

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **039972**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2022.04.04

(21) Номер заявки
201992799

(22) Дата подачи заявки
2018.05.30

(51) Int. Cl. *C09K 3/00* (2006.01)
A23C 21/00 (2006.01)
A23J 3/08 (2006.01)
A23L 29/212 (2016.01)
B01J 49/50 (2017.01)
C02F 1/66 (2006.01)
C02F 5/00 (2006.01)
C04B 41/53 (2006.01)
C05G 3/04 (2006.01)
C09K 8/00 (2006.01)
C09K 8/528 (2006.01)
C09K 8/72 (2006.01)
C23G 1/02 (2006.01)

**(54) НОВЫЕ МОДИФИЦИРОВАННЫЕ КИСЛОТНЫЕ КОМПОЗИЦИИ В
КАЧЕСТВЕ АЛЬТЕРНАТИВЫ ОБЫЧНЫМ КИСЛОТАМ В НЕФТЕГАЗОВОЙ
ПРОМЫШЛЕННОСТИ**

(31) 2,969,174

(32) 2017.06.02

(33) СА

(43) 2020.07.31

(86) РСТ/СА2018/000105

(87) WO 2018/218333 2018.12.06

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ФЛЮИД ЭНЕРДЖИ ГРУП ЛТД. (СА)

(72) Изобретатель:
Пёрди Клэй, Вайсенберг Маркус (СА)

(74) Представитель:
Фелицына С.Б. (RU)

(56) US-A1-20050130866
WO-A1-9421865
US-A1-20150114647
WO-A1-2018141051
WO-A1-2018098559
WO-A1-2015102802

(57) Водная модифицированная кислотная композиция для промышленного применения, содержащая алканоламин и сильную кислоту в молярном соотношении не менее 1:15, предпочтительно не менее 1:10; она также может дополнительно содержать йодид или йодат металла. Указанная композиция демонстрирует преимущества перед известными обычными кислотами и модифицированными кислотами.

B1**039972****039972****B1**

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к композициям для использования в различных приложениях в различных отраслях промышленности, включая нефтегазовую промышленность, более конкретно оно относится к применению алканоламинов для создания водной модифицированной кислотной композиции в качестве альтернативы обычным минеральным и органическим кислотам для использования в широком диапазоне температур и областей применения, но не ограничивается этим.

Предшествующий уровень техники

В нефтегазовой промышленности стимуляцию кислотой выполняют на скважине для запуска, увеличения или восстановления добычи. В некоторых случаях скважина изначально обладает низкой проницаемостью, и для начала добычи из пласта используют интенсификацию. В других случаях интенсификацию или восстановление используют для дальнейшего стимулирования проницаемости и притока из уже существующей скважины, которая стала непродуктивной из-за проблем с отложениями, повреждение ствола скважины или выработанности коллектора.

Кислотная обработка представляет собой тип обработки для интенсификации притока, которую проводят выше или ниже давления гидроразрыва пласта в попытке инициирования, восстановления или увеличения естественной проницаемости пласта. Кислотную обработку осуществляют путем закачки кислоты, преимущественно соляной кислоты, в скважину для растворения обычно известнякового, доломитового и кальцитового цемента между нерастворимыми в кислоте зернистыми осадками в пластовых породах или для обработки отложений на стенках оборудования.

Существует три основных типа кислотной обработки: матричная кислотная обработка, кислотный гидроразрыв и предварительная или иницирующая кислотная обработка (с закачкой до операции некислотного гидроразрыва плиты или цемента, чтобы способствовать разрушению пласта (снижению давления разрыва, увеличению скорости подачи), а также очистить от оставшегося цемента ствол скважины или перфорации). Матричную кислотную обработку проводят, когда кислоту закачивают в скважину и в поры пласта-коллектора ниже давления разрыва пласта. При этой форме интенсификации кислоты растворяют осадочные отложения и/или твердые частицы бурового раствора, которые препятствуют проницаемости породы, расширяют естественные поры пласта (червоточины) и стимулируют поток углеводородов в ствол скважины для извлечения. В то время как матричную кислотную обработку проводят при достаточно низком давлении, чтобы избежать дробления пластовой породы; кислотный гидроразрыв включает закачку кислоты в скважину под очень высоким давлением, с физическим разрушением пластовой породы и травлением кислотореактивной части пласта. Этот тип кислотной обработки образует каналы или трещины кислотного травления, через которые могут протекать углеводороды, в дополнение к образованию ряда червоточин. В некоторых случаях в жидкость вводят расклинивающий агент (проппант), который способствует расклиниванию трещин, дополнительно увеличивая поток углеводородов в ствол скважины.

