

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2599150

СОСТАВ ДЛЯ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ОТЛОЖЕНИЙ СОЛЕЙ ПРИ ДОБЫЧЕ НЕФТИ И ГАЗА

Патентообладатель(ли): *федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Санкт-Петербургский горный университет" (RU)*

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2015132328

Приоритет изобретения 03 августа 2015 г.

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации 13 сентября 2016 г.

Срок действия патента истекает 03 августа 2035 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

 Г.П. Иванов





ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2015132328/03, 03.08.2015

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
03.08.2015

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 03.08.2015

(45) Опубликовано: 10.10.2016 Бюл. № 28

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: SU 1224277 A, 15.04.1986;RU 2070910
C1, 27.12.1996;RU 2249101 C1, 27.03.2005;RU
2146232 C1, 10.03.2000;RU 2122981 C1,
10.12.1998;RU 2388786 C2, 10.05.2010;RU 2482153
C1, 20.05.2013;EA 007769 B1, 29.12.2006;US
4810405 A, 07.03.1989.

Адрес для переписки:

199106, Санкт-Петербург, В.О., 21 линия, 2,
ФГБОУ ВО "Санкт-Петербургский горный
университет", отдел ИС и ТТ

(72) Автор(ы):

Шангараева Лилия Альбертовна (RU),
Максютин Александр Валерьевич (RU),
Султанова Дина Анасовна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования "Санкт-Петербургский горный
университет" (RU)(54) СОСТАВ ДЛЯ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ОТЛОЖЕНИЙ СОЛЕЙ ПРИ ДОБЫЧЕ
НЕФТИ И ГАЗА

(57) Реферат:

Изобретение относится к нефтяной и газовой промышленности. Технический результат - повышение эффективности предотвращения выпадения солей в течение длительного времени эксплуатации скважины за счет снижения межфазного натяжения на границе «нефть - ингибирующий раствор» и образования прочных силикатных пленок, включающих в себя

ингибитор, на поверхности породообразующих минералов. Состав для предотвращения образования отложений солей во внутрискважинном оборудовании содержит, мас. %: оксиэтилендифосфоновую кислоту 1-3; соляную кислоту 7-10; бифторид аммония 1-2; неионогенное поверхностно-активное вещество 0,1-0,2; воду остальное. 5 ил.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C09K 8/528 (2006.01)
C09K 8/74 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2015132328/03, 03.08.2015

(24) Effective date for property rights:
03.08.2015

Priority:

(22) Date of filing: 03.08.2015

(45) Date of publication: 10.10.2016 Bull. № 28

Mail address:

199106, Sankt-Peterburg, V.O., 21 liniya, 2, FGBOU
VO "Sankt-Peterburgskij gornyj universitet", otdel
IS i TT

(72) Inventor(s):

**SHangaraeva Liliya Albertovna (RU),
Maksyutin Aleksandr Valerevich (RU),
Sultanova Dina Anasovna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**federalnoe gosudarstvennoe byudzhethnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniya "Sankt-Peterburgskij gornyj
universitet" (RU)**

(54) **COMPOSITION FOR PREVENTING FORMATION OF SALT DEPOSITS DURING OIL AND GAS EXTRACTION**

(57) Abstract:

FIELD: oil industry.

SUBSTANCE: invention relates to oil and gas industry. Composition for preventing formation of salt deposits in downhole equipment contains, wt%: oxyethylidene diphosphonic acid 1-3; hydrochloric acid 7-10; ammonium bifluoride 1-2; nonionic surfactant 0.1-0.2; water -balance.

EFFECT: technical result is higher efficiency of preventing precipitation of salts in a long period of time of well operation due to reduced surface tension at oil-inhibiting solution boundary and formation of strong silicate films, including inhibitor, on surface of rock-forming minerals.

1 cl, 5 dwg

RU 2 599 150 C 1

RU 2 599 150 C 1

Изобретение относится к нефтяной и газовой промышленности и может быть использовано для предотвращения образования отложений солей при добыче нефти и газа из скважин.

