© В.Г. Миненко, Г.П. Двойченкова, 2007

УДК 622.5.

В.Г. Миненко, Г.П. Двойченкова

*ПРИМЕНЕНИЕ КАЛЬЦИЙ-ХЛОРИДНЫХ РАССОЛОВ КАРЬЕРА «УДАЧНЫЙ» В УСЛОВИЯХ ЭКСПЛУАТАЦИИ ИРЕЛЯХСКОГО НЕФТЯНОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ**

Семинар № 24

В процессе добычи нефти на Иреляхском нефтегазовом месторождении для поддержания пластового давления предусматривается использование хлоридно-натриевых рассолов с плотностью > 1,17 г/см^3.

Такие рассолы получают путем подземного растворения каменной соли через буровые скважины с поверхности. В полученных рассолах кроме NaCl присутствуют сульфат-ионы. В связи с этим, при закачке таких рассолов через скважины в нефтеносные горизонты, происходит их взаимодействие с пластовыми кальций-хлоридными водами, приводящее к образованию гипса в пласте-кол-лекторе и нефтепромысловом оборудовании.

Несмотря на все многообразие предлагаемых технологий предупреждения солеотложения [1-3], их можно свести к двум большим группам: одна из которых включает технологии, заключающиеся в химическом воздействии на минерализованные воды, а вторая – в физическом. К первой группе можно отнести методы, основанные на применении разнообразных составов и реагентов [4, 5]. Вторая группа включает такие технологии, как управляемое вибровоздействие на элементы оборудования, вибрационная турбулизация потока жидкости, ультразвуковой метод и т.п. [6, 7].

Однако возможность применения этих технологий, положительно проявивших себя на ряде месторождений, находящихся на территории РФ и сопредельных стран, в условиях Иреляхского газонефтяного месторождения требует дополнительных исследований, в процессе которых должны быть обоснованы параметры и экономическая целесообразность применения данной технологии.

В связи с этим для определения оптимальных условий процесса выделения сульфат-ионов из натрий-хлоридных рассолов сотрудниками ИПКОН РАН и ИОНХ РАН выполнен комплекс теоретических и экспериментальных исследований [8].

Сырьем для поддержания пластового давления при разработке Иреляхского газонефтяного месторождения является сырой рассол с массовой долей NaCl более 25 % и содержанием сульфат-ионов до 5,7 г/л, получаемый методом подземного растворения природных залежей галита.

*Работа выполнена при поддержке гранта НШ-4918.2006.5 Президента РФ «Ведущие школы» (рук. академик РАН В.А. Чантурия).

Готовой продукцией обессульфачивания натрийхлоридного рассола на рассолопромысле «Иреляхнефть» является очищенный рассол, содержащий сульфата кальция не более 1 г/л.

Для выбора направления экспериментальных исследований по разработке технологии очистки хлоридных растворов от сульфат-ионов было проведено термодинамическое компьютерное моделирование процессов осаждения сульфата кальция с использованием технического кальция дихлорида и природных хлоридно-кальциевых рассолов, содержащих помимо ионов кальция ионы магния, стронция и бария.

В основу моделирования был положен расчет равновесного состава жидкой, твердой и газообразной фаз, образующих гетерогенные системы природных хлоридно-кальциевых рассолов.

В результате физико-химического моделирования систем «сульфат металла» – «хлоридный раствор» было получено, что с увеличением концентрации хлорид-ионов растворимость $CaSO_4*2H_2O$, $SrSO_4$ и $BaSO_4$ (рис. 1) существенно повышается. Повышение содержания катионов кальция, бария, стронция в хлоридных растворах снижает растворимость сульфатов металлов, и, соответственно, концентрацию ионов SO_4^{2-} в растворах (рис. 2). Осаждение сульфатов металлов на воздухе приводит к образованию в осадках, наряду с сульфатами, карбонатов металлов.

