

Применение диоксида хлора в качестве жидкости, используемой на нефтяных месторождениях

Дженнифер Ромейн, Лицензированный нефтяной инженер, Компания Rio Linda Chemical Co., Inc., Е.Дж. Строузер, Компания Exxon Co., USA, и М.Л. Книпперс, Nalco/Exxon Energy Chemicals L.P.

Журнал Американского Общества Нефтяных Инженеров, *SPE Production & Facilities*, Февраль 1996 г., стр. 18 – 21.

Краткая аннотация

Эффективность систем заводнения нефтяных месторождений снижается в результате негативного действия закупоривающих материалов, в частности, такого как сульфида железа (FeS), образующего шлам. Для очистки распределительных сетей систем заводнения применяется механическая и химическая обработка. Большинство механических методов очистки сетей основывается на условии, что трубопроводы системы заводнения имеют одинаковый диаметр, в то время как химические методы требуют хорошего контакта с закупоривающим материалом для эффективного его удаления. Эта статья описывает реализованный проект и эксплуатацию нового инновационного метода применения диоксида хлора (ClO₂) для удаления осадка FeS из распределительных сетей системы заводнения нефтяного месторождения. Также обсуждается применение диоксида хлора для непрерывной обработки закачиваемых соленых вод.

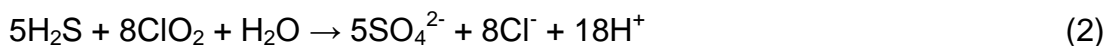
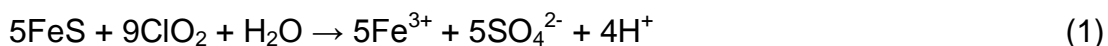
Работа выполнялась на месторождении Хартзог Дроу компании Exxon USA, расположенном в г. Жиллет, штат Вайоминг. Диоксид хлора в количестве 4500 баррелей был закачен в три фазы для очистки 66 миль распределительной сети системы заводнения данного месторождения. Результаты внедрения продемонстрировали, что ClO₂ эффективен в очистке защитных сеток скважин, нагнетательных трубопроводов и нагнетательных скважин. Добавление избыточного количества ClO₂ в нефтешламные амбары (резервуары жидкости, используемой для гидроразрыва пластов- frac tanks), используемые для сбора отработанных промысловых жидкостей, позволило также уменьшить расходы на обработку сбросов.

Введение

Данная технология была заимствована из опубликованных результатов работ о применении диоксида хлора для стимулирования нефтяных скважин ({1,2}. Диоксид хлора является чрезвычайно сильным окислителем и биоцидом. Хорошо известна его селективная способность окисления сульфидных соединений {3-6}. Диоксид хлора был успешно применен для удаления сульфида железа (FeS), вызывающего закупоривание пластов в призабойных зонах эксплуатационных и нагнетательных скважин. Его применение позволило повысить интенсивность закачивания и снизить потери давления {1,6}. При этом, применение диоксида хлора обеспечивает уменьшение вызываемой сероводородом (H₂S) коррозии, что тоже является дополнительным преимуществом в эксплуатации любого нефтепромысла {1}. Детальные лабораторные испытания, выполненные с образцами пластов, отобранными из местных песчаников, показали, что диоксид хлора был

чрезвычайно эффективен при устранении повреждения пластов “North Slope Alaskan SCHMOO” (матрица, состоявшая из нефте-смоченного сульфида, биомассы и нефти), что подтвердило производственные результаты {7}.

Несмотря на то, что точные химические процессы между шламом, удаляемым из распределительных сетей системы заводнения месторождения, и диоксидом хлора не исследовалась, дестабилизация эмульсии, держащей компоненты шлама вместе, наблюдалась операторами установок диоксида хлора во многих случаях {8}. Наиболее вероятно, что ClO_2 вступает в реакцию с FeS , присутствующем в шламе, окисляя его до сульфата и гидроксида {3,4}. Вероятно, что FeS играет важную роль для целостности шлама, и, как только, он переходит в растворенную форму, сульфид железа дестабилизирует другие компоненты шлама. Это, в свою очередь, способствует тому, что компоненты шлама теряют способность налипать к стенкам трубопроводов и что позволяет вывести их из труб для дальнейшей обработки и сброса.