Известен состав для предотвращения карбонатных, сульфатных, железноокисных отложений (патент RU №2146232, опубл. 10.03.2000 г.), а также разрушения отложений карбонатных солей на тепломассопередающих поверхностях. Состав содержит, мас. %: оксиэтилендифосфоновую кислоту (ОЭДФ) 15-40, соединение цинка 0,1-7,0, лигносульфонат натрия 10-30 и воду. Помимо эффективного предотвращения образования солевых отложений и ингибирования коррозии состав препятствует ионному обмену железа с кислотной частью реагента.

Недостатком состава является высокая температура замерзания, а следовательно, сложность его использования в регионах холодного климата, а также недостаточно высокая термостойкость.

Известен состав для предотвращения выпадения солей (патент RU №2122981, опубл. 10.12.1998 г.), содержащий, мас. %: оксиэтилендифосфоновую кислоту 8-16, алканоламин 6-8, этиленгликоль 20-42, вода остальное.

Недостатком состава является то, что при добыче нефти из коллекторов с низкой проницаемостью или при высоком горном давлении для его дозирования приходится использовать глубинный дозатор. При использовании глубинного дозатора с ограниченным объемом и большим дебитом добывающей скважины, т.е. при большом расходе ингибирующего состава, заполнение контейнера приходится производить 1-3 раза в квартал. Это связано с подъемом и спуском глубинного оборудования, что достаточно дорого и экономически нецелесообразно.

Известен состав для предотвращения выпадения солей (патент RU №2230766, опубл. 20.06.2004 г.), содержащий, вес. %: 0,1-0,125 полиаминометилфосфоновую кислоту, 0,375-0,9 натриевой соли полиакриловой кислоты, остальное - вода. В данном изобретении полиаминометилфосфоновой кислотой является ингибитор ПАФ 13А.

Недостатком состава является то, что эффективность данной смеси не превышает 70%.

Наиболее близким решением, взятым за прототип, является состав (патент RU №2070910, опубл. 27.12.1996 г.), который содержит нитрилотриметиленфосфоновую кислоту (НТФ), кремнефтористоводородную (КФВК) и соляную кислоты. Получаемая при взаимодействии КФВК с соляной кислотой плавиковая кислота взаимодействует с силикатными и алюмосиликатными минералами, увеличивая шероховатость породы при химическом взаимодействии и тем самым увеличивая поверхность контакта ингибитора с породой.

Однако недостатком состава является то, что используется опасная в обращении кремнефтористоводородная кислота.

Техническим результатом изобретения является предотвращение выпадения солей в течение длительного времени эксплуатации скважины за счет снижения межфазного натяжения на границе «нефть - ингибирующий раствор» и образования прочных силикатных пленок, включающих в себя ингибитор, на поверхности породообразующих минералов.

Технический результат достигается тем, что состав для предотвращения образования отложений солей во внутрискважинном оборудовании, содержащий соляную кислоту, дополнительно содержит оксиэтилендифосфоновую кислоту, бифторид аммония, неионогенное поверхностно-активное вещество ПАВ, при следующих соотношениях компонентов, мас. %:

| | |
|--------------------------------|-----------|
| Оксиэтилендифосфоновая кислота | 1-3 |
| Соляная кислота | 7-10 |
| Бифторид аммония | 1-2 |
| Неионогенное ПАВ | 0,1-0,2 |
| Вода | Остальное |

5 Состав для предотвращения образования отложений солей при добыче нефти и газа поясняется следующими фигурами:

фиг. 1 - Результаты определения межфазного натяжения на границе «нефть - кислотный раствор» растворов бифторида аммония и соляной кислоты.

10 Фиг. 2 - Межфазное натяжение на границе «нефть - кислотный раствор» с различным содержанием ОЭДФ.

Фиг. 3 - Оценка эффективности ингибиторов солеотложения.