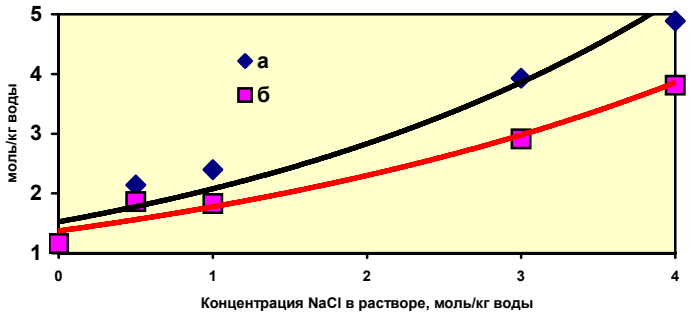
Физико-химическое моделирование осаждения гипса в хлоридно-кальциевых рассолах было проведено для отношений молярных концентраций ионов кальция и сульфат–ионов $\frac{C_{Ca^{2+}}}{C_{SO_4^{2-}}}$ от 0,7 до 17, при этом концентрация кальция дихлорида составляла 4,4–130 г/кг воды, натрия хлорида – 300 г/кг воды, температура – 25 ^{0}C.

Система «Na_2SO_4 – NaCl – $CaCl_2$ ($MgCl_2$; $SrCl_2$; $BaCl_2$) – воздух – вода» рассматривалась как открытая по отношению к воздуху: соотношение объемов газовой и твердой фаз было принято 10^4/1. Физико-химическое моделирование осаждения гипса ди-хлоридом кальция на воздухе показало, что при стехиометрическом соот-ношении компонентов, соответст-вующем реакции образования гипса, термодинамически невозможна очи-стка хлоридно-натриевых рассолов от сульфат-ионов до концентраций, со-ответствующих содержанию сульфа-тов в пластовых водах (0,7 г/л SO_4^{2-}). Очистка растворов до концентрации сульфат-ионов, соответствующей содержаниям в пластовых водах Иреляхского газонефтяного месторождения, становится термодинамически возможной только при отношении молярных концентраций ионов кальция и сульфат–ионов $\frac{C_{Ca^{2+}}}{C_{SO_4^{2-}}}$ в исходных растворах не менее 9 (рис. 3), концентрациях ионов кальция и хлорид-ионов 24 и 160 г/л воды, соответственно.

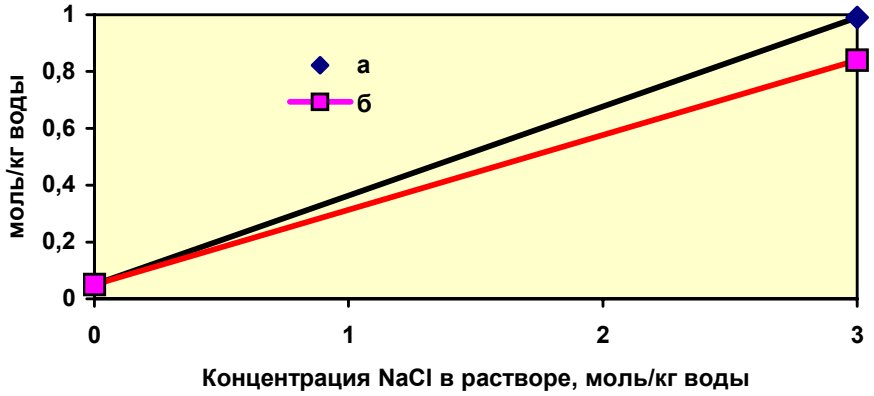
Необходимость девяти – десятикратного избытка кальция дихлорида обуславливается, по крайней мере, двумя причинами:

- в процессе очистки растворов от сульфат-ионов на воздухе ионы кальция расходуются как на осаждение гипса, так и на образование кальцита;
- растворимость гипса в концентрированных хлоридных растворах существенно повышается.

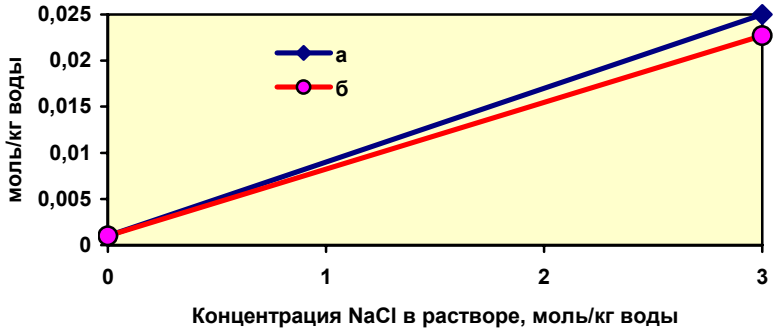
Фазовый состав осадков зависит от отношения молярных концентраций ионов кальция и сульфат–ионов



