

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2685605

КИСЛОТНЫЙ СОСТАВ ДЛЯ ОБРАБОТКИ ПРИЗАБОЙНОЙ ЗОНЫ ПЛАСТА НЕОДНОРОДНЫХ КАРБОНАТНЫХ КОЛЛЕКТОРОВ

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

Авторы: *Джафарнур Хамед (RU), Петраков Дмитрий Геннадьевич (RU), Хормали Азизоллах (RU)*

Заявка № 2018115160

Приоритет изобретения 23 апреля 2018 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 22 апреля 2019 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 23 апреля 2038 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев





ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
C09K 8/74 (2018.08)

(21) (22) Заявка: 2018115160, 23.04.2018

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
23.04.2018

Дата регистрации:
22.04.2019

Приоритет(ы):
(22) Дата подачи заявки: 23.04.2018

(45) Опубликовано: 22.04.2019 Бюл. № 12

Адрес для переписки:
199106, Санкт-Петербург, В.О., 21 линия, 2,
федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования "Санкт-Петербургский горный
университет", отдел интеллектуальной
собственности и трансфера технологий (отдел
ИС и ТТ)

(72) Автор(ы):
Джафарпур Хамед (RU),
Петраков Дмитрий Геннадьевич (RU),
Хормали Азизоллах (RU)

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

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2616949 C1, 18.04.2017. RU
2620685 C1, 29.05.2017. RU 2545582 C1,
10.04.2015. SU 1684487 A1, 15.10.1991. RU
2543224 C2, 27.02.2015. KZ 23793 B, 15.03.2011.
EA 007853 B1, 27.02.2007. US 5979557 A,
09.11.1999. ЛОГИНОВ Б. Г. и др.
Руководство по кислотным обработкам
скважин, Москва, "Недра", 1966, с. 41-54, 65-
86, 97.

(54) КИСЛОТНЫЙ СОСТАВ ДЛЯ ОБРАБОТКИ ПРИЗАБОЙНОЙ ЗОНЫ ПЛАСТА НЕОДНОРОДНЫХ
КАРБОНАТНЫХ КОЛЛЕКТОРОВ

(57) Реферат:
Изобретение относится к нефтедобывающей
промышленности. Технический результат –
одинаковая эффективность воздействия на все
вскрытые продуктивные горизонты со значимым
отличием фильтрационно-емкостных свойств.
Кислотный состав для обработки призабойной

зоны пласта неоднородных карбонатных
коллекторов содержит, мас. %: соляную кислоту
15-25; эмульгатор NF-15 0,4-1; нефть Iran light 10-
20; ингибитор коррозии «ИКУ-118» 0,04-0,1; воду
остальное. 3 табл.

RU 2 685 605 C 1

RU 2 685 605 C 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(19) **RU** (11)**2 685 605⁽¹³⁾ C1**(51) Int. Cl.
C09K 8/74 (2006.01)(52) CPC
C09K 8/74 (2018.08)(21) (22) Application: **2018115160, 23.04.2018**(24) Effective date for property rights:
23.04.2018Registration date:
22.04.2019

Priority:

(22) Date of filing: **23.04.2018**(45) Date of publication: **22.04.2019** Bull. № 12

Mail address:

199106, Sankt-Peterburg, V.O., 21 liniya, 2,
federalnoe gosudarstvennoe byudzhethnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniya "Sankt-Peterburgskij gornyj
universitet", otdel intellektualnoj sobstvennosti i
transfera tekhnologij (otdel IS i TT)

(72) Inventor(s):

**Dzhafarpur Khamed (RU),
Petrakov Dmitrij Gennadevich (RU),
Khormali Azizollakh (RU)**

(73) Proprietor(s):

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

(54) **ACID COMPOSITION FOR TREATMENT OF BOTTOMHOLE FORMATION ZONE OF HETEROGENEOUS CARBONATE RESERVOIRS**

(57) Abstract:

FIELD: oil industry.

SUBSTANCE: acid composition for treatment of bottomhole formation zone of heterogeneous carbonate reservoirs contains, wt. %: hydrochloric acid 15–25; emulsifier NF-15 0.4–1; Iran light oil 10–20; corrosion inhibitor ICU-118 0.04–0.1; water - balance.

EFFECT: technical result is equal efficiency of action on all opened productive horizons with significant difference in filtration-capacitance properties.