Фиг. 4 - Изменение концентрации раствора ингибитора в процессе адсорбции на пласте.

15 Фиг. 5 - Изменение концентрации раствора ингибитора в процессе десорбции.

Для улучшения сорбционных свойств ингибиторов солеотложения на горной породе рекомендована их закачка в смеси со слабыми растворами кислот, которые обнажают гидрофобизированную нефтяной пленкой поверхность с увеличением ее площади для контакта с ингибитором. Так, обработку пласта НТФ проводят в смеси с соляной кислотой. Благодаря кислотному реагенту происходит отторжение пленочной нефти с поверхности породы за счет снижения межфазного натяжения в системе «порода - нефть - ингибирующий раствор». Соляная кислота взаимодействует с карбонатными минералами, и таким образом увеличивается площадь адсорбции ингибитора на породе.

Эффективность заявляемого состава оценивалась в лабораторных условиях.

25 Разработка и испытания композиции в лабораторных условиях осуществлялась в несколько этапов. Вначале определялось межфазное натяжение на границе «нефть - кислотные растворы» и подбиралось оптимальное содержание в растворе соляной кислоты и бифторида аммония. На втором этапе определялась концентрация ОЭДФ, обеспечивающая необходимое снижение межфазного натяжения на границе «нефть - кислотный раствор».

30 В лабораторных условиях был исследован интервал концентраций бифторида аммония 0-5% в кислотных растворах, а содержание соляной кислоты изменялось в пределах 3-15%, т.е. в пределах значений, которые рекомендуются для обработки терригенных и карбонатных коллекторов.

35 Результаты лабораторных определений межфазного натяжения растворов на границе «нефть - кислотный раствор» показаны в таблице на фиг. 1.

40 Повышение концентрации реагентов снижает величину межфазного натяжения, причем большее влияние на это оказывает соляная кислота. Наиболее оптимальными концентрациями являются 0,5-2% бифторида аммония и 7-10% соляной кислоты. При этих сочетаниях межфазное натяжение композиции на границе «нефть - кислотный раствор» составляет 6,89-3,98 мН/м.

45 Добавление к растворам ОЭДФ позволяет дополнительно снизить межфазное натяжение. Для закачки в ПЗС рекомендуется применять 1-5% раствор ОЭДФ. Для того чтобы выявить степень снижения межфазного натяжения раствора при добавлении ОЭДФ, были взяты следующие концентрации компонентов: бифторид аммония с содержанием 0,5-2%, соляная кислота с содержанием 7-10% и ОЭДФ в интервале 0,5-5%. В таблице на фиг. 2 приведены результаты определения межфазного натяжения раствора на границе «нефть - кислотный раствор» с различным содержанием ОЭДФ.

Из фиг. 2 видно, что даже незначительные концентрации ОЭДФ приводят к

существенному снижению межфазного натяжения. Этот эффект заметен до содержания в растворе ОЭДФ в количестве 3%. Таким образом, оптимальной концентрацией принято содержание ОЭДФ 1-3%. Дальнейшее снижение межфазного натяжения было достигнуто добавлением к ингибирующему раствору неионогенного ПАВ (НПАВ).

5 Согласно полученным результатам, в качестве реагентов для закачки в пласт изучались следующие композиции №1 и №2 соответственно:

1) 3% ОЭДФ+1% NH₄F+7% HCl+0,1% НПАВ+вода - остальное;

2) 1% ОЭДФ+2% NH₄F+10% HCl+0,1% НПАВ+вода - остальное.

10 Оценка эффективности действия композиций по способности предотвращения осадкообразования проводилась по стандарту NACE TM 0374-2007 в растворе жидкости усредненной модели пластовой воды.

Испытания были проведены при температуре 25°C, время экспозиции составило 24 часа. Используемая в опытах модель воды имела следующий ионный состав: Ва²⁺=410 мг/л, SO₄²⁻=470 мг/л, Na⁺=11910 мг/л, Cl⁻=18200 мг/л. Результаты экспериментов 15 представлены в таблице на фиг. 3.