Влияние концентрации хлорида натрия в растворе на растворимость $CaSO_4$
а) – концентрация $SO_4^{2-}\times10^2$, моль/кг воды; б) – концентрация $Ca^{2+}\times10^2$, моль/кг воды;

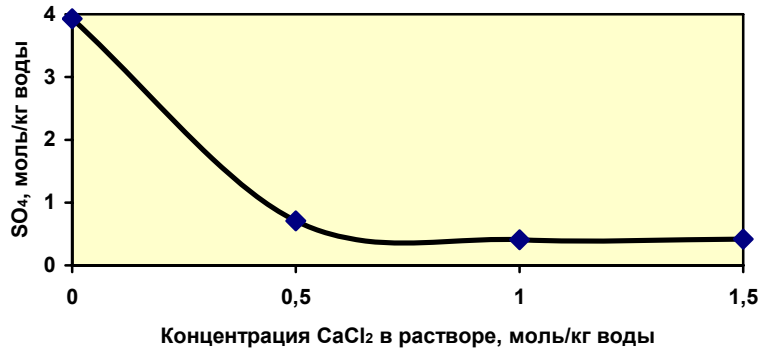


Влияние концентрации хлорида натрия в растворе на растворимость $SrSO_4$
а) – концентрация $SO_4^{2-}\times10^2$, моль/кг воды; б) – концентрация $Sr^{2+}\times10^2$, моль/кг воды;

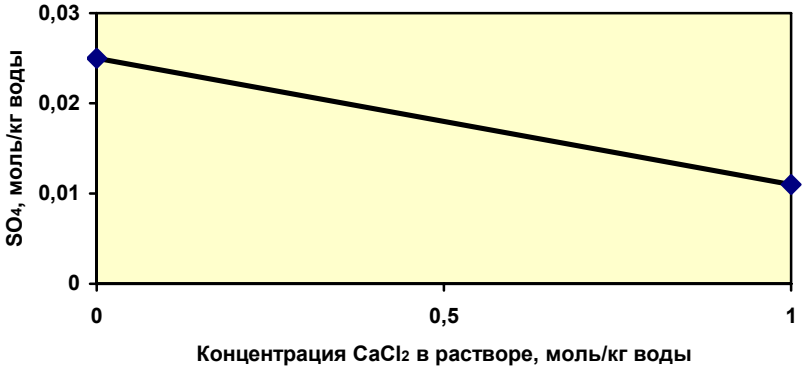


Влияние концентрации хлорида натрия в растворе на растворимость $SrSO_4$
а) – концентрация $SO_4^{2-}\times10^2$, моль/кг воды; б) – концентрация $Ba^{2+}\times10^2$, моль/кг воды;

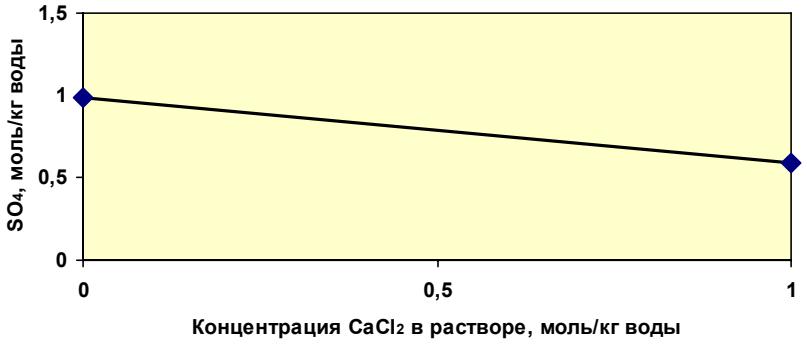
Рис. 1



Влияние концентрации хлорида кальция в растворе на концентрацию ионов SO_4^{2-} ($CaSO_4$) в растворе: *) – концентрация NaCl в растворе 3 моль/кг воды



Влияние концентрации хлорида кальция в растворе на концентрацию ионов SO_4^{2-} ($BaSO_4$) в растворе: *) – концентрация NaCl в растворе 3 моль/кг воды