Наиболее распространенным типом кислоты, используемой в скважинах для интенсификации добычи или проведения ремонтных работ, является соляная кислота (HCl), которая применяется для интенсификации карбонатных коллекторов.

Некоторые из основных проблем, с которыми сталкиваются в нефтегазовой промышленности при использовании соляной кислоты, включают следующее: чрезвычайно высокий уровень коррозии (которому противодействуют путем добавления ингибиторов коррозии "пленочного" типа, которые обычно сами по себе токсичны и вредны для человека, дикой природы, окружающей среды и оборудования). Реакции между минеральными кислотами и различными типами металлов могут сильно различаться, но более мягкие металлы, такие как алюминий и магний, очень чувствительны к серьезным воздействиям, вызывающим немедленное повреждение. Соляная кислота образует газообразный хлористый водород, который является токсичным (потенциально смертельным) и вызывает коррозию кожи, глаз и металлов. При уровнях выше 50 ppm (частей на миллион) он может представлять непосредственную угрозу для жизни и здоровья (НУЖЗ). На уровнях от 1300 до 2000 ppm смерть может наступить через 2-3 мин.

Специфические воздействия на окружающую среду (органическая стерильность, отравление дикой природы и т.д.) кислот в случае непреднамеренного или случайного выброса на поверхность или в скважину в водоносные слои или другие источники воды являются разрушительными и могут привести к значительному снижению pH таких источников и существенно увеличить токсичность, что может привести к массовой гибели водных видов и потенциальному отравлению людей или домашнего скота и диких животных, подвергающихся воздействию или употребляющих воду. Непреднамеренное высвобождение на поверхности может также привести к выделению газообразного хлористого водорода, что может поставить под угрозу здоровье людей и животных. Это обычное явление на хранилищах большого объема, когда резервуары расщепляются или протекают, или во время дорожно-транспортных происшествий с грузовиками, работающими с HCl. Как правило, если рядом находятся люди, необходимо эвакуировать большие площади после аварии и необходимо разработать комплексный, дорогостоящий для реализации план аварийной эвакуации до утверждения таких хранилищ. Из-за своей кислотной природы газообразный хлористый водород также вызывает коррозию, особенно в присутствии влаги.

Неспособность минеральных кислот с обычными антикоррозионными присадками и их смесями к

натуральной биodeградации приводит к высоким затратам на очистку и утилизацию для оператора в случае непреднамеренного выброса. Кроме того, токсичные пары, выделяемые минеральными и некоторыми органическими кислотами, вредны для людей/животных и обладают высокой коррозионной активностью и/или производят потенциально взрывоопасные, токсичные и/или едкие пары. Требования к транспортировке и хранению кислот являются рестриктивными и облагаются налогом. Кроме того, опасности, связанные с воздействием на персонал, занимающийся смешиванием таких опасных продуктов, ограничивают их использование/реализацию в зонах высокого риска, таких как в пределах города и в экологически чувствительных районах, таких как прибрежные районы.

Другая проблема связана с вероятностью возникновения инцидентов на местах из-за высоких уровней коррозии, даже при температуре окружающей среды, кислот, вызывающих потенциальные сбои в работе резервуаров хранения и/или сбои оборудования для развертывания, например, из-за гибких труб или высокого давления, обусловленные высокими скоростями коррозии (трещины, проколы и крупные поломки). Другие проблемы включают отказы скважинного оборудования из-за коррозии, из-за которой оператору приходится выполнять капитальный ремонт и заменять скважинные насосы, трубы, кабели, пакеры и т.д.; нестабильную концентрацию или уровень качества минеральных и органических кислот; потенциальные проблемы поставки, основанные на уровнях промышленного производства; высокие уровни коррозии на поверхности насосного оборудования, что приводит к дорогостоящему ремонту и обслуживанию для операторов и сервисных компаний; потребность в специализированном оборудовании, специально предназначенном для перекачки кислот, что значительно увеличивает капитальные затраты операторов и сервисных компаний; и невозможность получения готового продукта локально или в непосредственной близости от его конечного использования; трудности с транспортировкой и хранением на месте.