1 cl, 3 tbl

RU 2 6 8 5 6 0 5 C 1

RU 2 6 8 5 6 0 5 C 1

Изобретение относится к нефтедобывающей промышленности, в частности к составам для кислотной обработки призабойной зоны пласта неоднородных карбонатных коллекторов.

Известен кислотный состав для обработки низкопроницаемых терригенных коллекторов с высокой карбонатностью и способ кислотной обработки призабойной зоны пласта с его применением (патент RU №2407769, опубл. 27.12.2010) для кислотной обработки призабойной зоны терригенных и карбонатных коллекторов, содержащий раствор соляной кислоты 24%-ной концентрации или хлорид аммония (1-5%), раствор плавиковой кислоты 50%-ной концентрации или фторид аммония или бифторид аммония (1-5%), алкилбензолсульфо кислоту (10-30%) и гликоль (10-40%).

Недостатками данного состава являются его низкая эффективность при обработке карбонатных коллекторов при температурах в диапазоне от 50°C до 70°C.

Известен поверхностно-активный кислотный состав для обработки карбонатных коллекторов (патент RU №2494136, опубл. 07.03.2012) для кислотной обработки призабойной зоны пласта карбонатных коллекторов с целью повышения интенсификации добычи нефти, содержащий соляную кислоту (6-24%), спиртосодержащее соединение (5-30%), указанное ТМС «ЖениЛен» (0,5-2%), указанное катионное ПАВ (0,2-1%), стабилизатор железа (0,5-3%) и воду (остальное).

Недостатком данного состава является постоперационное ухудшение фильтрационно-емкостных свойств карбонатных коллекторов при пластовых условиях.

Известен состав для кислотной обработки призабойной зоны пласта и способ кислотной обработки призабойной зоны пласта (патент RU №2545582, опубл. 10.04.2015) для кислотной обработки призабойной зоны пласта с целью повышения приемистости нагнетательных скважин и интенсификации притока флюида из продуктивного пласта с карбонатными коллекторами, содержащий соляную кислоту (10-20%), АПАВ, НПАВ, КПАВ или их смесь (0,4-3%), Афон 300М (0,01-15%), растворитель (5-25%) и воду (остальное).

Недостатком данного состава является короткий период реакции кислоты с породой из-за быстрой ее нейтрализации.

Известен кислотный состав для обработки низкопроницаемых высокотемпературных пластов с повышенным содержанием глин и карбонатов (патент RU №2616949, опубл. 18.04.2017) принятый за прототип, для кислотной обработки призабойной зоны пласта с высокой карбонатностью (при карбонатности 5% и более), осложненного высокими пластовыми температурами до 105°C, низкими значениями проницаемости, а также повышенным содержанием глин, принятый за прототип, содержащий соляную кислоту (4-6%), органическую кислоту (5-8%), ингибитор коррозии (0,1-0,5%), поверхностно-активное вещество (0,1-0,5%), стабилизатор железа (0,9,75-2%) и воду (остальное).

Недостатком данного состава является повреждение пласта из-за выпадения неорганических и органических отложений, высокая скорость растворения и низкое количество растворенного карбоната при низких температурах (50-70°C).

Техническим результатом является получение состава для кислотной обработки призабойной зоне пласта, который оптимизируется экспериментальным путем процесса отклонения кислоты в целевой интервал скважины, вскрывающей несколько пропластков со значимым отличием фильтрационно-емкостных свойств, таким образом, чтобы кислотная обработка одинаково эффективно воздействовала на все вскрытые продуктивные горизонты.

Технический результат достигается тем, что состав дополнительно содержит эмульгатор Иранский NF-15 и нефть, легкую Иранскую при следующем соотношении

КОМПОНЕНТОВ, мас. %:

	соляная кислота	15-25
	эмульгатор NF-15	0,4-1
	нефть Iran light	10-20
5	ингибитор коррозии «ИКУ-118»	0,04-0,1
	вода	остальное

Кислотный состав для обработки призабойной зоны пласта неоднородных карбонатных коллекторов включает в себя следующие реагенты и товарные продукты, их содержащие:

- соляная кислота 15-25%, выпускается по ГОСТ 857-95
- ингибитор коррозии «ИКУ-118» 0,1-0,5%, представляет собой гликолевый раствор;
- нефть, Iran light 10-20%;
- эмульгатор NF-15 0,4-1% (произв. Polavax или Sabowax);
- пресная вода - остальное.

Эмульгированная кислота с повышенной вязкостью повышает охват обрабатываемых зон и увеличивает достижимую глубину образующихся червоточин из-за пониженной скорости реакции с породой.