Растворимость ClO_2 в сырой воде при температуре 5°C составляет порядка 6000 мг/л {9}. Диоксид хлор является эффективным окислителем при низких концентрациях. При этом, концентрация раствора диоксида хлора в пределах от 1500 до 3000 мг/л достаточна как для интенсификации притока нефти (стимулирования) скважин, так и для очистки нагнетального сетей систем заводнения нефтяных месторождений.

Для генерирования диоксида хлора для описанных в статье работ использовался приводящийся в действие водой смеситель Вентури (рис. 1). Разрежение, создаваемое в водном потоке внутри Вентури {10, 11}, затягивает три химических вещества, используемых для производства диоксида хлора, внутрь реактора. При этом образуется диоксид хлора, который поступает в поток разбавляющей воды, являющейся движущей силой Вентури. При таком методе генерирования диоксид хлора не может образовываться, если подача воды прекращается, что обеспечивает своего рода механизм безопасного производства данного реагента.

В первой из двух реакций, 15% раствор соляной кислоты (HCl) смешивается с 10% раствором гипохлорита натрия посредством ротаметров, контролирующих расхода реагентов, с образованием небольшого количества гидратированного раствора хлора.



Во второй реакции водный раствор хлора вступает в реакцию с 25% раствором хлорита натрия (NaClO_2), расход которого тоже контролируется ротаметром, с образованием жидкого раствора ClO_2



Максимальная концентрация раствора диоксида хлора, образующегося при этом методе генерации, составляет 3000 мг/л. Для генераторов такого типа производительность может составлять от 30 до 50 000 фунтов (от 13,6 до 22 727 кг) диоксида хлора в сутки.

Месторождение Хартцог Дроу компании Exxon USA использует систему заводнения нефтяных пластов воды с 1981 года. Размеры этого месторождения в штате Вайоминге составляют 3 мили в ширину и 27 миль в длину и включают в себя 150 нагнетательных скважин, 160 эксплуатационных скважин и более 80 миль водо-распределительных сетей. Производительность месторождения уменьшилась за последние 4 года порядка на 40%. Было установлено, что основной причиной снижения нефтедачи месторождения является качество воды, закачиваемой в нагнетательные скважины.

Закачиваемая вода представляла собой смесь из нескольких компонентов: вода из источника водоснабжения (свежая вода), пластовая вода, и вода, содержащая угольный метан (coal-bed methane water). Вода, содержащая угольный метан, отличается низким содержанием неорганических веществ. Пластовая вода содержит железо, тяжелые гидроуглероды, бактерии и углероды. Свежая вода из источника водоснабжения содержала растворимые сульфиды (от 1 до 5 мг/л). Смешение этих вод приводило к образованию и отложению FeS. Поскольку эти процессы не контролировались при эксплуатации нефтепромысла, образование отложений достигло такого уровня, что существенно снизило эффективность работы системы заводнения месторождения. Хлор, использовавшийся для удаления бактерий в течение 5 лет, вызвал усиление коррозии; поэтому его применение прекратили в 1990 году. Установка газо-флотационных ячеек Le Claire в 1992 году уменьшила попадание нефти и твердых веществ в распределительную трубопроводов сеть, но не устранило существующее засламливание трубопроводов. Инспектирование водоочистной станции и распределительных трубопроводов показало, что уровень шлама достиг неприемлемого уровня. Всевозможные попытки очистки отдельных участков трубопроводов, предпринятые в 1993 году, включавшие применение поверхностно-активных веществ и промывку сетей под высоким давлением, дали ограниченные результаты. Различные диаметры трубопроводов ограничили методы очистки трубопроводов от шлама только химическими методами, такими как применение кислоты, поверхностно-активных веществ, и высоко-напорной промывки. Неэффективность традиционных методов вызвало необходимость применения другого подхода для удаления шлама, который создавал препятствие потоку воды в нагнетательно-распределительной сети системы заводнения месторождения. Опираясь на известные производственные результаты применения диоксида хлора для стимулирования скважин, был разработан модифицированный метод применения диоксида хлора для очистки водо-распределительных сетей.

