硅胶(非晶体硅)		1.3×10^{-5}
	氟石(CaF_2)		1.0×10^{-4}
	氟硅酸钠		6.5×10^{-5}
	氟硅酸钾		5.2×10^{-5}
	氟化铝		8.1×10^{-5}

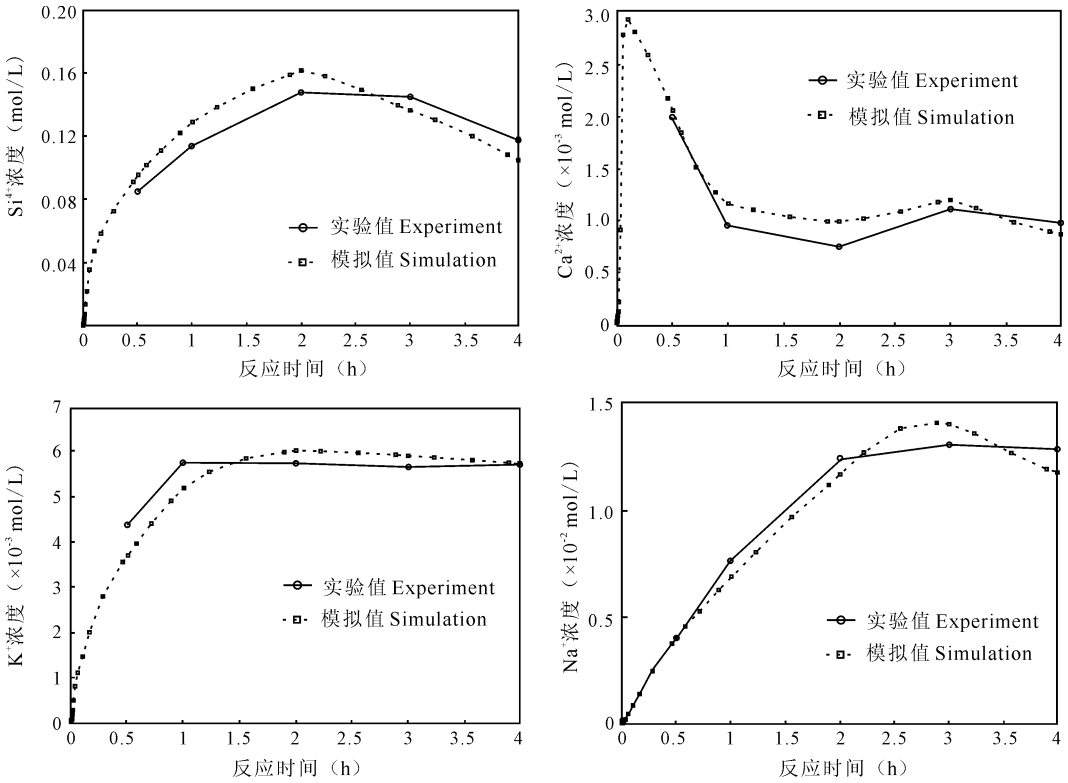

图 3 主要离子拟合校正曲线

Fig. 3 Fitting curve of experiment and numerical simulation

4 结论

本文针对花岗岩热储改造问题，开展了不同 HF 浓度的土酸-花岗岩溶蚀反应实验，分析了岩石溶蚀率、残酸离子浓度与土酸配比的关系，而后基于单矿物反应理论，建立了酸岩反应动力学模型，通过拟合校准了多种矿物反应动力学参数。得出以下结论：

(1)土酸对花岗岩的溶蚀速率由大变小。土酸中 HF 浓度越高，对花岗岩的溶蚀率和溶蚀速率就越大，且反应后期越易产生二次沉淀，导致溶蚀率下降，影响酸化效果。

(2)酸液中 Na^+ 和 K^+ 分别来自于钠长石和伊利石的溶解，Al^{3+} 和硅来自长石类和黏土类矿物溶解，Ca^{2+} 在反应前期受方解石影响较大，反应后期受钙长石溶解和氟石(CaF_2)沉淀双重影响。