Влияние концентрации хлорида кальция в растворе на концентрацию ионов SO_4^{2-} ($SrSO_4$) в растворе: *) – концентрация NaCl в растворе 3 моль/кг воды

Рис. 2

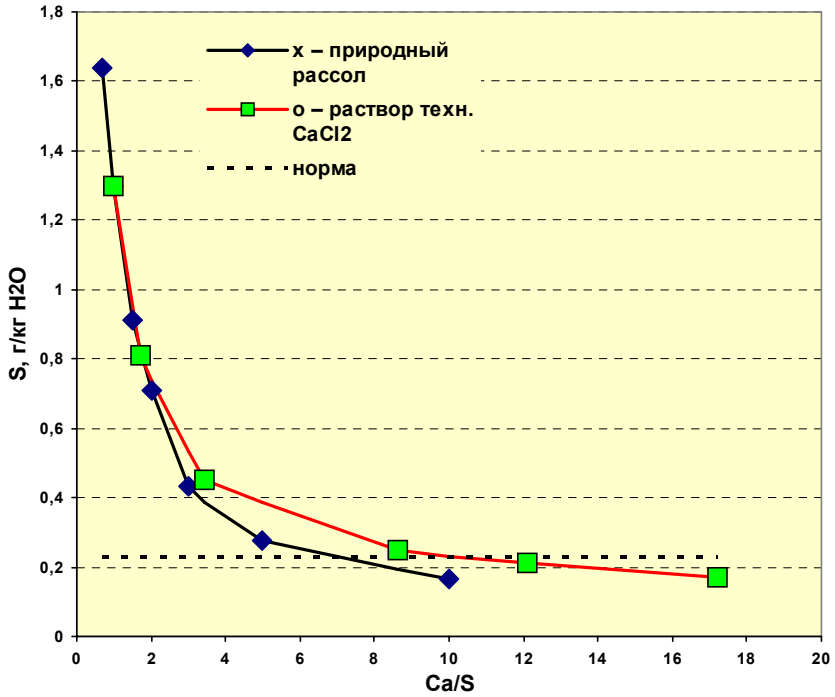


Рис. 3. Влияние соотношения молярных концентраций Ca/S в исходных растворах на остаточную концентрацию серы в фильтрате: x – использование для выделения сульфатов металлов из натрий-хлоридных рассолов природного кальций-хлоридного раствора карьера «Удачный»; o - использование для выделения сульфатов металлов из натрий-хлоридных рассолов раствора технического кальция

$\frac{C_{Ca^{2+}}}{C_{SO_4^{2-}}}$ в исходных растворах. С увеличением соотношения $\frac{C_{Ca^{2+}}}{C_{SO_4^{2-}}}$ в исходном растворе в осадке повышается относительное содержание сульфатов кальция и бария, концентрация кальцита уменьшается.

При соотношении $\frac{C_{Ca^{2+}}}{C_{SO_4^{2-}}} > 0{,}7$ осадки, наряду с гипсом, содержат также барит и кальцит, причем кальций карбонат является доминирующей твердой фазой. В случае стехиометрического соотношения компонентов, осадки, наряду с гипсом, содержат также более 25 $\%_{вес}$ карбоната кальция. В условиях очистки растворов до требуемых значений остаточных концентраций сульфат-ионов образуются осадки, содержащие 97-98$\%_{вес}$ гипса и барита.

Физико-химическое моделирование осаждения гипса кальция дихлоридом в инертной атмосфере показало, что при отношении молярных концентраций ионов кальция и сульфат–ионов $\frac{C_{Ca^{2+}}}{C_{SO_4^{2-}}}$ в исходном растворе более 2,5 – 3 возможна очистка растворов от сульфат-ионов до значений остаточных концентраций, соответствующих содержанию

сульфат-ионов в пластовых водах Ирелях-ского газонефтяного месторождения. Осаждение гипса в отсутствие углекислого газа позволяет в 3 - 4 раза снизить концентрацию кальция дихлорида, необходимую для очистки хлоридно-натриевых рассолов.

В процессе очистки растворов от сульфат – ионов с использованием водных растворов дихлорида кальция получившиеся осадки представлены гипсом. Также в рамках физико-химичес-кого моделирования было установлено, что замена водного раствора дихлорида кальция природным хлоридно-кальциевым рассолом увеличивает степень очистки хлоридно-натриевых рассолов от сульфат-ионов в равновесных условиях.