Как правило, кислоты производят в промышленных зонах стран, расположенных на некотором расстоянии от районов добычи нефти и газа, для контроля различных аспектов свойств кислот может потребоваться до 10 и более добавок, что усложняет логистику обработки и транспортировки. Наличие альтернативы, которая требует минимальных добавок, очень выгодно.

Чрезвычайно высокие скорости коррозии и реакции при повышении температуры заставляют обычные минеральные кислоты расходовать/реагировать или "нейтрализовать" до достижения желаемого эффекта, такого как глубокое проникновение в пласт нефти или газа, чтобы эффективно увеличить червоточину или протравленный "путь" для обеспечения свободного протекания нефтепродукта в ствол скважины. В качестве другого примера, соляная кислота может быть использована в некоторых случаях при попытке освободить прихваченную бурильную трубу. До достижения необходимой глубины для растворения пласта, который привел к прихвату трубы/трубопровода, многие кислоты расходуются или нейтрализуются в пласте ближе к поверхности из-за повышенных температур в забое скважины и значительно увеличенной скорости реакции, поэтому выгодно иметь альтернативу, которая обеспечивает более методичные расходы или реакцию, позволяя обрабатывать шлам раствором, который все еще активен, обеспечивая свободное проведение трубы/трубопровода.

При использовании для решения проблем образования отложений на наземном оборудовании, вызванных выпадением минеральных осадков в добываемой или закачиваемой воде, обычные кислоты, воздействующие на человека и механические устройства, а также дорогостоящее оборудование повышает риск и затраты для оператора в случае проблем, связанных с коррозией. При смешивании с основаниями или жидкостями с более высоким pH или даже водой сильные кислоты будут создавать большое количество тепловой энергии (экзотермическая реакция), вызывая потенциальные проблемы с безопасностью и повреждение оборудования; кислоты обычно необходимо смешивать с пресной водой (из-за непереносимости сильно соленой воды, вызывающей потенциальное осаждение минералов) до необходимой концентрации, что требует от компаний предварительного внеплощадочного смешивания, а не смешивания на месте с морской или добытой водой, что увеличивает расходы, связанные с транспортировкой.

Обычные минеральные кислоты, используемые в ситуации контроля pH, могут вызвать быструю деградацию некоторых полимеров/добавок, требующих увеличения нагрузок или добавления химикатов для противодействия этим негативным эффектам. Во многих прибрежных областях операций действуют очень строгие нормативные правила, касающиеся транспортировки/обработки и использования кислот, что повышает ответственность и затраты оператора. При использовании кислоты для травления труб или трубопроводов очень пристальное внимание следует уделять процессу из-за высоких уровней коррозии, поскольку при повышении температуры типичные добавки, используемые для контроля уровней коррозии в кислотных системах, начинают очень быстро разлагаться (из-за того, что ингибиторы "адсорбируются" на стали или режут ее в высокоскоростных применениях), вызывая очень сильную кислотную коррозию и приводя к повреждению скважинного оборудования/труб. Обычные кислоты могут причинить вред многим эластомерам и/или уплотнениям, имеющимся в нефтегазовой промышленности, таким как те, которые встречаются в противовыбросных превенторах (ПВП)/скважинных приборах/пакерах/скважинных насосах/уплотнениях и т.д. Необходимость иметь дело с отработанной кислотой во время процесса обратной промывки также является очень затратной, поскольку эти кислоты

обычно все еще имеют низкий pH и остаются токсичными и едкими. Выгодно иметь кислотную смесь, пригодную к экспортированию на производственные объекты через трубопроводы, которая после обработки или использования имеет pH намного выше, чем у отработанной HCl, что снижает затраты/сборы за утилизацию. Кроме того, минеральные кислоты обычно осаждают железо и/или минералы, растворенные во время работы, когда pH отработанной кислоты увеличивается, что приводит к нарушению работы установки и потере производства. Полезно иметь сильную кислоту, которая будет удерживать эти растворимые минералы и металлы в растворе даже при значительном повышении pH вблизи или выше нейтрального состояния, что значительно снижает необходимость утилизации отработанных кислот и позволяет их обрабатывать и манипулировать ими более экономичным образом. Кислоты используются при выполнении многих операций в нефтегазовой промышленности и считаются необходимыми для достижения желаемой добычи различных нефтяных скважин и сопутствующего оборудования, поддержания их соответствующих систем и помощи в выполнении определенных функций бурения, ремонта и завершения работ (т.е. освобождения прихваченной трубы, обработки фильтрационной корки, интенсификации и обработки накипи). Связанные с этим опасности, обусловленные использованием минеральных кислот, очень велики, и поэтому необходимо смягчить их с помощью средств контроля, независимо от того, созданы они химически или механически.

