



中华人民共和国石油天然气行业标准

SY/T 6526—2019

代替 SY/T 6526—2002

盐酸与碳酸盐岩动态反应速率测定方法

Measuring method of dynamic reaction rate
for hydrochloric acid with carbonate rock

2019 — 11 — 04 发布

2020 — 05 — 01 实施

国家能源局 发 布

目 次

前言	II
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 试剂与材料	1
5 仪器和设备	2
5.1 测定原理	2
5.2 旋转岩盘仪及同类设备	2
5.3 辅助设备	3
6 试样制备	3
6.1 岩样制备	3
6.2 试剂制备	4
7 酸岩动态反应速率测定	4
7.1 渗漏测试	4
7.2 岩盘准备	4
7.3 加热	4
7.4 酸岩反应	5
7.5 余酸浓度滴定	5
8 酸岩动态反应速率计算	5
8.1 酸浓度计算	5
8.2 酸岩动态反应速率计算	6
9 数据报告	6
10 健康、安全与环境控制要求	6
附录 A (资料性附录) 酸岩动态反应速率测定原始记录表格	7
附录 B (资料性附录) 碳酸盐岩酸岩动态反应速率测定结果表	9

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写》给出的规则起草。

本标准代替 SY/T 6526—2002《盐酸与碳酸盐岩动态反应速率测定方法》，与 SY/T 6526—2002 相比，主要技术变化如下：

- 修改了范围（见第1章，2002年版的第1章）；
- 修改了规范性引用文件（见第2章，2002年版的第2章）；
- 修改了术语和定义（见第3章，2002年版的第3章）；
- 删除了符号（见2002年版的第4章）；
- 增加了“试剂与材料”（见第4章）；
- 将“仪器设备和材料”修改为“仪器和设备”，并修改了酸岩动态反应速率测试的实验设备组成及流程（见第5章，见2002年版的第5章）；
- 修改了试样制备方法（见第6章，2002年版的第6章）；
- 将“准备”和“测定步骤”合并为“酸岩动态反应速率测定”，并对相应内容进行了修改（见第7章，2002年版的第7章和第8章）；
- 增加了酸岩动态反应速率计算（见第8章）；
- 修改了“检测报告”（见第9章，2002年版的第9章）；
- 增加了“健康、安全与环境控制要求”（见第10章）。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本标准由采油采气专业标准化委员会提出并归口。

本标准起草单位：中国石油天然气股份有限公司西南油气田分公司工程技术研究院、成都理工大学、西南石油大学、中海油能源发展股份有限公司工程技术分公司、中国石油勘探开发研究院压裂酸化技术服务中心。

本标准主要起草人：韩慧芬、王良、彭欢、高新平、苏军、伊向艺、李沁、张紫薇、赵立强、刘平礼、管保山、宋爱莉、易飞、黄波。

盐酸与碳酸盐岩动态反应速率测定方法

1 范围

本标准规定了碳酸盐岩酸化中酸岩动态反应速率测定方法的试剂、材料、仪器、设备、实验步骤、酸岩动态反应速率计算方法、数据报告和安全与环境控制要求。

本标准适用于盐酸酸液体系（以下简称酸液）与碳酸盐岩动态反应速率的测定。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 601 化学试剂 标准滴定溶液的制备

GB/T 603—2002 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 29172—2012 岩心分析方法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

酸岩动态反应速率 **dynamic reaction rate for hydrochloric acid with carbonate rock**

酸液与碳酸盐岩反应时，单位时间、单位反应面积碳酸盐岩与酸液反应所消耗的氢离子量。

3.2

余酸 **residual acid**

酸岩反应过程中含有反应产物，但未失去反应活性的酸。

3.3

碳酸盐岩 **carbonate rock**

沉积的碳酸盐矿物（方解石、白云石）组成的岩石。碳酸盐矿物含量大于 50%。

4 试剂与材料

试剂与材料包括：

- a) 岩样：酸化层段碳酸盐岩岩样或同层位露头岩样；
- b) 酸液：按照配方用盐酸和添加剂配制而成的酸液；
- c) 酚酞：分析纯；
- d) 氢氧化钠：分析纯；
- e) 蒸馏水：符合 GB/T 6682 中三级水的要求；