Обработка в производственных условиях.

Лабораторные испытания. Перед началом производственной обработки были отобраны образцы шлама из трех скважин и 6 точек на водоочистных станциях и посланы на анализ в Промышленную Исследовательскую Лабораторию. Пробы были проанализированы методом реторты (см. Приложение) для определения компонентов нефти, воды и твердых веществ. Твердые вещества также анализировались рентгеновской дифракцией и сканирующим электронным микроскопом. Результаты ретортного анализа подтвердили, что

отложения на стенках трубопроводов сети заводнения и в пластах призабойной зоне скважин состоят от 45% до 70% FeS, от 30% до 50% тяжелых гидроуглеродов и следов углеродных отложений, баритов, кварца, полевого шпата, последний из которых происходил нефте-смоченных твердых веществ пласта. FeS был представлен пирротином (сульфидом железа) различной химической формы (0,88 до 0,95 серы S). Испытания по растворению в кислоте свидетельствовали, что выделявшийся газ H₂S, приводил до 50% потери массы за счет растворимости в кислоте, подтверждая тем самым высокий уровень присутствия сульфидов в шламе.

Результаты флюоресцентного рентгеновского анализа показали, что натрий, хлор и сера в основном определяли наличие галитных (минерал подкласса хлоридов) и нордитных солей в водной фазе. Железо появляется за счет коррозии трубопроводов и оборудования в соленой среде. Все образцы содержали значительное количество воды. Большинство образцов также содержало существенное количество нефти.

Образцы шлама также подвергали обработке диоксидом хлора для определения количества и концентрации диоксида хлора и кислоты, требующихся для эффективного удаления шлама из трубопроводов. Потребность в диоксиде хлора достигалась за счет дозирования известной концентрации стандартного раствора диоксида хлора в пробу шлама. Добавление буферного раствора с pH 7, а также 2 граммов иодида калия и крахмала показывало осталось ли какое-нибудь количество диоксида хлора в обработанном шламе. Обработанный шлам затем титровали тиосульфатом натрия для точного определения потребности шлама в диоксиде хлора.

Потребность = (мг/кг введенного ClO₂) – (остаточное содержание ClO₂, мг/кг) (5)

Образцы шламов показали, что потребность в диоксиде хлора изменялась в диапазоне от 500 до 2500 мг/кг в зависимости от места, где шлам был отобран. Зная величины этих потребностей и конкретные значения протяженности трубопроводов, можно определить общую потребность в реагенте. Первоначально расход кислоты рассчитывался пропорционально расходу ClO₂, основываясь на пропорции 2 :1, а именно 2 галлона кислоты на 2 барреля диоксида хлора.

Пробы шлама, обработанные диоксидом хлора, после их отстаивания в течение нескольких часов, разделялись на три фазы: не поддающиеся окислению твердые частицы (такие как песок), вода и нефть. Накопление отработанных промышленных жидкостей в нефтешламных амбарах (floc tanks) и их отстаивание в течение 24 часов, в большинстве случаев позволяет очистить эти жидкости перед их сбросом.

Производственно-объемные проекты и график испытаний

При производственном применении диоксида хлора, он вводился в ступенчатом режиме между ступенями ввода 15% раствора HCl, содержащей мицелльный растворитель, ингибитор коррозии и челат железа. Кислота растворяет любые отложения FeS и улучшает окислительную способность ClO₂. Диоксид хлора будет окислять преимущественно нефте-смоченный FeS в водо-смоченную гидроксидную окись железа, которая будет челатирована присутствующими в кислоте добавками. Диоксид хлора также окисляет H₂S (созданный

кислотой в присутствии FeS) в сульфат, предотвращая его осаждение, когда вся кислота уже израсходовалась и pH становится выше 2 {12}. При этом также будут окислены присутствующие остатки биомассы и любые полимеры {7, 12-13}. Кислота в одиночку не способна разрушить FeS и биомассу. Кроме того, образование высокой концентрации газа H₂S представляет собой опасность для здоровья персонала и в целом на промысле. Мицелльный растворитель используется для удаления тяжелых гидроуглеродов, которые играют роль связывающих агентов для загрязнений {1}.