Устранение или даже просто уменьшение негативного воздействия сильных кислот при сохранении их полезности - это борьба и риск для отрасли. Поскольку общественный и государственный спрос на использование менее опасных продуктов возрастает, компании ищут альтернативы, которые выполняют требуемую функцию без всех или большинства недостатков, связанных с использованием обычных кислот.

Хотя некоторые модифицированные кислоты преодолели некоторые затруднения, возникающие при использовании сильных кислот, их реакционная способность становится проблемой для пользователя, которому в некоторых случаях потребуется быстродействующая кислота, такая как обычная минеральная кислота, такая как 15% HCl, обычно используемая в качестве кислоты для начальной обработки. Тщательный баланс между повышенной безопасностью (т.е. меньшим образованием паров или давлением пара, менее агрессивным по отношению к металлу и кожной ткани, транспортными проблемами) при сохранении быстрого времени реакции является сложной задачей для операторов.

Существует целый ряд методик гидравлического разрыва пласта, и в пределах конкретной области может применяться несколько различных подходов. Программы гидравлического разрыва пласта и состав жидкости гидроразрыва варьируют в зависимости от технических требований, специфичных для пласта, минералогии ствола скважины, пористости, проницаемости и местоположения. Тем не менее, методики гидроразрыва на водной основе обычно требуют следующих четырех этапов: этап начальной кислотной обработки; этап вытеснения; проппантный этап; и этап промывки. На этапе начальной обработки, который обычно называют этапом предварительной кислотной промывки, операторы, как правило, используют 10-15%-ную соляную кислоту, наиболее предпочтительной является 15%-ная соляная кислота из-за высокой реакционной способности кислоты, снижающей время, необходимое для запуска предпочтительной скорости подачи. Целью предварительной промывки кислотой является удаление обломочного материала, который присутствует в перфорациях ствола скважины, и облегчение начала следующей стадии обработки трещины при более низких давлениях, с обеспечением свободного пути для жидкостей гидроразрыва, чтобы получить доступ к пласту. На втором этапе, этапе вытеснения, жидкость закачивают в ствол скважины для разрушения или разрыва пласта и инициирования гидравлического разрыва пласта-мишени. На этом этапе проппант не используется. На третьем, проппантном этапе смесь воды и проппанта (чаще всего природного песка или высокопрочного синтетического проппанта) закачивают в ствол скважины. Проппант переносится гелеобразной или вязкой жидкостью (также называемой жидкостью для гидроразрыва пласта) в пласт и осаждается. Проппант остается в пласте, чтобы поддерживать трещины открытыми, в то время как давление снижается, а жидкость и избыточный проппант удаляются из пласта. Проппант, остающийся в пласте, позволяет пласту сохранять свою новую повышенную проницаемость. Наконец, стадия промывки включает закачку большого объема пресной воды, которую вводят в ствол скважины для вымывания остатка избыточного проппанта, который все еще может находиться внутри ствола скважины.

Некоторые операции в нефтяной промышленности подвергают флюиды воздействию очень высоких температур (некоторые до 190°C и выше); композиции, используемые в этих различных операциях, должны выдерживать высокие температуры, не теряя своей общей эффективности. Эти композиции также должны быть пригодны для применения в операциях в широком диапазоне температур, при этом не влияя, или, по меньшей мере, оказывая минимальное влияние, или не вызывая коррозию оборудования, с которым они контактируют, по сравнению с обычной минеральной кислотой, коррозионный эффект которой при сверхвысоких температурах очень сложно и дорого контролировать.

Многие страны, граничащие с водами, где обычно ведется бурение и добыча на шельфе, приняли ряд нормативных актов и эксплуатационных параметров, направленных на минимизацию воздействия на окружающую среду и человека. Эти правила/процедуры включают запрет и/или регулирование определенных химических веществ, которые могут быть вредными для морских организмов и/или окружающей

среды. Чтобы преодолеть эти очень строгие правила, многие нефтяные компании используют очень дорогостоящие программы локализации для обработки определенных химикатов, таких как кислоты, которые широко используются в индустрии разведки и добычи нефти и газа.