Эффективность предлагаемого состава доказана лабораторными испытаниями. Для исследований использовались:

- кислота синтетическая техническая, содержащая 36% масс. HCL, выпускается по ГОСТ 857-95;

- ингибитор коррозии «ИКУ-118», представляет собой гликолевый раствор;
- нефть Iran light <https://atdmco.com/lub/crude-oil.html>;
- эмульгатор NF-15 является гидрофобизатором самоэмульгирующая система

растительного происхождения, получаемая из пальмового масла <https://shampunka.ru/emulsionnyu-vosk-polavax-nf-polavaks--emulgator-naturalnyu-rastitelnyu/>

- вода.

Пример 1 (прототип, состав №1 в таблице 1). В стакане объемом 250 мл в 87,4 мл воды растворяют 4,0 г соляной кислоты, 6,0 г муравьиной кислоты, 1,5 г стабилизатора железа «HI-IRON», 1,0 г поверхностно-активного вещества Нефтенол-ВВД, 0,1 г ингибитора коррозии «ИКУ-118».

Таблица 1 - содержание компонентов в кислотных составах.

№ п/п	Компоненты, в пересчете на основное вещество	Содержание в кислотном составе, % масс.			
		3	4	5	6
1	2	3	4	5	6
2	Номер составов	1 прототип	2	3	4
3	Соляная кислота	4	15	23	20
4	Нефть	-	11	15	17
5	Муравьиная кислота	6	-	-	-
6	Эмульгатор «Ринго-ЭМ»	-	0,6	1	0,8
10	Ингибитор коррозии «ИКУ-118»	0,1	0,07	0,09	0,04
14	Стабилизатор железа «HI-Iron»	1,5	-	-	-
15	Нефтенол-ВВД	1	-	-	-
17	Вода	87,4	73,33	60,91	62,16

После перемешивания получается состав со следующим содержанием ингредиентов,

масс. %: соляная кислота - 4,0; муравьиная кислота - 6,0; ингибитор коррозии «ИКУ-118» - 0,1; поверхностно-активное вещество «Нефтенол-ВВД» - 1,0; стабилизатор железа «HI-IRON» - 1,5; вода - 87,4.

Пример 2. В стакане объемом 250 мл в 73,33 мл воды растворяют 15,0 г соляной кислоты, 11,0 г нефть, 0,6 г эмульгатор NF-15, 0,07 г ингибитора коррозии «ИКУ-118».

После перемешивания получается состав со следующим содержанием ингредиентов, масс. %: соляная кислота - 15,0; нефть - 11,0; ингибитор коррозии «ИКУ-118» - 0,07; эмульгатор NF-15 - 0,6; вода - 73,33.

Пример 3. В стакане объемом 250 мл в 60,91 мл воды растворяют 23,0 г соляной кислоты, 15,0 г нефть, 1,0 г эмульгатор NF-15, 0,09 г ингибитора коррозии «ИКУ-118».

После перемешивания получается состав со следующим содержанием ингредиентов, масс. %: соляная кислота - 23,0; нефть - 15,0; ингибитор коррозии «ИКУ-118» - 0,09; эмульгатор NF-15 - 1,0; вода - 60,91.

Пример 4. В стакане объемом 250 мл в 62,16 мл воды растворяют 20,0 г соляной кислоты, 17,0 г нефть, 0,8 г эмульгатор NF-15, 0,04 г ингибитора коррозии «ИКУ-118».

После перемешивания получается состав со следующим содержанием ингредиентов, масс. %: соляная кислота - 20,0; нефть - 17,0; ингибитор коррозии «ИКУ-118» - 0,04; эмульгатор NF-15 - 0,8; вода - 62,16.

Содержание компонентов в кислотных составах представлено в таблице 1.

При проведении испытания по определению скорости растворения карбонатов используются мраморные диски, площадь поверхности этих дисков вычисляется по формуле 1.

$$S = 2 \cdot \pi \cdot r(h + r)$$

(1)

где, S - площадь поверхности мраморного диска, м²;

r - радиус диска, м²;

h - высота диска, м².

После замеров основных геометрических параметров дисков, их промывают водой и высушивают в термошкафу до постоянной массы, последним этапом подготовки дисков, является их охлаждение в эксикаторе в течении 2 часов.

Одновременно подготавливаются фильтры, которые так же проходят процедуру сушки в термошкафу до постоянной массы, а затем охлаждаются в эксикаторе в течении 2 часов.