Размеры нефтяного месторождения требовали ступенчатую схему обработки, которая была основана на разделении распределительной сети на секции, которые могли бы быть обработаны в течение суток (рис. 2).

Обработка также была разделена на три фазы, включая пилотные испытания для того, чтобы убедиться, что обработка проходит успешно. Для выполнения трех фаз потребовалось 10 дней и 13 913 галлонов 15% раствора соляной кислоты. Кислота содержала мицелльный растворитель (5% по объему), лимонную кислоту и ингибитор коррозии. Расход диоксида хлора концентрацией от 750 до 2500 мг/л составил 4715 баррелей. Отработанная жидкость собиралась в 68 точках по территории всего месторождения. Фактическое отношение расхода кислоты к диоксиду хлора варьировалось от 1 барреля HCl на 20 баррелей ClO₂ до 2 баррелей HCl на 20 баррелей ClO₂. Такая разница отражала различия в степени загрязнения трубопроводов сети и рассчитывалась после периодического отбора и анализа выходящей жидкости во время процесса обработки.

Одна установка для генерирования диоксида хлора, пять водовозных машин, одна машина с насосом, одна машина для транспортировки кислоты и около 24 нефтешламных амбаров (frac tanks) понадобились для выполнения Фаз 2 и 3. Федеральные законы США запрещают транспортировку генерированного диоксида хлора по скоростным автострадам. Поэтому диоксид хлора должен генерироваться на месте. Для очистки трубопроводов в этом проекте, понадобилось применение генератора диоксида хлора Рио Линда производительностью 4000 фунтов ClO₂/сутки.

Фаза 1: Пилотные испытания на периферийных линиях

Пилотная фаза испытаний была выполнена на участке трубопровода длиной 2,5 мили и диаметром 4 дюйма, который исторически имел проблемы с шламообразованием. Во время прекращения заводнения за 2 недели до начала использования диоксида хлора, было обнаружено, что этот участок сети имел отложения шлама на стенках трубопроводов толщиной 0,75 дюйма. 1000 галлонов 15% раствора соляной кислоты и затем 200 баррелей диоксида хлора концентрацией 2100 мг/л было закачено в трубопровод между скважинами 5334 и 5362. Нефтешламные амбары (frac tanks) были установлены рядом с устьями скважин для того, чтобы перехватить отработанную жидкость и обработанный шлам, удаленный со стенок трубопровода. Эффективность обработки оценивалась внешним осмотром сеток на скважинах до и после обработки, а также по содержанию диоксида хлора в отработанных жидкостях.

Фаза 2: Северная и Южная магистральные линии

Фаза 2 состояла из семи ступеней обработки на северном конце нефтяного месторождения и четырех ступеней на южном конце месторождения. Каждая ступень состояла из 200 галлонов 15% раствора соляной кислоты и 70 баррелей диоксида хлора концентрацией

1500 мг/л. После последней ступени производилась окончательная промывка с объемом промывной жидкости, равным вместимости участка трубопровода, для удаления оставшейся отработанной жидкости перед возвращением данной линии трубопровода в работу для заводнения нефтяных пластов.

Для Северной линии обработка производилась закачкой жидкости от скважины 5334 до скважины 6283, где отработанная жидкость собиралась. Было подсчитано, что вместимость линии трубопроводов между двумя этими точками составляет 1554 баррелей. Это было подтверждено продолжительностью закачки отработанной жидкости, чтобы достигнуть скважину 6283. Общая потребность в диоксиде хлора на Северной линии (490 баррелей) составила 32% от объема линии.

Обработка Южной линии была начата от скважины 4042 и заканчивалась на скважине 3062 с общим объемом линии трубопровода - 1221 баррелей. Общий расход диоксида хлора концентрацией 1500 мг/л - 280 баррелей составил 23% от объема линии. Остаточная концентрация диоксида хлора на этой линии составляла 200 мг/л.

Фаза 3: Периферийная система.