Кислоты, обычно используемые в различных нефтегазовых операциях, могут подвергаться воздействию температур до 190°C и выше. При этих температурах их реакционная способность и коррозионные свойства экспоненциально возрастают и, следовательно, их экономическая эффективность значительно снижается. Коррозия является одной из основных проблем при высоких температурах, и ее трудно и дорого контролировать с помощью дополнительных химикатов, если ее вообще можно контролировать. В некоторых ситуациях необходимо использовать механическую процедуру, а не химический раствор из-за температурных ограничений или из-за очень дорогих экзотических кислотных систем, не имеющих в широком доступе на рынке.

Модифицированные и синтетические кислоты, разработанные и запатентованные в настоящее время, такие как те, которые содержат в качестве основных компонентов мочевины и соляную кислоту, направлены на повышение безопасности персонала, уменьшение коррозионных эффектов, замедление скорости реакции и снижение токсичности HCl. Однако было обнаружено, что при температурах выше 90-100°C мочевиновый компонент в синтетической или модифицированной кислоте, содержащей такое соединение, имеет тенденцию в конечном итоге разлагаться и производить аммиак и диоксид углерода в качестве побочного продукта разложения. Аммонийный компонент нейтрализует кислотный компонент HCl и делает продукт неакционноспособным или нейтральным. Кроме того, существует риск повреждения ствола скважины и/или пласта из-за неконтролируемых ранее растворенных минеральных осадков из-за увеличения pH, вызванного преимущественно образованием аммиака во время фазы разложения.

US 20160032176 A1 раскрывает способы обработки подземных скважин, в которых продуктивный пласт представляет собой карбонат, включающие приготовление состава для обработки, содержащего либо: (a) водный раствор полимера, реагирующего с многовалентным катионом; (b) раствор, содержащий жирную кислоту и этаноламин; (c) водный кислотный раствор одного или нескольких соединений, чьи соли кальция нерастворимы; или (d) водный раствор, содержащий мочевины или ее алкановые производные, или то и другое, и поливинилпирролидон (ПВП). В нем говорится, что состав для обработки помещают в скважину так, чтобы раствор контактировал с карбонатным пластом при давлении ниже давления гидроразрыва. В нем также говорится, что состав для обработки может реагировать с карбонатным пластом, тем самым осаждая пленку на поверхности пласта или части поверхности пласта. Затем раствор кислоты помещают в скважину так, чтобы кислота контактировала с карбонатным пластом при давлении ниже давления разрыва.

Несмотря на предшествующий уровень техники и в свете существенных проблем, возникающих при использовании кислот в нефтегазовых операциях при высоких температурах, все еще существует острая необходимость в поиске альтернативы известным синтетическим или комплексным/модифицированным кислотам, которые будут оставаться стабильными при температурах 90-100°C, при этом обеспечивая безопасность и более низкие коррозионные эффекты модифицированной кислоты и имея характеристики, сравнимые с характеристиками обычной кислоты, такой как HCl. Авторы изобретения удивительно и неожиданно обнаружили, что, комбинируя алканоламин с соляной кислотой в соответствующих соотношениях, можно получить более безопасную альтернативу этой популярной обычной минеральной кислоте (HCl), при этом практически сохраняя эксплуатационные свойства кислоты, которая остается полезной в нефтегазовых операциях и является конкурентоспособной по цене и широко доступной.

Следовательно, все еще существует потребность в более безопасных, более технически совершенных композициях сильных кислот для использования в различных приложениях и при разных температурах в нефтяной промышленности, которые позволяют снижать/минимизировать или устранять ряд связанных с ними опасностей и/или эксплуатационных проблем, таких как высокие скорости коррозии и/или безопасность, но не обязательно ограничиваясь этим.