- f) 盐酸：工业盐酸，浓度 $\geq 31\%$ ；
- g) 酸液配方中的添加剂：工业级；
- h) 氮气：纯度大于 99.9%。

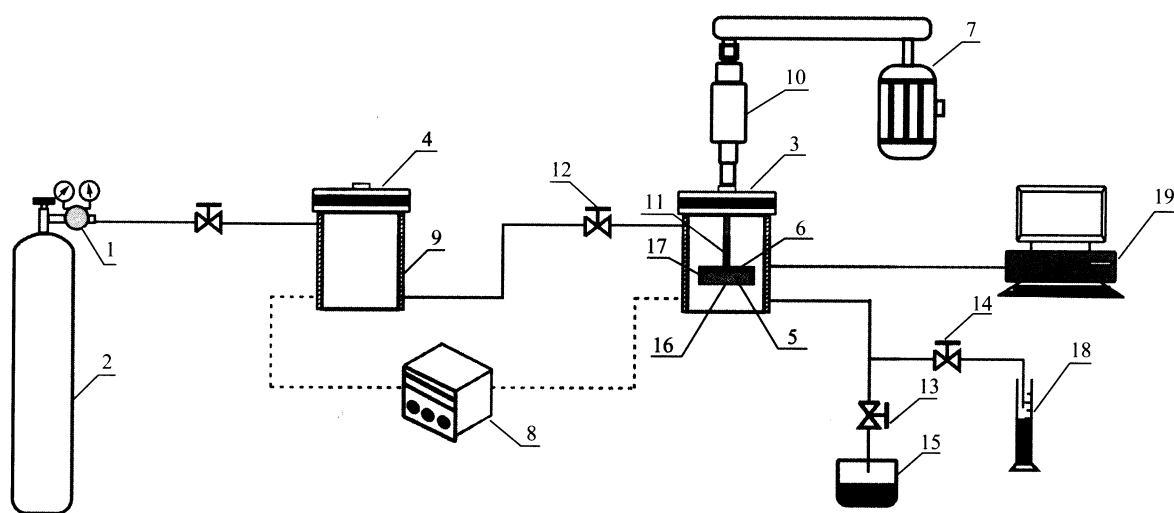
5 仪器和设备

5.1 测定原理

在设定温度、压力和转速条件下，让一定浓度的酸液与圆柱状岩心端面反应，通过滴定酸液反应前后浓度的变化来测定酸岩动态反应速率。

5.2 旋转岩盘仪及同类设备

采用旋转岩盘仪进行酸液与碳酸盐岩酸岩反应速率测定，主要由压力加载系统、搅拌系统、酸岩反应系统、温度控制系统、数据采集系统、取样系统组成。酸液与碳酸盐岩酸岩动态反应速率测定系统的流程示意图如图 1 所示。



1—气瓶减压阀；2—高压氮气瓶；3—酸岩反应釜；4—预热釜；5—岩样；6— $\phi 50.8\text{mm}$ 岩心托盘；7—搅拌电机；8—温度控制器；9—加热板；10—电机搅拌器；11—搅拌杆；12—截断阀；13—泄压阀；14—取样阀；15—废酸罐；16—岩样反应面；17—热缩胶筒；18—取样容器；19—数据采集系统

图 1 碳酸盐岩酸岩动态反应速率测定流程图

5.2.1 酸岩反应系统

酸岩反应系统包括酸岩反应釜、预热釜、岩心托盘，为哈氏合金材质，预热釜和酸岩反应釜釜体容积需能满足 500mL 的酸液量，承压大于 15MPa。酸岩反应釜上盖用于连接搅拌系统与釜体，进气口设在上盖偏心位置，酸岩反应釜底部有泄压阀，连接通径为 6mm 的转液管线。预热釜和酸岩反应釜通过哈氏合金材质管线从底部相连，中间连接有截断阀。岩心托盘直径为 50.8mm。

5.2.2 搅拌系统

通过酸岩反应釜上盖中心安装直的搅拌杆，搅拌杆由无级调节的搅拌电机带动，搅拌杆上连接岩心托盘，转速调节范围能满足 $0\text{r/min} \sim 1500\text{r/min}$ 。