(3)Al^{3+}、硅、K^+ 和 Na^+ 离子浓度均在反应前期迅速升高，在反应后期由于矿物沉淀浓度转而降低。Ca^{2+} 浓度反应初期即达到峰值，随后呈降低趋势。

(4)土酸-花岗岩反应为双重机制控制下的动力学反应，在高 HF 浓度下反应速率由 HF 机制控制，当 HF 消耗到一定程度时，矿物反应速率恢复常规的中性机制。

(5)拟合得到了 HF 机制下的矿物溶解反应速率常数数量级约为 10^{-4}～10^{-5}，比中性机制下的矿物的溶解速率提高了约 9 个数量级；HF 机制下的矿物沉淀反应速率常数数量级约为 10^{-4}～10^{-5}。这从机理上解释了土酸与岩石的剧烈反应和井附近的沉淀堵塞现象。

References

Adachi J, Siebrits E, Peirce A, Desroches J. 2007. Computer simulation of hydraulic fractures. International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences, 44(5): 739～757.

Begue F, Siratovich P A, Villeneuve M C, Kennedy B M, Cole J W. 2015. Saturated heating and quenching of three crustal rocks and implications for thermal stimulation of permeability in geothermal reservoirs. International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences, 80: 265～280.

Blanc Ph, Lassin A, Piantone P, Azaroual M, Jacquemet N, Fabbri A, Gaucher E C. 2012. Thermoddem: a geochemical database focused on low-temperature water/rock interactions and waste materials. Applied Geochemistry, 27(10): 2107～2116.

Driba D L, Delucia M, Peiffer S. 2014. 1D Thermal-Hydraulic-Chemical (THC) reactive transport modeling for deep geothermal systems: A case study of Groß Schönebeck reservoir. AGU Fall Meeting, Germany.

Fayzi P, Mirvakili A, Rahimpour M R, Farsi M, Jahanmiri A. 2015. Experimental study of alcoholic retarded acid systems for high temperature gas wells acidizing process. Chemical Engineering Research & Design: Transactions of the Institution of Chemical Engineers, 93: 576～583.

Fredd C N, Fogler H S. 1998. The influence of chelating agents on the kinetics of calcite dissolution. Journal of Colloid and Interface Science, 204(1): 187～197.

Gao Xiang, Jiang Jianfang, Song Qingxin, Zhao Shan, Qi Jing, Wang Yunfeng. 2016. Experiment study of reactive performance between Multi-hydro Acid and sandstone minerals. Fine Chemicals, 33(11): 1301～1307 (in Chinese with English abstract).

Li Xuewen, Zhao Liqiang, Jing Buhong, Du Juan, Luo Jiangtao. 2009. Retard performance analysis of Multi-hydro Acid to sandstone mineral. Drilling & Production Technology, 32(1): 78～80 (in Chinese with English abstract).

Lin Wenjing, Gan Haonan, Wang Guiling, Ma Feng. 2016. Occurrence prospect of HDR and target site selection study in southeastern of China. Acta Geologica Sinica, 90(08): 2043～2058 (in Chinese with English abstract).

Mao Xiang, Guo Dianbin, Luo Lu, Wang Tinghao. 2019. The global development process of Hot Dry Rock (Enhanced Geothermal System) and its geological background. Geological Review, 65(6): 1462～1472 (in Chinese with English abstract).

MIT. 2006. The Future of Geothermal Energy: Impact geothermal systems (EGS) on the United States in the 21st century. An assessment by an MIT-Led Inter Disciplinary Panel. Boston, MA: Massachusetts Institute of Technology: 372.

Mukuhira Y, Ito T, Asanuma H, Häring M. 2020. Evaluation of flow paths during stimulation in an EGS reservoir using microseismic information. Geothermics, 87. DOI: 10.1016/j.geothermics.2020.101843

Pettitt-Schieber L, Garzon F O, Aman M, Gramin P, Ramnath L. 2019. A novel deployment of chelant and Mud Acid in a deepwater frac packed well to remediate severe formation damage. Spe Well Intervention Conference & Exhibition.

