



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

232646

(11) (B1)

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 01 F 11/46

(22) Prihlášené 13 09 83  
(21) (PV 6665-83)

(40) Zverejnené 18 06 84

(45) Vydané 15 12 86

(75)

Autor vynálezu

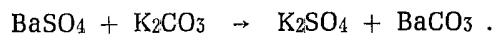
VRŠKOVÝ BORIS RNDr., BRATISLAVA

## (54) Spôsob chemického odstránenia síranu bárnateho

1

2

Vynález sa týka chemického postupu, umožňujúceho odstrániť síran bárnatý z ťažšie dostupných lokalít ako napr. hlbinného vrtu. Kontaktom vodného roztoku uhličitanu alkalického kovu alebo uhličitanu amónneho so síranom bárnatým dochádza k podvojnej reakcii, urýchľovanej vzrastom teploty, tlaku a koncentrácie rozpusteného uhličitanu v systéme:

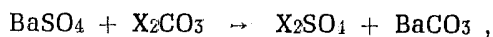


Rozpustený konečný reakčný produkt, t. j. síran amónny alebo síran alkalického kovu sa vymyje vodou a uhličitan bárnatý sa dá na rozdiel od síranu bárnateho už ľahko rozpustiť v kyselinách alebo komplexotvorných činidlách. Odstránením barytu z roponádejných zón možno zvýšiť ich priepustnosť a tým aj vyťažiteľnosť, čo je i účelom vynálezu.

Vynález sa týka chemického postupu, pomocou ktorého možno rozpustiť a odstrániť síran bárnatý  $\text{BaSO}_4$  hlavne z ťažšie dostupných lokalít ako napríklad hlbinný vrt.

Tento problém bol už rišený v patentovej literatúre. Sú známe preplachovacie kvapaliny pre vrtnú prax, ktoré sú schopné tvoriť so síranom bárnatým rozpustné bárnaté komplexy. Ide o alkalické vodné roztoky fosfometyl- a amino-substituovaných makrocyclických polyéterov podľa patentu USA č. 4 288 333. Nižšia kapacita, menšia termostabilita, hlavne za vyšších teplôt a vysoká cena sa javia hlavnými nedostatkami týchto veľmi komplikovaných zlúčenín. V patente USA č. 3 396 938 ako aj v patente USA č. 3 308 065 sa navrhuje rozpúšťať síran bárnatý pôsobením vodného roztoku etyléndiamintetraoctovej kyseliny, upravenej alkáliami do zásaditej hodnoty pH. Limitovaná termostabilita za vyšších teplôt veľká citlivosť na zlúčeniny vápnika, železa atď. ako aj cenové hľadisko, obmedzujú však používanie uvedené kyseliny v exploatačnej praxi.

Problém chemického odstránenia síranu bárnatého rieši vynález, ktorého podstata spočíva v tom, že na danú lokalitu (napríklad barytom zakolmatovanú roponádejnú zónu hlbinného vrtu) sa spočiatku pôsobí vodným roztokom alkalických solí kyseliny uhličitej, ich zmesí alebo uhličitanom amónnym. Kontaktom s uvedenou kvapalinou podlieha  $\text{BaSO}_4$  výmennej reakcii:



kde X označuje alkalický kov alebo skupinu NH.

Zvýšenie teploty, tlaku a koncentrácie rozpusteného uhličitanu podporujú rýchlosť a výťažok tohto procesu. Po prebehnutí reakcie (24 až 72 hodín) sa rozpustený síran  $\text{X}_2\text{SO}_4$  odstráni vymytím vodou, podobne ako prebytok nezreagovaného rozpusteného uhličitanu  $\text{X}_2\text{CO}_3$ . Druhým konečným produktom reakcie je uhličitan bárnatý, ktorý však už možno na rozdiel od síranu bárnatého ľahko rozpustiť v kyseline chlorovodíkovej alebo iných kyselinách a tiež jeho reakcia s komplexotvornými činidlami je rýchlejšia a úplnejšia ako v prípade  $\text{BaSO}_4$ .

Výhodou chemického postupu podľa vynálezu je skutočnosť, že možno použiť lacné a dostupné chemikálie a aplikácia metódy je reálna i v prostredí s vysokými teplotami. Vzhľadom k statickým podmienkam pokusov, opísaných v príklade 1, 2, 3 a dvojnásobne kratšej dobe pôsobenia uhličitanového roztoku na  $\text{BaSO}_4$  je efekt eliminácie síranu bárnatého porovnateľný s účinkami známej preplachovacej kvapaliny.