Для окончательной фазы обработки, 15% раствор соляной кислоты в количестве 10 498 галлонов и 3 745 баррелей диоксида хлора были прокачены через 66 миль сети периферийных трубопроводов в 34 ступени при концентрации диоксида хлора от 750 до 2250 мг/л. При этом скважина 5013 была наиболее удаленной с северного конца и скважина 4262 с южного конца месторождения. Отношение обрабатываемой жидкости к общему объему отдельных сегментов трубопроводов варьировалось от 53% до 133% в зависимости от загрязненности этих участков сети.

Стимулирование скважин.

Во время очистки трубопроводов было также проведено стимулирование двух скважин путем направления жидкости из нефтешламового амбара (frac tank) в скважину как только остаток диоксид хлора и кислоты обнаруживались в линии. Скважина 5362 была обработана 20 баррелями раствора диоксида хлора и скважина 5192 была обработана 50 баррелями диоксида хлора концентрацией 2500 мг/л.

Результаты обработки.

Эффективность обработки на периферийных линиях трубопроводов оценивалась визуальным осмотром защитных сеток скважин до и после обработки. Чтобы задокументировать процедуру, фотографирование производили на каждой ступени обработки (см. Рис. 3 и 4).

При этом, постоянно наблюдались различия: загрязненные сетки, покрытые черным отложением FeS и нефтью до обработки, и чистые, выглядывшие как новые сетки из нерж. стали после обработки. Было обнаружено, что и стенки трубопроводов тоже не имели отложений шлама после обработки диоксидом хлора. Трубопроводы и сетки были чисты во всех местах, где обработка производилась жидкостью с достаточной концентрацией диоксида хлора. Отбор проб показал, что нижняя 2/3 линий трубопроводов (Южная часть) была чиста. Верхняя 1/3 часть линии (Северная часть), где загрязнения были наиболее высоки, имела какие-то оставшиеся минеральные загрязнения. При обработке Южного

участка, остаток кислоты был обнаружен после закачки 1220 баррелей (один объем трубопроводов) обрабатывающей жидкости от скважины 4042 до скважины 3062. Остаточное содержание диоксида хлора варьировалось от 1 до 200 мг/л на разных участках трубопровода, что подтверждало полное удаление шлама из сети.

Мы собрали 350 баррелей тяжелого шлама после Фазы 1; 1600 баррелей тяжелого шлама (50% шлама/50% воды), 1600 баррелей легкого шлама и 800 баррелей чистой воды после Фазы 2; 1200 баррелей (50% шлама/50% воды) и 800 баррелей загрязненной воды после Фазы 3. Дальнейшее окисление диоксидом хлора собранного в шламособорных амбарах (frac tanks шлама) после Фазы 3 завершило разделение водной и нефтяной фаз и исключило значительные расходы на перевозку и стоимость сброса на разрешенные площадки складирования.

Стимулирование обеих нагнетательных скважин, произведенное в период чистки водораспределительной сети, прошло успешно. Первая скважина инжектировала 40 баррелей воды в сутки при давлении 160 атм до обработки и 152 баррелей воды в сутки под давлением 184 атм после обработки.

Вторая скважина инжектировала 285 баррелей воды в сутки при давлении 187 атм до обработки и 2000 баррелей воды в сутки при том же давлении после обработки. Давление закачки этой скважины было снижено до 156 атм и при этом обеспечивалась производительность 520 баррелей воды в сутки. Эффективность этой обработки привела к тому, что диоксид хлора (ClO_2) и хлорит натрия (NaClO_2) стали постоянно использоваться в водо-нагнетательной сети данного месторождения. Хлорит натрия добавляется к сырой воде водоисточника перед смешением с отработанной водой и водой угольного метана. Хлорит натрия удаляет растворимый сульфид в сырой воде источника, уменьшая тем самым образование FeS . Диоксид хлора используется во многих местах на водопроводной станции для предотвращения роста бактерий и для улучшения качества воды.

Выводы.

Остаточное содержание химических веществ, количество удаленного шлама и визуальное инспектирование до и после обработки диоксидом хлора показали, что применение диоксида хлора эффективно в удалении основного количества FeS из водо-нагнетательной распределительной сети системы заводнения месторождения Хартзог Дроу.