Portier S, Vuataz F D, Nami P, Sanjuan B, André G. 2009. Chemical stimulation techniques for geothermal wells: experiments on the three-well EGS system at Soultz-sous-Forets, France. Geothermics, 38(4), 349～359.

Reinicke A, Blacher A, Brandt W, Zimmermann G. 2011. Rock specific hydraulic fracturing and matrix acidizing to enhance a geothermal system-Concepts and field results. Tectonophysics, 503(1/2): 146～154.

Sandrine P, Francois D V. 2010. Developing the ability to model acid-rock interactions and mineral dissolution during the RMA stimulation test performed at the Soultz-sous-Forets EGS site, France. Comptes Rendus Geoscience, 342: 668～675.

Sandrine P, Francois-David V, Patrick N, Bernard S, Andre G. 2009. Chemical stimulation techniques for geothermal wells: experiments on the three-well EGS system at Soultz-sous-Forêts, France. Geothermics, 38: 349～359.

Simona R, Elvira F, James B, Firorenza D, Dejene L D, Jan H, Andreas K, Rudolf N, Thomas R, Christine S. 2015. Mineral precipitation during production of geothermal fluid from a Permian Rotliegend reservoir. Geothermics, 54: 122～135.

Wang Baofeng, Zhao Zhongyang, Xue Fangyu. 2002. Study of the second and the third reaction of HF on alumina silicate during sandstone matrix acidizing. Journal Of Southwest Petroleum Institute, 24(5): 61～64 (in Chinese with English abstract).

Wang Guiling, Ma Feng, Lin Wenjing, Zhang Wei. 2015. Reservoir stimulation in hot dry rock resource development. Science & Technology Review, 33(11): 103～107. (in Chinese with English abstract).

Wang Jiyang, Hu Shengbiao, Pang Zhonghe, He Lijuan, Zhao Ping, Zhu Chuanqing, Rao Song, Tang Xiaoyin, Kong Yanlong, Luo Lu, Li Weiwei. 2012. Estimate of geothermal resources potential for Hot Dry Rock in the continental area of China. Science & Technology Review, 30(32): 25～31 (in Chinese with English abstract).

Wu Yongdong, Bao Xinhua, Zhao Lixin, Zhan Yuan, Ma Zhifa. 2015. Experimental research on the impact of mud acid injection rate on reconstruction of EGS geothermal reservoir. Renewable Energy Resources, 33(11): 1674～1678 (in Chinese with English abstract).

Xu Tianfu, Pruess K. 2010. Reactive transport modeling to study fluid-rock interactions in Enhanced Geothermal Systems (EGS) with CO_2 as working fluid. Proceedings of the World Geothermal Congress 2010, 25～29.

Xu Tianfu, Hu Zixu, Li Shengtao, Jiang Zhenjiao, Hou Zhaoyun, Li Fengyu, Liang Xu, Feng Bo. 2018. Enhanced Geothermal System: international progresses and research status of China. Acta Geologica Sinica, 92(9): 1936～1947 (in Chinese with English abstract).

Xu Tianfu, Peter R, Scott F, Pruess K. 2009. On modeling of chemical stimulation of an enhanced geothermal system using a high ph solution with chelating agent. Geofluids, 9(2), 167～177.

Xu Tianfu, Spycher N, Sonnenthal E, Zhang Guoxiang, Zheng Liange, Pruess K. 2011. Toughreact version 2.0: a simulator for subsurface reactive transport under non-isothermal multiphase flow conditions. Computers and Geosciences, 37(6): 763～774.

Xu Tianfu, Yvette O, Phil M. 2004. Reactive transport modeling of injection well scaling and acidizing at Tiwi field, Philippines. Geothermics, 33: 477～491.