Было обнаружено, что композиции согласно настоящему изобретению проявляют стабильность при операциях при повышенной температуре (выше 90 и до 190°C) и, следовательно, пригодны в нефтегазовой промышленности для всех приложений, где требуется кислота, и обеспечивают для операторов возможность проводить работы при высоких температурах и операции технического обслуживания/производства с помощью технологии, которая обеспечивает уровень безопасности, технические преимущества и низкую коррозию, комбинация которых до сих пор встречалась в промышленности редко, или неизвестна. Композиция в соответствии с настоящим изобретением в идеале может быть использована в операциях на нефтяном месторождении, включая начальную кислотную обработку, операции кислотного разрыва пласта, обработки нагнетательных-поглощающих скважин, очистку от накипи путем обработки высокотемпературным циклическим закачиванием пара (CSS), очистку от накипи гравитационным дренированием при закачивании пара (SAGD), очистку от накипи поверхностного и подземного оборудования и трубопроводов и сооружений, обработку фильтрационной корки, травление труб или металлов, операции матричной кислотной обработки, интенсификации, гидроразрыв пласта, пропитку, цементирование, контроль pH флюидов, операции с прихваченными трубами, и кислотную промывку,

очистку и заполнение колтюбинга, но не ограничиваясь этим. Наиболее предпочтительным применением композиции в соответствии с настоящим изобретением является применение для начальной кислотной обработки, ремонтных работ и очистки от накипи путем высокотемпературной циклической обработки паром и SAGD.

Изложение сущности изобретения

Композиции в соответствии с настоящим изобретением были разработаны для нефтегазовой промышленности и связанных с ней приложений с целью решения проблем коррозии, логистики и обработки, воздействия на человека и окружающую среду, скоростей реакций, уровней токсичности, тенденций биodeградации и совместимости пласта/флюида и оборудования и/или эксплуатационной совместимости производственной и водоочистой инфраструктуры.

Задачей настоящего изобретения является создание модифицированной кислотной композиции, которая может использоваться в широком диапазоне приложений в нефтегазовой промышленности, и которая обладает преимущественными свойствами по сравнению с известными композициями. Согласно одному аспекту настоящего изобретения предложена модифицированная кислотная композиция, содержащая сильную кислоту и алканоламин в молярном соотношении не более 15:1; предпочтительно в молярном соотношении не более 10:1, более предпочтительно в молярном соотношении не более 8:1; еще более предпочтительно в молярном соотношении не более 5:1; еще более предпочтительно в молярном соотношении не более 4,1:1; и еще более предпочтительно в молярном соотношении не более 3:1. Согласно другому аспекту настоящего изобретения предложена модифицированная кислотная композиция, содержащая сильную кислоту и алканоламин в молярном соотношении в диапазоне от 3:1 до 15:1, предпочтительно от 3:1 до 10:1; более предпочтительно от 4:1 до 8:1, также предпочтительно от 5:1 до 6,5:1.

Предпочтительные варианты осуществления настоящего изобретения обеспечивают модифицированную кислотную композицию, которая при правильном использовании приводит к очень низкой скорости коррозии в скважинных инструментах и оборудовании нефтегазовой промышленности.

Согласно предпочтительному варианту настоящего изобретения предложена модифицированная кислотная композиция для использования в нефтяной промышленности, которая является биоразлагаемой. Согласно предпочтительному варианту настоящего изобретения предложена модифицированная кислотная композиция для использования в нефтяной промышленности, которая обеспечивает термостабильность при температуре выше 90 и до 190°C.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения предложена водная модифицированная кислотная композиция для использования в нефтяной промышленности, которая обеспечивает защиту от коррозии при приемлемом пределе нефтяного месторождения при температурах в диапазоне до 190°C.

Согласно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения предложена водная модифицированная кислотная композиция для использования в нефтяной промышленности, которая имеет минимальную экзотермическую реакционную способность при разбавлении или во время процесса разбавления водой.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения обеспечивается водная модифицированная кислотная композиция для использования в нефтяной промышленности, которая совместима с существующими промышленными кислотными добавками.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения обеспечивается водная модифицированная кислотная композиция для использования в операциях в нефтяной промышленности, которая сразу вступает в реакцию при контакте/применении с накипью или пластами на основе кальция.

Согласно предпочтительному варианту настоящего изобретения обеспечена водная модифицированная кислотная композиция для использования в нефтяной промышленности, которая приводит к сниженной непреднамеренной эрозии вблизи ствола скважины или растворению поверхности вследствие более контролируемого донорства протонов водорода. Это, в свою очередь, приводит к более глубоким, более оптимальным свойствам проникновения в пласт и образования червоточин, повышенной проницаемости, и снижает потенциал для межпластового перетока во время типичной обработки с механической изоляцией в "открытом стволе". Когда высокореактивную кислоту, такую как соляная кислота, используют в скважине, в которой имеются пакеры с открытым стволом для изоляции (без обсадной колонны), существует возможность потери прочности на сжатие в призабойной зоне, что приводит к связи между зонами или участками, представляющими интерес, а также к потенциальной добыче песка и миграции мелких частиц. Кроме того, обычные часто используемые минеральные кислоты, такие как соляная кислота, могут вызывать проблемы со стабильностью ствола скважины из-за их высокой реактивной природы, что приводит к значительному увеличению потенциала сил сжатия, что приводит к возможным дорогостоящим ремонтным работам из-за разрушенных или сжатых производственных труб. Полезно иметь модифицированную кислоту с повышенным энергетическим барьером активации или более контролируемым коэффициентом диффузии протонов.