Все серии экспериментов по осаждению гипса в динамическом режиме были выполнены при отношениях молярных концентраций ионов кальция и сульфат-ионов от 1 до 5, при температуре 25 ^{0}С и максимальной продолжительности времени наблюдения за процессом формирования осадка и его отделения от жидкой фазы 6 суток.

Результаты исследований динамики осаждения гипса из рассолов приведены на рис. 4.

Анализ полученных результатов показал, что:

1. В процессе осаждения гипса природными высокоминерализованными хлоридно-кальциевыми рассолами карьера «Удачный» при изменении отношения молярных концентраций катионов кальция и сульфат-ионов $\frac{C_{Ca^{2+}}}{C_{SO_4^{2-}}}$ от 1 до 5 и продолжительности наблюдения за отделением осадка от 1,5 часов до 6 суток, было установлено, что остаточная концентрация сульфат-ионов превышает допустимую величину - 0,7 г/л.

2. Применение упаривания до 50 % от первоначального объема исходных природных высокоминерализованных хлоридно-кальциевых вод карьера «Удачный» увеличивает глубину очистки хлоридно-натриевых рассолов Ирелях-ского газонефтяного месторождения от сульфат-ионов.

3. Использование продуктов упаривания исходных природных высокоминерализованных хлоридно-каль-циевых вод карьера «Удачный» до 50 %$_{об}$ снижает концентрацию сульфат-ионов до значений, не превышающих предельно допустимого уровня – 0,7 г/л, установленного технологическим регламентом, за время не более 1,5 – 2 часов при соблюдении отношений молярных концентраций ионов кальция и сульфат-ионов $\frac{C_{Ca^{2+}}}{C_{SO_4^{2-}}} \leq 5/1$.

4. В динамическом режиме очистки хлоридно-натриевых рассолов от сульфат-ионов кальцийсодержащими растворами замена модельных водных растворов кальций дихлорида на продукты упаривания до 50 % от первоначального объема природных высокоминерализованных хлоридно-кальциевых вод карьера «Удачный» с аналогичными концентрациями катионов кальция приводит к снижению продолжительности индукционного периода образования гипсового осадка ($CaSO_4$*$2H_2O$) более чем в 4 раза (рис. 4).

Таким образом, по результатам экспериментальных исследований процессов выделения сульфат-ионов в динамическом и статическом режимах были сделаны следующие выводы:

1. Эффективность очистки хлоридно-натриевых рассолов Ирелях-ского газонефтяного месторождения от сульфат-ионов с применением кальцийсодержащих растворов с аналогичной концен-

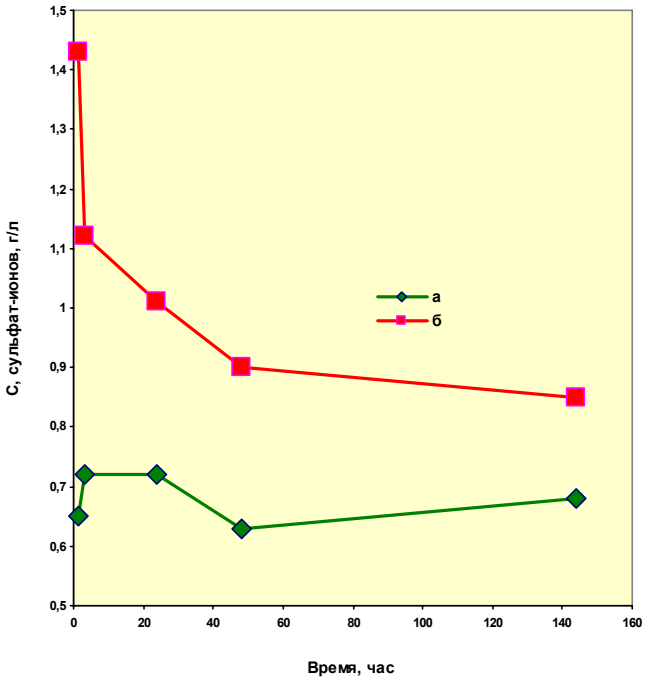


Рис. 4. Влияние продолжительности процесса осаждения гипса их натрий-хлоридных рассолов упаренными ($50_{об}$ %) природными рассолами (а) и товарным хлоридом кальция (20 масс. %) (б) при соотношении $Ca:SO_4 = 5$

трацией катионов кальция увеличивается в следующей последовательности:

- «водный раствор кальций дихлорида»;
- «природные высокоминерализованные хлоридно-кальциевые воды карьера «Удачный»;
- «продукты упаривания природных высокоминерализованных хлоридно-кальциевых вод карьера «Удачный».