После подготовки диски взвешиваются на лабораторных весах с точностью до 0,0001 г. Затем берется 6 емкостей и в них заливается кислотный состав в объеме в 2,5 раза больше площади поверхности дисков, которые используются в процессе исследования. Баночки с кислотным составом помещаются в термошкафу с установленной температурой на 30 минут, для прогрева кислотного состава до температуры эксперимента. Далее в каждую из баночек помещается мраморный диск, и проба состава с диском выдерживается при заданной температуре 5, 15, 30, 60, 120 и 180 минут соответственно.

Диск, который выдерживался в растворе кислотного состава, вынимается из баночки и промывается 0,5 N раствором натрия гидроокиси и водой, сушится в термошкафу до постоянной массы, потом охлаждается в эксикаторе в течении 2 часов. Диск взвешивают, определяя потерю массы диска по формуле 2.

$$\Delta m = m_1 + m_2$$

(2) где, Δm - потеря

массы диска, г;

m_1 - масса диска до эксперимента, г;

m_2 - масса диска после эксперимента, г;

5 Затем рассчитывается количество растворенного карбоната и скорость растворения карбоната в кислотном составе по формулам 3 и 4. После чего строятся зависимости скорости растворения и количества растворенного карбоната от времени.

$$P = \frac{(m_1 - m_2)}{m_1} \cdot 100\% \quad (3)$$

10 где, P - количество растворенного карбоната, %;

m_1 - масса диска до эксперимента, г;

m_2 - масса диска после эксперимента, г;

$$V = \frac{(m_1 - m_2)}{(S \cdot t)} \quad (4)$$

15

где, t - время эксперимента, ч.;

V - скорость растворения, г/(м²·ч)

В этой работе для исследований использовались ингибитор коррозии, реализуемые на рынке под торговой маркой «ИКУ-118». Исследования проводились с использованием 20 общепринятого гравиметрического метода, а именно определялась потеря массы пластинок стали после удаления продуктов коррозии.

Стальные пластинки зачищают мелкозернистой шлифовальной бумагой, измеряют геометрические размеры и определяют их площадь, протирают спиртом для удаления 25 грязи и жирных пятен, обертывают фильтровальной бумагой и высушивают в шкафу при 30-40°C в течение 15 минут. Затем пластины взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,0001 г и опускают в исследуемые кислотные составы на специальных некорродирующих подвесах. Для каждого кислотного состава проводится два параллельных эксперимента. Объем требуемого для эксперимента кислотного состава берется равным 100 мл. После того, как стальные пластины опущены в исследуемый 30 кислотный состав, их оставляют в нем на срок в 8 часов при пластовой температуре (60°C). По истечении заданного времени пластины вынимают, промывают водой, протирают спиртом, фильтровальной бумагой, высушивают в сушильном шкафу в течение 15 минут, затем взвешивают так же с точностью до 0,0001 г.

Скорость коррозии определяется по формуле:

35

$$V_{кор} = \frac{(g_1 - g_2)}{(A \cdot t)}$$

(5)

где: g_1 - масса пластины до опыта, г;

40

g_2 - масса пластины после опыта, г;

A - площадь пластины, м²;

t - время, ч;

$V_{кор}$ - скорость коррозии, г/м²·час.

45

Также был проведен реологический тест, который состоит из четырех стадий. Испытание реологических свойств эмульсии в поверхностных условиях; Прокачка эмульсии через коллектор (трубку);

Прохождение эмульсии из коллектора в карбонатный пласт с последующим его

растворением (на этой стадии в эмульсию постепенно добавлялся карбонат кальция);

Откачка эмульсии из системы коллектор (трубка)-пласт.

На третьей и четвертой стадиях происходит взаимодействие кислоты с породой, что имитирует поведение эмульсии при кислотной обработке, в частности возможно
5 проследить изменение ее вязкости.

Оптимальный эмульгированный кислотный состав был разработан и проверен в два этапа:

- 1) Разработка компонентного и химического состава;
- 2) Проведение фильтрационных исследований на керне для проверки реальных
10 свойств разработанного кислотного состава.

Разработка компонентного и химического состава включала в себя:

- 1) Испытание более чем 20 эмульгаторов с использованием метода определения межфазного натяжения для получения эмульсии с требуемой вязкостью и стабильностью.
- 2) Проведение реологических исследований эмульсии при 4 различных условиях
15 среды для имитации потока от устья до забоя скважины.