Соответственно, предпочтительный вариант осуществления настоящего изобретения преодолевает, по меньшей мере, некоторые недостатки, обнаруженные при использовании обычных кислотных компо-

зий предшествующего уровня техники, связанных с нефтегазовой промышленностью.

В соответствии с другим аспектом настоящего изобретения модифицированная кислотная композиция также может быть использована в горнодобывающей промышленности для применений, выбранных из группы, состоящей из обработки против накипи и регулирования уровней pH в жидкостных системах. Согласно еще одному аспекту настоящего изобретения модифицированную кислотную композицию также можно использовать в водоочистительной промышленности, причем указанное использование выбирают из группы, состоящей из регулирования pH и нейтрализации щелочных стоков. Согласно еще одному аспекту настоящего изобретения модифицированная кислотная композиция также может быть использована в производстве удобрений/ландшафтном дизайне для регулирования уровня pH почвы. Согласно еще одному аспекту настоящего изобретения модифицированную кислотную композицию также можно использовать для регенерации ионообменных слоев. Согласно еще одному аспекту настоящего изобретения модифицированную кислотную композицию также можно использовать в строительной промышленности, причем указанное использование выбрано из группы, состоящей из травления бетона и очистки бетона оборудования и зданий. В соответствии с еще одним аспектом настоящего изобретения модифицированная кислотная композиция также может быть использована в электроэнергетической промышленности, причем указанное применение выбрано из группы, состоящей из очистки от накипи трубопроводов и соответствующего оборудования, и систем для удаления накипи. Согласно еще одному аспекту настоящего изобретения модифицированную кислотную композицию также можно использовать в пищевой и молочной промышленности, причем указанное использование выбрано из группы, состоящей из производства белка, производства крахмала, деминерализованной сыворотки, производства казеина и регенерации ионообменных смол. Согласно еще одному аспекту настоящего изобретения модифицированную кислотную композицию можно также использовать в производстве бассейнов для снижения pH жидкостей. Согласно еще одному аспекту настоящего изобретения модифицированная кислотная композиция также может быть использована в обрабатывающей промышленности для выполнения операции, выбранной из группы, состоящей из травления стали и очистки металла. Согласно еще одному аспекту настоящего изобретения модифицированную кислотную композицию также можно использовать в розничной торговле в качестве чистящей добавки с низким pH.

Краткое описание чертежей

Изобретение может быть более полно понято при рассмотрении следующего описания различных вариантов осуществления изобретения в связи с прилагаемыми фигурами, на которых:

фиг. 1 является графическим представлением скорости расходования различных концентраций из предпочтительного варианта осуществления согласно настоящему изобретению в сравнении с двумя концентрациями контрольной композиции;

фиг. 2 является графическим представлением скорости расходования/реакции различных концентраций другого предпочтительного варианта осуществления согласно настоящему изобретению в сравнении с двумя концентрациями контрольной композиции;

фиг. 3 представляет компьютерную томографию различных червоточин, полученных в зависимости от закачки кислоты (кислотного притока) в пласт;

фиг. 4 является графическим представлением результатов тестирования взаимосвязи эффективности червоточины с использованием композиции в соответствии с предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения;

фиг. 5A, B, C, D и E являются изображениями червоточин, полученных во время тестирования взаимосвязи эффективности червоточины с использованием композиции в соответствии с предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения;

фиг. 6 является графическим представлением изменения скин-фактора по объему закачки для HCl (15%) и композиции из примера 1 (90% конц.);

фиг. 7 является графическим представлением индекса стимулированной продуктивности по времени для HCl (15%) и композиции из примера 1 (концентрация 90%);

фиг. 8 является графическим представлением длины проникновения в червоточину по всему объему закачки HCl (15%) и композиции из примера 1 (концентрация 90%);

фиг. 9 является графическим представлением сравнения индекса продуктивности при 0 скин-факторе для HCl (15%) и композиции из примера 1 (концентрация 90%); и

фиг. 10 представляет собой графическое представление сравнения индекса продуктивности при скин-факторе 10 для HCl (15%) и композиции из примера 1 (концентрация 90%).