#### Príklad 1

Na experiment bol použitý prírodný naftárenský baryt s mernou hmotnosťou 4,1 g/cm<sup>3</sup>, obsahujúci 82%  $\text{BaSO}_4$ . Prímеси tvorili  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a  $\text{SiO}_2$ . Na 0,8 cm hrubú kôrku z naftárenského barytu o hmotnosti 20 g pôsobil v statických podmienkach pri teplote 90 °C vodný roztok s objemom 200 ml a koncentráciou 30% hmotnosti uhličitanu draselného  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Po 48 hodinách bola celá zmes prefiltrovaná, niekoľkokrát premytá horúcou destilovanou vodou a doplnená do 1000 ml. V zahriatych a okyselených (s HCl) vzorkách filtrátu boli stanovené sírany vázkovo ako  $\text{BaSO}_4$  podľa štandardnej metodiky. Pri reakcii sa za uvedených podmienok zmenila 42 % barytu na  $\text{BaCO}_3$ .

Príklad 2

Za rovnakých podmienok ako v príklade 1, avšak pri teplote 150 °C, činil stupeň premeny barytu na  $\text{BaCO}_3$  63 %.

#### Príklad 3

Pri aplikácii 25% roztoku zmesi  $\text{K}_2\text{CO}_3$  a  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (pri hmotnostnom pomere 1,3 : 1) a rovnakých podmienkach ako v príklade 1 bol stanovený 30% stupeň premeny barytu na  $\text{BaCO}_3$ .

Porovnanie s účinkom známej preplachovacej kvapaliny podľa patentu USA č. 4 288 333:

Pri teplote 70 °C sa v zmesi, obsahujúcej 1,2 ml  $\text{H}_2\text{O}$  a 0,524 g prírodného barytu s koncentráciou 80 %  $\text{BaSO}_4$  a 0,37 mólu makrocyclického polyéteru upravenej LiOH do pH 11 podarilo rozpustiť 53 %  $\text{BaSO}_4$ .

Uvedený výsledok bol dosiahnutý pri rotačnom premiešavaní celého systému (3 otáčky za sekundu) a po uplynutí doby 96 hodín.

Chemický postup podľa vynálezu sa dá uplatniť hlavne vo vrtnéj praxi, pretože baryt ( $\text{BaSO}_4$ ) je jedným zo základných zafarbkáviel vrtných suspenzií. Ucpávanie pórov produktívnej zóny barytovými časticami a súčasne jeho nerozpustnosť a chemická inertnosť patria k závažným problémom exploatacie. Pokiaľ bolo do hlbinného vrtu z rozličných príčin predávkované množstvo barytu, kolmatáciu ním spôsobenú sa nedarí často odstrániť ani kyselinovou stimuláciou roponádejného horizontu. I s kyselinou chlorovodíkovou alebo fluorovodíkovou totiž  $\text{BaSO}_4$  nereaguje a nevplyvajú naň ani silné hydroxidy a redoxné činidlá.

Odstránením zakolmatovaného barytu postupom podľa vynálezu, t. j. následným pôsobením vodného roztoku alkalických uhličitanov, ich zmesí, alebo uhličitanu amónneho v koncentrácii väčšej ako 5 % (hmotnosti), vymytím rozpustných solí vodou a kyselinovou stimuláciou horizontu je možné zvýšiť priepustnosť a tým aj vyťažiteľnosť roponádejného obzoru. Vzhľadom k inhibi-

tívnym vlastnostiam voči ílovým minerálom je pre veľmi hlboké („horúce“) vrty vhodný najmä roztok  $K_2CO_3$  a pre lokality s reál-

nou teplotou neprevyšujúcou  $50^\circ C$  roztok  $(NH_4)_2CO_3$ .

#### PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob chemického odstránenia síranu bárnateho v minerálnych zmesiach vyznačujúci sa tým, že pôsobením vodného roztoku uhličitanov alkalických kovov, ich zmesí alebo uhličitanu amónneho, pri koncentrácii väčšej ako 5 % hmotnosti na síran

bárnatý dochádza k podvojne-výmennej reakcii, pričom rozpustné soli alkalických kovov alebo amónia sa odstránia vymytím vodou a zvyšujúci uhličitan bárnatý sa rozpustí v kyselinách alebo komplexotvorných činidlách.