В производственных условиях, где распределительные сети нагнетания воды забиты маслянистым сульфидным осадком, диоксид хлора в комбинации с кислотой является эффективным методом удаления этих веществ из системы.

Благодарность

Мы благодарим компанию Exxon USA за ее разрешение опубликовать результаты этой работы. Мы также благодарим персонал месторождения, который участвовал в выполнении этого проекта.

Приложение

Описание ретортного метода анализа проб осадка.

Рис. 1-4 приведены на следующей странице.

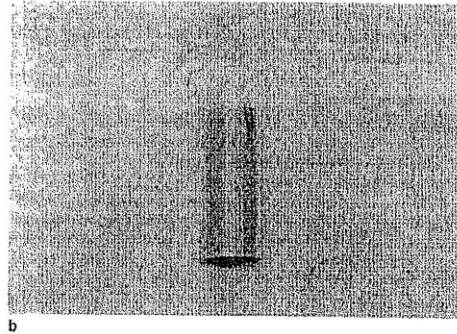
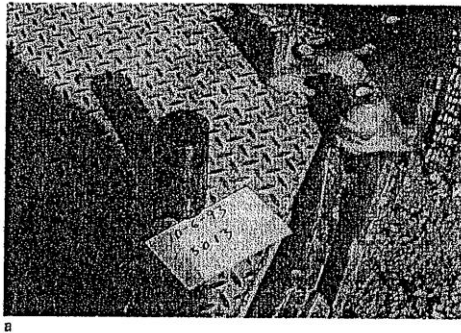
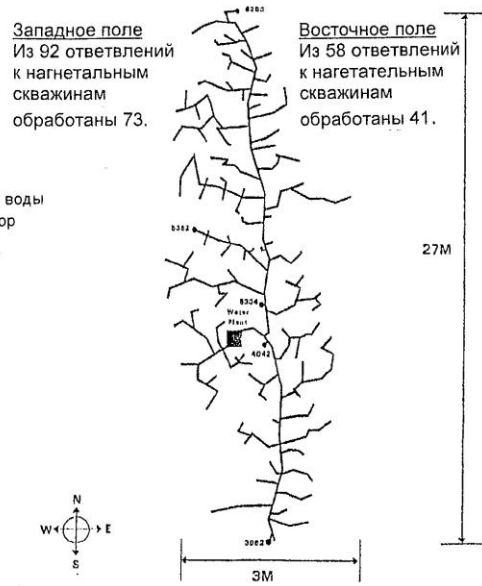
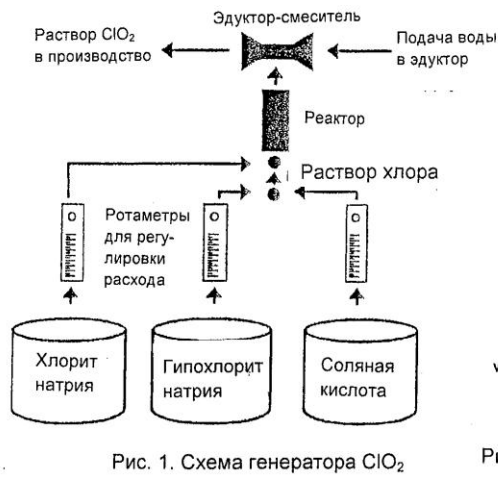


Рис. 3. Сетки скважины №5013; а) до обработки ClO_2 б) после обработки ClO_2

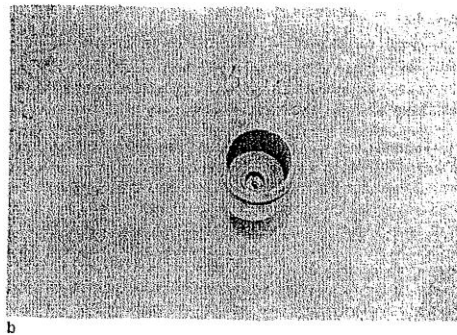


Рис. 4. Сетки скважины №5282; а) до обработки ClO_2 б) после обработки ClO_2