Согласно разработанным рекомендациям, на базе выполненных исследований, для повышения эффективности очистки натрий-хлоридных рассолов от сульфат-ионов предлагается заменить раствор хлористого кальция (концентрация по активному веществу - 20 – 21 %), полученного путем растворения технического твердого хлористого кальция, упаренным на 50 %, природным рассолом: содержание ионов, г/л

Ca^{2+} – 125÷144,3; Mg^{2+} – до 19,6; Ba^{2+} – до 0,02; Sr^{2+} – до 2,5; K^{+} – до 22; Na^{+} – до 9; Cl^{-} – до 334; массовая доля хлористого кальция ($CaCl_2$), % – 35÷40; плотность рассола, кг/м^3 – до 1330; pH – 4,4÷5,2.

Согласно разработанным рекомендациям технологическая схема обессульфачивания сырого рассола состоит из следующих операций (рис. 5):

- упаривание и доставка упаренного рассола в г. Мирный («Иреляхнефть);
- обессульфачивание сырого натрий-хлоридного рассола путем выделения из него гипса в сгустителе.

Технико-экономическое обоснование целесообразности применения предлагае-

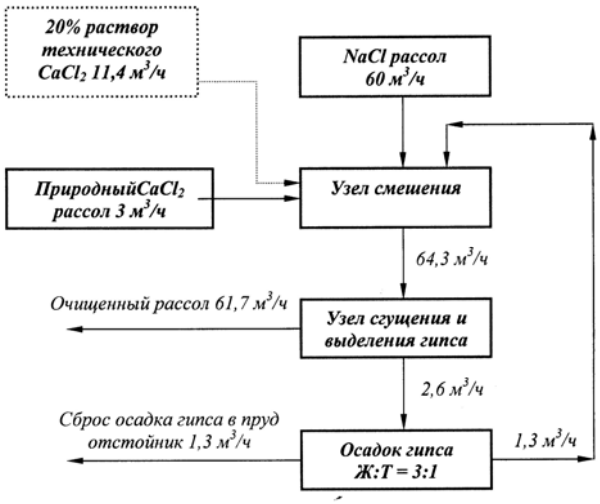


Рис. 5. Принципиальная схе-ма обессульфачивания NaCl рассола применением упаренных природных кальцийхлоридных рассолов

мой технологии в условиях Ирелях-ского месторождения нефти обоснованными расчетами показало возможность получения значительного экономического эффекта, который составит около 90 млн руб/год.

Таким образом, по результатам проведенных исследований и выявленным особенностям обессульфачивания технологических сульфатсодержащих хлоридно-натриевых рассолов на основе обобщения и анализа полученных данных были сформулированы следующие выводы и разработаны общие рекомендации по применению разработанной технологии осаждения гипса из хлоридно-натриевых рассолов продуктами упаривания природных кальцийсодержащих минерализованных вод карьера «Удачный»:

1. существует возможность эффективного снижения концентрации сульфат-ионов в хлоридно-натриевых рассолах Ирелях-ского газонефтяного месторождения до значения, не превышающего установленный пороговый (предельно допустимый) уровень 0,7 г/л, с применением продуктов упаривания природных высокоминерализованных хлоридно-кальциевых вод карьера «Удачный»;

2. Применение продуктов упари-вания природных кальцийсодержащих минерализованных вод карьера «Удачный» позволит снизить остаточную кон-центрацию сульфат-ионов в очищенных рассолах на 10-12 % по сравнению с продуктами очистки растворами кальция дихлорида аналогичной концентрации.

3. Использование упаренных природных рассолов повышает скорость осаждения гипсовых шламов более чем в 4 раза, снижает продолжительность индукционного периода образования сульфатсодержащего осадка.