Для определения адсорбционно-десорбционной характеристики ингибирующих составов проведены фильтрационные исследования. Фильтрационные эксперименты по моделированию нефтяной скважины были проведены на естественных кернах.

20 Учитывая то обстоятельство, что исходные концентрации фосфорорганических реагентов в ингибирующих композициях различны, то сравнивать можно только динамику относительных концентраций растворов. При этом относительная концентрация определяется отношением их текущей концентрации к исходной.

На фиг. 3 приведены результаты определения относительных концентраций 25 фосфорорганических реагентов в ингибирующих композициях в процессе адсорбции.

Лабораторные исследования показали, что предельная адсорбция достигается при прокачке девяти поровых объемов для композиций под №1 и №2.

30 Сопоставляя относительные концентрации реагентов при адсорбции, можно сделать вывод, что адсорбция протекает быстрее при применении ингибирующих составов под №1 и №2. Более равномерная адсорбция наблюдается у состава под №2.

После того, как керн оставили на 24 часа для установления адсорбционного равновесия, через него прокачали пластовую воду для вытеснения ингибирующей композиции. На фиг. 4 показаны результаты определения относительных концентраций 35 композиций при десорбции.

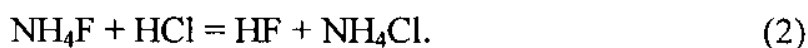
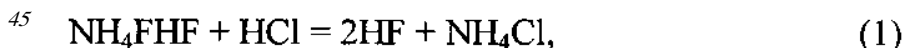
Предельная концентрация ОЭДФ для предотвращения отложения солей составляет 5-10 мг/л, ей соответствует относительная концентрация 0,0001 д.ед.

Согласно фиг. 5 при использовании композиции под №1 эффективная защита от выпадения солей при аналогичных условиях сохраняется при прокачке 46 поровых объемов воды, а композиции под №2 - при прокачке 42 поровых объемов воды.

40 Эффективность разработанной композиции объясняется механизмом воздействия на породу кислотными добавками, входящими в ее состав.

Бифторид аммония, растворяясь в соляной кислоте, частично ее нейтрализует и в результате этой реакции образуется плавиковая кислота и хлористый аммоний.

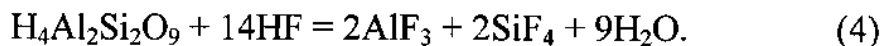
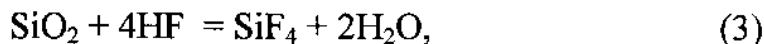
Реакция происходит по следующей схеме:



Фтористый водород способен реагировать с силикатными и алюмосиликатными

минералами, при этом происходит интенсивное разъедание поверхности контакта. Наиболее активно плавиковая кислота взаимодействует с алюмосиликатами, присутствующими в каолиновых глинах, аргиллитах и других горных пород.

Образующаяся в результате взаимодействия соляной кислоты с бифторидом аммония плавиковая кислота реагирует с кварцем и каолином, входящими в состав терригенных коллекторов по следующей схеме:



В дальнейшем происходит взаимодействие образовавшегося фтористого кремния SiF_4 с водой:



Образовавшаяся в результате реакции КФК - H_2SiF_6 остается в растворе, а гидрат окиси кремния $\text{Si}(\text{OH})_4$ может из золя превратиться в студнеобразный гель по мере снижения кислотности раствора. Получившийся гель в свою очередь может очень легко запечатать поры пласта, тем самым снизив проницаемость породы. Для предупреждения этого при обработке терригенных коллекторов употребляется смесь фтористой и соляной кислот. Соляная кислота необходима для поддержания повышенной кислотности среды и удержания кремниевой кислоты в растворе, предотвращая образование геля из гидрата окиси кремния. Кроме того, если в составе пород пласта содержатся карбонаты кальция и магния, то в процессе их реакции с фтористой кислотой образуются труднорастворимые фториды кальция и магния. Этому препятствует соляная кислота. Также соляная кислота способна изменить смачиваемость породы, очистив ее поверхность от пленки нефти. Благодаря этому достигается равномерная и более полная адсорбция ингибитора солеотложения.