Zhuang Yaqin, Zhang Canhai, Zhu Mingcheng, Zhu Yongqiang, Luo Jin, Guo Qinghai. 2017. Laboratory study of improving granite permeability by using Mud Acid as the chemical stimulus. Safety and Environmental Engineering, 24(02): 16～21+45 (in Chinese with English abstract).

参 考 文 献

高翔,蒋建方,宋清新,赵珊,齐晶,王云峰. 2016. 多氢酸与砂岩矿物反应特性实验研究. 精细化工, 33(11):1301～1307.

李学文, 赵立强, 景步宏, 杜娟,罗江涛. 2009. 多氢酸对砂岩矿物的缓速性能分析. 钻采工艺, 32(1):78～80.

蔺文静,甘浩男,王贵玲,马峰. 2016. 我国东南沿海干热岩赋存前景及与靶区选址研究. 地质学报,90(08):2043～2058.

毛翔,国殿斌,罗璐,王婷灏. 2019. 世界干热岩地热资源开发进展与地质背景分析. 地质论评,65(6):1462～1472.

汪集旸, 胡圣标, 庞忠和, 何丽娟, 赵平, 朱传庆, 饶松, 唐晓音, 孔彦龙, 罗璐, 李卫卫. 2012. 中国大陆干热岩地热资源潜力评估. 科技导报, 30(32):25～31.

王宝峰, 赵忠扬, 薛芳渝. 2002. 砂岩基质酸化中 HF 与铝硅酸盐的二次、三次反应研究. 西南石油大学学报(自然科学版),24(5): 61～64.

王贵玲, 马峰, 蔺文静, 张薇. 2015. 干热岩资源开发工程储层激发研究进展. 科技导报, 33(11): 103～107.

吴永东, 鲍新华, 赵立新, 詹远,马智法. 2015. 土酸注入速率对 EGS 热储层改造效果影响的实验研究. 可再生能源, 33(11): 1674～1678.

许天福, 胡子旭, 李胜涛, 姜振蛟, 侯兆云, 李凤昱, 梁旭, 冯波. 2018. 增强型地热系统:国际研究进展与我国研究现状. 地质学报, 92(9):1936～1947.

庄亚芹, 张灿海, 朱明成, 朱永强, 骆进, 郭清海. 2017. 土酸化学刺激剂提高花岗岩渗透率的试验研究. 安全与环境工程, 24(02):16～21+45.

A study on the reaction kinetics of regular mud acid and granite

YUE Gaofan[1,2)], LI Xiaoyuan[1,2)], GAN Haonan[1,2)], WANG Guiling[*1,2)]

1) *Institute of Hydrogeology and Environmental Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Shijiahzuang*, 050060;

2) *Technology Innovation Center of Geothermal & Hot Dry Rock Exploration and Development, Ministry of Natural Resources, Shijiazhuang*, 050060

* *Corresponding author: guilingw@163.com*

Abstract

Chemical stimulation can improve the fracture connectivity and permeability of an EGS reservoir. Experiments were carried out on the interaction of RMA (regular mud acid) with granite. The mechanism of acid rock action was clarified, and the dynamic model of multi-mineral reactions was established. Higher the HF concentration in the RMA, higher is the dissolution rate of the granite, but secondary precipitation is more likely to occur. Na^+ and K^+ come from feldspar and illite, Al^{3+} and silicon from feldspar and clay minerals, Ca^{2+} comes from calcite in the early stage, and is influenced by calcium-feldspar and fluorite in later stages. The reaction is a dynamic reaction under dual mechanism control. The order of magnitude of the mineral dissolution rate constant under the HF mechanism is approximately $10^{-4} \sim 10^{-5}$, which is increased by about 9 orders of magnitude compared to that of minerals under neutral mechanisms. The results can provide theoretical support for chemical stimulation of the EGS reservoir.

Key words: enhanced geothermal systems; chemical stimulation; acid-rock interaction; multi-mineral reaction kinetics; permeability modification