4. Для оптимального проведения процесса снижения концентрации сульфат-ионов (до технологически допустимого значения) необходимо применять жидкую фазу продукта упаривания природных высокоминерализованных хлоридно-кальциевых вод карьера «Удачный» до 50 $\%_{об}$, при этом отношение молярных концентраций ионов кальция и сульфат-ионов $\frac{C_{Ca^{2+}}}{C_{SO_4^{2-}}}$ должно быть равно 5, а продолжительность времени процесса формирования и отделения от раствора гипсовых шламов должна составлять около 1,5–3,5 часов.

5. Продукты обессульфачивания технологических сульфатсодержащих хлоридно-натриевых рассолов Ирелях-ского газонефтяного месторождения являются совместимыми с пластовыми водами и

применимы для закачки в нефтесодержащий пласт для улучшения нефтеотдачи.

6. С целью максимизации эффективности использования $CaCl_2$, содержащегося в продуктах упаривания природных хлоридно-кальциевых минерализованных вод карьера «Удачный», на связывание сульфат-ионов, необходимо исключить контакт реакционной среды, в которой происходит образование гипса, с углекислотой, содержащейся в воздухе. Для этого необходимо закрыть открытую поверхность сгустителя плотной углеводородной масляной пленкой толщиной не менее 2–3 мм. Применение пленки в условиях низких температур позволит в процессе обессульфачивания сульфатсодержащих хлоридно-натриевых рассолов снизить расход хлоридно-кальциевых растворов.

7. Проведенные экспериментальные исследования показали большую эффективность применения продуктов упаривания природных хлоридно-кальциевых минерализованных вод карьера «Удачный» для связывания сульфат-ионов в технологических сульфатсодержащих хлоридно-натри-евых рассолах Ирелях-ского газонефтяного месторождения по сравнению с растворами технического $CaCl_2$ аналогичной концентрации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Гиматудинов Ш.К., Ибрагимов Л.Х., Гаттенберг Ю.А. и др.* Солеотложения при разработке нефтяных месторождений, прогнозирование и борьба с ними // Учебнjt пособие для вузов. Грозный, 1985. 87 с.
2. *Маринин Н.С., Ярышев Г.М., Ершов В.А.* Отложение солей и борьба с ним на месторождениях Западной Сибири. // Нефт. хоз-во. 1978. №5. С.53-54.
3. *Корценштейн В.Н.* Гидрогеология нефтегазовых месторождений и разведочных площадей Южного Мангышлака и сопредельных районов Устюрта // М.: Недра, 1977. 230 с.
4. *Дытюк Л.Т., Самакаев Р.Х.* Ингибиторы отложений гипса при добыче и подготовке нефти // М.: ВНИИОЭНГ, 1980. 42 с.
5. *Ибрагимов Л.Х., Ачкасова Л.Г., Криницкая Н.Ф., Моллаев Р.Х.* Влияние химических реагентов на отложение неорганических солей в нефтепромысловом оборудовании // Повышение эффективности добычи нефти. Грозный: СевКазНИПИнефть, 1986. Вып. 44. С. 44-52.
6. *Ащенков Ю.С., Ряшенцев Н.П., Чередников Е.Н.* Управляемое вибровоздействие – новый метод интенсификации нефтедобычи // Численные методы решения задач фильтрации: Динамика многофазных сред: IX Всесоюзный семинар. Новосибирск, 1989. С. 8-22.
7. *Дрягин В.Д., Ефремова С.А., Макарова Б.Н. и др.* Об исследовании ультразвукового метода для борьбы с отложением солей на Самотлорском месторождении // Реф. науч.-тех. сб./ВНИИОЭНГ. Сер. Нефтепромысл. дело. 1960. Вып. 4. С. 28-30.
8. *Чантурия В.А., Двойченкова Г.П., Трофимова Э.А., Миненко В.Г., Зуев А.В.* Научное обоснование и разработка комплексной, экологически безопасной технологии переработки высокоминерализованных водных систем в схемах добычи и обогащения алмазосодержащих кимберлитов. // Монография: Проблемы комплексного освоения суперкрупных рудных месторождений, раздел 4.8, С. 258 – 290.

Коротко об авторах

Миненко В.Г., Двойченкова Г.П. – Институт проблем комплексного освоения недр РАН.