За счет разъедания плавиковой кислотой поверхности силикатных пород обеспечивается увеличение их площади и соответственно степени адсорбции на этой поверхности химической композиции. Ингибирующий раствор будет проникать в состав силикатных зелей, которые покрывают поверхность контакта ингибитора с силикатными минералами. За счет этого десорбироваться из пласта он будет медленнее, так как силикатные пленки золя в составе с ингибитором значительно устойчивее к вымыванию. Что и ведет к тому, что период десорбции повышается, а из этого можно сделать вывод, что увеличивается и эффективность применения ингибитора солеотложения.

Таким образом, заявляемый многокомпонентный состав для получения наибольшего ингибирующего действия по отношению к неорганическим солям является весьма перспективным. Образующаяся в результате взаимодействия бифторида аммония с соляной кислотой плавиковая кислота реагирует с силикатами породы - коллектора и позволяет увеличить контакт ингибитора с ее поверхностью, а в сочетании с ПАВ значительно снизить межфазное натяжение на границе «нефть - ингибирующий раствор». Таким образом, увеличивается адсорбционно-десорбционная способность композиции. Поскольку продуктами реакции являются силикатные золи, то такое взаимодействие ведет к увеличению шероховатости пород, образованию прочных силикатных пленок и, следовательно, увеличению площади поверхности адсорбента, за счет чего увеличивается и величина адсорбции комплексонов. Кроме того, гелеобразная консистенция, образующаяся при реакции, способствует равномерной и медленной десорбции ингибитора. Неионогенное ПАВ позволяет дополнительно к действию

кислотных добавок снизить межфазное натяжение в системе «порода - нефть - ингибирующий раствор». Кроме того, присутствие ПАВ в склонных к солеотложению водах оказывает положительный эффект для торможения процесса агрегирования нерастворимых кристаллов из пересыщенных растворов.

5 Объектами для проведения обработок являются эксплуатационные скважины, осложненные формированием отложений солей в подземном оборудовании и продуктивном пласте.

Формула изобретения

10 Состав для предотвращения образования отложения солей во внутрискважинном оборудовании, содержащий соляную кислоту, отличающийся тем, что он дополнительно содержит оксиэтилидендифосфоновую кислоту, бифторид аммония, неионогенное поверхностно-активное вещество ПАВ при следующих соотношениях компонентов, мас. %:

| | | |
|----|----------------------------------|-----------|
| 15 | Оксиэтилидендифосфоновая кислота | 1-3 |
| | Соляная кислота | 7-10 |
| | Бифторид аммония | 1-2 |
| | Неионогенное ПАВ | 0,1-0,2 |
| | Вода | остальное |

20

25

30

35

40

45

**СОСТАВ ДЛЯ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ОТЛОЖЕНИЙ
СОЛЕЙ ПРИ ДОБЫЧЕ НЕФТИ И ГАЗА**

| Концентрация соляной кислоты, % масс. | Межфазное натяжение (мН/м) при различной концентрации бифторида аммония, % масс. | | | | | | |
|--|---|-------|-------|------|------|------|------|
| | 0 | 0,5 | 1,0 | 2,0 | 3,0 | 4,0 | 5,0 |
| 3 | 19,79 | 17,19 | 11,91 | 8,83 | 7,47 | 6,92 | 6,81 |
| 5 | 14,23 | 8,27 | 7,61 | 7,01 | 6,07 | 5,98 | 5,83 |
| 7 | 8,37 | 6,89 | 5,91 | 5,39 | 5,13 | 4,99 | 4,85 |
| 10 | 5,11 | 4,98 | 4,24 | 3,98 | 3,81 | 3,68 | 3,56 |
| 12 | 4,65 | 4,05 | 3,81 | 3,64 | 3,57 | 3,52 | 3,49 |
| 15 | 4,18 | 3,88 | 3,67 | 3,48 | 3,54 | 3,48 | 3,45 |