5.2.3 压力加载系统

酸岩反应釜内的压力由氮气瓶提供，压力由氮气瓶减压阀出口压力表读出，压力表量程不小于 15MPa，精度不低于 0.1MPa。

5.2.4 温度控制系统

包括加热设备和温度控制器，耐温需高于实验目标地层温度。预热釜及酸岩反应釜的温度应维持在设定温度的 $\pm 1^\circ\text{C}$ 范围内。

5.2.5 数据采集系统

可实时读取并记录压力传感器、温度控制系统的测试参数。最小采样时间不大于 1s，可连续记录时间不低于 1h。

5.3 辅助设备

盐酸与碳酸盐岩酸岩反应速率测定除了旋转岩盘仪以外，还包括以下辅助设备：

- a) 游标卡尺：0.00mm ~ 300.00mm，精度不低于 0.02mm；
- b) 热缩胶筒：内径为 50.8mm ~ 63.5mm，加热收缩比能达到 2:1 ~ 3:1；
- c) 分析天平：精度 0.0001g；
- d) 碱式滴定管：0.00mL ~ 25.00mL，分度值 0.10mL；
- e) 移液管：0.50mL，分度值 0.01mL；
- f) 比重瓶：100mL；
- g) 秒表：分度值 0.1s；
- h) 烘箱：能满足室温 ~ 120 $^\circ\text{C}$ ，控温精度 $\pm 1^\circ\text{C}$ 。

6 试样制备

6.1 岩样制备

6.1.1 岩样

酸化层段碳酸盐岩岩样或同层位露头岩样上钻取岩样柱子，直径 50.8mm × 厚度 10mm ~ 20mm，直径偏差 $\pm 0.1\text{mm}$ ，厚度偏差 $\pm 0.5\text{mm}$ 。加工后的岩样端面磨平，且端面应垂直于柱面，不应有缺角、天然裂缝等结构缺陷。

6.1.2 岩样拍照

将加工好的岩样拍照，对岩样截面进行清晰的成像。

6.1.3 岩样烘干

实验前将岩样放入烘箱内烘干，烘干温度执行标准 GB/T 29172—2012 中 4.7 碳酸盐岩烘干方法，烘干时间 4h。

6.1.4 岩样测量

使用游标卡尺测量岩样反应面的直径和厚度，岩样直径取 3 个不同方向测量的平均值，计算岩样

反应面表面积，记为 S 。表格形式参见表 A.1。

6.2 试剂制备

6.2.1 酚酞指示剂制备

酚酞指示剂的制备按照 GB/T 603—2002 中的 4.1.4.22 进行配制，浓度为 0.1%。

6.2.2 蒸馏水制备

蒸馏水的制备按照 GB/T 6682 中三级水规格进行制备。

6.2.3 氢氧化钠标准溶液的制备和标定

氢氧化钠标准溶液的制备和标定按 GB/T 601 的规定执行，推荐浓度为 $0.4\text{mol/L} \sim 0.6\text{mol/L}$ ，浓度记为 C_{NaOH} 。

6.2.4 酸液制备

6.2.4.1 盐酸溶液的制备按 GB/T 603—2002 中 4.1.2.24 配制。

6.2.4.2 根据配比把所需要的添加剂按配置要求加入盐酸溶液中，混合均匀，配成酸液。

6.2.4.3 用 2mL 移液管取 1mL 的酸液于锥形瓶中，同一个样品每次作四个平行样，分别称其质量并记录为 $m_{\text{HCl}-1}$ ，精确至 0.0001g，加入 20mL 左右的蒸馏水稀释。

6.2.4.4 在稀释样品中加入 2 滴酚酞指示液。

6.2.4.5 用氢氧化钠标准溶液滴定至溶液呈现粉红色，并且 30s 粉红色不褪色，记录此时消耗的氢氧化钠标准溶液体积，记为 $V_{\text{NaOH}-1}$ ，四个平行样极差的相对值不得超过 0.5%，否则重新取酸液滴定。