Первый шаг в разработке эмульгированного кислотного состава - это подбор оптимально эмульгатора и его рабочей концентрации в составе эмульсии. Для нахождения оптимального эмульгатора, позволяющего создать эмульсию необходимого
20 уровня вязкости и стабильности в условиях проникновения в поровую среду и реагирования с породой-коллектором было протестировано более двадцати различных образцов. Для нахождения наиболее технически и экономически эффективной концентрации были проведены испытания на определение межфазного натяжения. Среди рассмотренных эмульгаторов наиболее эффективным оказался эмульгатор со
25 сложноэфирными соединениями, включающий в себя растворы олеиновой, линолевой, линоленовой и смоляной кислот.

Кислотная фаза эмульсии подготавливается путем смешения концентрированной соляной кислоты с водой и ингибитором коррозии. Нефтяная фаза эмульсии подготавливается путем перемешивания нефти и эмульгатора при высоких оборотах. Затем кислотная фаза медленно добавляется к нефтяной и перемешивается на высоких
30 оборотах в течение 30 минут. Далее для оценки качества подготовленной эмульсии замеряется ее электропроводность (должна быть приблизительно равна нулю).

Как видно из таблицы 2, состав №3 имеет самое низкое значения межфазного натяжения. При этом значение межфазного натяжения составляет

2,1 мН/м. При применении составов 1, 2 и 4, данное значение составляет 5,9; 3,4 и
35 2.8 соответственно. Таким образом, состав №3 уменьшает межфазное натяжение.

40

45

Таблица 2 - результаты исследований кислотных составов.

№ состава	Межфазное натяжение на границе с нефтью, мН/м	Скорость коррозии при 60°C, г/м ² ·ч	Растворение карбонатной породы при 60 °С		
			Время контакта, мин	Количество растворенного карбоната, %	Скорость растворения, г/(м ² ·ч)
1	5,9	0,56	5	4,29	9245
			15	8,58	3011
			30	14,05	1683
			60	15,28	1027
			120	16,14	967
			180	16,53	853
2	3,4	0,63	5	4,86	5166
			15	10,67	2025
			30	15,49	1278
			60	16,24	922
			120	17,06	786
			180	17,41	685
3	2,1	0,56	5	7,14	1443
			15	17,01	357
			30	27,29	156
			60	39,11	99
			120	43,74	44
			180	44,07	28
4	2,8	0,71	5	5,11	3642
			15	12,63	978
			30	16,84	614
			60	17,32	478
			120	18,01	355
			180	18,32	299

Как показано в таблице 2, скорость коррозии при наличии составов 1, 2, 3 и 4 составляет 0,56; 0,63; 0,56 и 0,71 соответственно. Также из таблицы видно, что состав №3 имеет наивысшее количество растворенного карбоната и самый длинный период активности воздействия с горной породой (почти 3 часа состав №3 активно работал). Кроме того, среди всех рассмотренных составов, состав №3 обладает самой низкой скоростью растворения при температуре 60°C.

Для фильтрационных исследований использовался керн из карбонатных коллекторов месторождений Ирана.

Параметры керна:

Длина керна - 4,0 см

Диаметр керна - 3,00 см

Пористость керна начальная - 17,2%

Начальная проницаемость керна по нефти - 4,6 мкм²

Условия эксперимента:

Температура эксперимента - 60°C

Противодавление - 8,27 МПа,

Давление обжима - 17,24 МПа

Результаты фильтрационных экспериментов представлены в таблице 3.

Как следует из представленных данных, состав №3 имеет наибольшее значение

кратности увеличения проницаемости. При этом кратность увеличения проницаемости составляет почти 102 раза.

Таблица 3 - результаты фильтрационных экспериментов

№ состава	Проницаемость образца по нефти, мкм ²		Кратность увеличения проницаемости
	До воздействия	После воздействия	
1	4,6	114	25
2	4,6	230	50
3	4,6	470	102
4	4,6	316	69

(57) Формула изобретения

Кислотный состав для обработки призабойной зоны пласта неоднородных карбонатных коллекторов, содержащий соляную кислоту, ингибитор коррозии «ИКУ-118» и воду, отличающийся тем, что дополнительно содержит эмульгатор NF-15 и нефть Iran light при следующем соотношении компонентов, мас. %:

соляная кислота	15-25
эмульгатор NF-15	0,4-1
Нефть Iran light	10-20
ингибитор коррозии «ИКУ-118»	0,04-0,1
вода	остальное