Фиг. 1

**СОСТАВ ДЛЯ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ОТЛОЖЕНИЙ
СОЛЕЙ ПРИ ДОБЫЧЕ НЕФТИ И ГАЗА**

| Состав раствора, % масс. | Поверхностное натяжение (мН/м) с различной концентрацией ОЭДФ, % масс. | | | | | |
|---------------------------------|---|------|------|------|------|------|
| | 0 | 0,5 | 1,0 | 2,0 | 3,0 | 5,0 |
| NH ₄ F- 0,5 и HCl -5 | 8,27 | 5,83 | 4,57 | 3,15 | 2,33 | 2,08 |
| NH ₄ F -1 и HCl -7 | 5,91 | 3,31 | 3,08 | 2,52 | 1,89 | 1,22 |
| NH ₄ F - 2 и HCl -10 | 3,98 | 2,88 | 2,06 | 1,91 | 1,58 | 1,16 |

Фиг. 2

**СОСТАВ ДЛЯ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ОТЛОЖЕНИЙ
СОЛЕЙ ПРИ ДОБЫЧЕ НЕФТИ И ГАЗА**

| Номер раствора | Состав ингибирующего водного раствора | Защитный эффект, % |
|----------------|---|--------------------|
| 1 | 3 % ОЭДФ + 1 % NH ₄ F + 7% HCl + 0,1 % НПРАВ + вода - остальное, 20 мг/л | 95 |
| 2 | 1 % ОЭДФ + 2 % NH ₄ F + 10 % HCl + 0,1 % НПРАВ + вода - остальное, 20 мг/л | 93 |

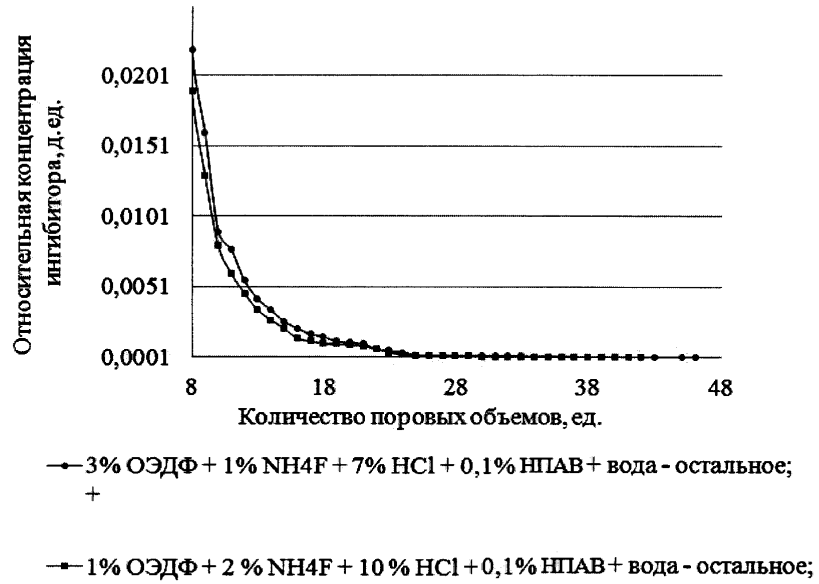
Фиг.3

**СОСТАВ ДЛЯ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ОТЛОЖЕНИЙ
СОЛЕЙ ПРИ ДОБЫЧЕ НЕФТИ И ГАЗА**



Фиг. 4

**СОСТАВ ДЛЯ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ОТЛОЖЕНИЙ
СОЛЕЙ ПРИ ДОБЫЧЕ НЕФТИ И ГАЗА**



Фиг. 5