6.2.4.6 酸液浓度取四次平行样的平均值，记为 C_0 。

6.2.4.7 用比重瓶量取 100mL 酸液称重，精度要求达到 0.01g，计算酸液密度 ρ_0 。

7 酸岩动态反应速率测定

7.1 渗漏测试

7.1.1 按照图 1 所示酸岩动态反应速率测定流程连接好设备。

7.1.2 将 500mL 清水吸入酸岩反应釜中，气瓶出口压力设为 8MPa，试压 5min 内压力变化应不超过 0.1MPa。

7.1.3 将氮气瓶关闭，泄去反应釜压力，排出清水。

7.2 岩盘准备

7.2.1 用热缩胶套将实验岩样与岩心托盘用加热吹风机热缩固定，平齐岩心端面切除多余胶套。

7.2.2 将固定好的岩样装上旋转连接杆，放入反应釜。

7.3 加热

7.3.1 关闭预热釜和酸岩反应釜间截断阀，将 500mL 酸液加入预热釜。

7.3.2 设定实验温度，开启加热装置，控制升温速度，升温速度不高于 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ，对预热釜、酸岩反应釜及岩样进行加热。

7.3.3 当温度即将达到设定温度时，将压力升至 7MPa，待预热釜、酸岩反应釜及岩样温度达到设定

温度，准备实验。

7.4 酸岩反应

7.4.1 在 100r/min ~ 1100r/min 范围内设定实验转速，推荐 500r/min 转速下，开启搅拌器进行搅拌，直到转速稳定。

7.4.2 用氮气将预热好的酸液压入酸岩反应釜中，记录下酸岩反应开始时间为 t_1 。

7.4.3 温度大于或等于 120℃，酸岩反应时间宜设定 180s，低于 120℃，酸岩反应时间宜设定 300s，达到反应时间，打开底部取样阀，开始取样，记为 t_2 ，连续取样个数不低于 3 个，每个样不低于 5mL，称重记录 $m_{\text{HCl-2}}$ ，记录取样时间，详细记录参见表 A.2。

7.4.4 取样完毕后，停止搅拌，关闭气源，由氮气瓶出口端放空阀泄压，泄压完毕后开反应釜底部泄压阀排出酸液，立即密封酸液盛装容器，计量酸液体积（包括取样体积），记为 V ，取出岩样洗净。

7.4.5 清洗预热釜和反应釜，将冲洗管线的液体和酸液排入废液罐。

7.4.6 对实验完成的岩样拍照。

7.4.7 实验结束后，与 6.2.4.7 相同，取 100mL 余酸称重，计算余酸密度 ρ_1 。

7.5 余酸浓度滴定

7.5.1 对 7.4.3 所取余酸进行浓度滴定，余酸浓度的滴定按 6.2.4.3 ~ 6.2.4.5 执行，记录消耗的氢氧化钠标准溶液体积，记为 $V_{\text{NaOH-2}}$ ，表格形式参见表 A.3。

7.5.2 余酸浓度取四次平行样的平均值，记为 C_1 。

8 酸岩动态反应速率计算

8.1 酸浓度计算

8.1.1 酸液浓度 C_0 按公式 (1) 计算：

$$C_0 = \frac{\rho_0 C_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH-1}}}{m_{\text{HCl-1}}} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

C_0 ——酸液摩尔浓度，mol/L；

ρ_0 ——酸液密度，g/cm³；

C_{NaOH} ——氢氧化钠标准溶液的摩尔浓度，mol/L；

$V_{\text{NaOH-1}}$ ——氢氧化钠标准溶液消耗的体积，mL；

$m_{\text{HCl-1}}$ ——酸液的质量，g。

8.1.2 余酸浓度 C_1 按公式 (2) 计算：

$$C_1 = \frac{\rho_1 C_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH-2}}}{m_{\text{HCl-2}}} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

C_1 ——余酸摩尔浓度，mol/L；

$V_{\text{NaOH-2}}$ ——氢氧化钠标准溶液消耗的体积，mL；

ρ_1 ——余酸密度，g/cm³；

$m_{\text{HCl-2}}$ ——余酸的质量，g。

8.2 酸岩动态反应速率计算

酸岩动态反应速率计算公式采用公式 (3) 计算：

$$J = 10^{-3} \times \left(\frac{C_0 - C_1}{t_1 - t_2} \right) \cdot \frac{V}{S} \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中：

J ——酸岩动态反应速率， $\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ ；

V ——参加反应的酸液体积， mL ；

t_1 ——酸岩反应开始时间， s ；

t_2 ——酸岩反应结束时间， s ；

S ——酸岩反应接触面积， cm^2 。

9 数据报告

报告应列举所有的实验参数，包括样品编号、岩样反应面直径、酸液体积、酸液浓度、酸液密度、实验温度、实验压力、实验转速、反应时间和酸岩动态反应速率。实验结果报告表参见附录 B。

10 健康、安全与环境控制要求

10.1 使用本标准的人员应有正规实验室工作的实践经验。本标准并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法律、法规规定的条件。若想获得更多信息，请参考材料安全数据或化学剂制造厂商提供的资料。

10.2 取用时应在通风良好的场所或者通风橱内进行，严格遵守操作规程。

10.3 在处理酸液时，应极为谨慎并采取严格的设备保护措施。

10.4 高压实验设备应有明显的提示标识。

10.5 皮肤接触时，立即脱去污染的工作服，用流动清水冲洗至少 5min，严重时及时送医；眼睛接触时，立即用冲眼器冲刷，严重时及时送医；吸入时，迅速脱离现场至空气新鲜处，保持呼吸道畅通，严重时及时送医。

10.6 各种实验液体使用后要收集处理，不得随意排放。

10.7 环境控制要求，严格执行国家和地方的环保法律、法规。

附 录 A
(资料性附录)

酸岩动态反应速率测定原始记录表格

A.1 酸岩反应实验前准备记录表

酸岩反应实验前准备记录表见表 A.1。

表 A.1 实验前准备记录表

实验日期		实验岩样编号		
实验名称			实验人员	
岩样基础数据				
岩样反应面直径 cm			岩样反应面描述（裂缝、颗粒）	
酸液基础数据				
酸液配方				
酸液体积 mL			酸液初始浓度 mol/L	
酸液初始密度 g/mL				
NaOH 溶液基础数据				
NaOH 溶液浓度 mol/L			NaOH 溶液体积 mL	

A.2 酸岩反应实验过程记录表

酸岩反应实验过程记录表见表 A.2。

表 A.2 实验过程记录表

实验温度 ℃		实验压力 MPa		
转速 r/min		酸岩反应起止时间 s		
取样编号	取样时间 s	取样量 mL	质量 g	样品描述
1				
2				
3				
4				
5				

A.3 酸岩反应实验数据测定表

酸岩反应实验数据测定表见表 A.3。

表 A.3 实验数据测定表

岩样直径 cm		岩样反应面表面积 cm ²		反应时间 s		岩样表面描述		
						反应前		反应后
酸液浓度计算								
NaOH 浓度 mol/L						酸液密度 g/mL	反 应 前	
							反 应 后	
取样 编号	第一次			第二次			平均余酸浓度 mol/L	
	取样体积 mL	消耗 NaOH 体积 mL	余酸浓度 mol/L	取样体积 mL	消耗 NaOH 体积 mL	余酸浓度 mol/L		
1								
2								
3								
4								
5								
酸液浓度 %					余酸浓度 %			

附 录 B
(资料性附录)

碳酸盐岩酸岩动态反应速率测定结果表

碳酸盐岩酸岩动态反应速率测定结果表见表 B.1。

表 B.1 碳酸盐岩酸岩动态反应速率测定结果表

岩样编号 : _____ 酸液编号 : _____ 岩样直径 : _____ cm 酸液黏度 : _____ mPa · s					
序号	酸液浓度 %	温度 ℃	实验压力 MPa	转速 r/min	酸岩动态反应速率 mol/(cm ² · s)
1					
2					
3					
4					
5					
6					
7					
8					
9					
10					

中华人民共和国
石油天然气行业标准
盐酸与碳酸盐岩动态反应速率测定方法
SY/T 6526—2019

*

石油工业出版社出版
(北京安定门外安华里二区一号楼)
北京中石油彩色印刷有限责任公司排版印刷
新华书店北京发行所发行

*

880×1230 毫米 16 开本 1 印张 25 千字 印 1—400
2019 年 11 月北京第 1 版 2019 年 11 月北京第 1 次印刷
书号：155021·8041 定价：20.00 元
版权专有 不得翻印