Подробное описание предпочтительных вариантов осуществления

Нижеприведенное описание и изложенные в нем варианты осуществления представлены в качестве иллюстрации примера или примеров конкретных вариантов осуществления принципов настоящего изобретения. Эти примеры приведены с целью объяснения, а не ограничения этих принципов и изобретения.

Согласно одному аспекту настоящего изобретения предложена синтетическая или модифицированная кислотная композиция, содержащая:

сильную кислоту и алканолламин в молярном соотношении не более 15:1; предпочтительно в молярном соотношении не более 10:1, более предпочтительно в молярном соотношении не более 8:1; еще бо-

лее предпочтительно в молярном соотношении не более 5:1; еще более предпочтительно в молярном соотношении не более 4,1:1; и еще более предпочтительно в молярном соотношении не менее 3:1.

Предпочтительно основные компоненты в пересчете на объемные и массовые проценты композиции по настоящему изобретению включают алканоламин и сильную кислоту, такую как HCl, азотная кислота, фосфорная кислота, серная кислота, сульфоновая кислота. Алканоламин согласно настоящему изобретению содержит по меньшей мере одну аминогруппу, $-NH_2$, и одну спиртовую группу, $-OH$. Предпочтительные алканоламины согласно настоящему изобретению включают моноэтаноламин, диэтаноламин и триэтаноламин, но не ограничиваются ими. Более предпочтительными являются моноэтаноламин, диэтаноламин. Наиболее предпочтительным является моноэтаноламин. При добавлении к соляной кислоте образуется аддукт кислоты/основания Льюиса, где первичная аминогруппа действует как основание Льюиса, а протон HCl - как кислота Льюиса. Сформированный аддукт сам по себе значительно снижает опасные воздействия соляной кислоты, такие как эффект давления дымящихся газов/паров, гигроскопичность и высокая коррозионная природа. Различные органические кислоты также рассматриваются в соответствии с предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения.

Молярное соотношение двух основных компонентов можно регулировать или определять в зависимости от предполагаемого применения и необходимой растворяющей способности. Хотя можно использовать молярное соотношение HCl: МЭА 1:1, результаты значительно оптимизируются при работе с соотношением 2:1 и предпочтительно с соотношением 3:1. В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления, где сильной кислотой является HCl, можно увеличить соотношение компонента HCl для увеличения растворяющей способности композиции, в то же время обеспечивая по меньшей мере одно из следующих преимуществ: безопасность для здоровья, безопасность для окружающей среды и эксплуатационные преимущества по сравнению с соляной кислотой.

Хотя алканоламин, такой как моноэтаноламин, является соединением, известным специалистам в данной области техники, специалисты знают, что такое соединение не следует смешивать с сильной кислотой, такой как HCl. Фактически, специалист в данной области заметит после просмотра паспорта безопасности DOW для моноэтаноламина LFG 85, что имеются указания на то, что следует избегать контакта этого соединения с сильными кислотами.

Различные ингибиторы коррозии могут быть включены в предпочтительную композицию по настоящему изобретению, которая содержит сильную кислоту и алканоламин для уменьшения коррозии на стали, которая контактирует с композицией согласно настоящему изобретению. В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения композиция может дополнительно содержать органические соединения, которые могут действовать в качестве ингибиторов коррозии, которые выбраны из группы, состоящей из ацетиленовых спиртов, ароматических или алифатических альдегидов (например, α,β -ненасыщенных альдегидов), алкилфенонов, аминов, амидов, азотсодержащих гетероциклов (например, на основе имидазолина), солей иминия, триазолов, пиридина и его производных или солей, производных хинолина, производных тиомочевины, тиосемикарбазидов, тиоцианатов, солей четвертичных аминов и продуктов конденсации карбониллов и аминов. Усилители, которые могут быть включены в композиции в соответствии с настоящим изобретением, выбраны из группы, состоящей из муравьиной кислоты, йодида калия, оксида сурьмы, йодида меди, йодида натрия, йодида лития, хлорида алюминия, оксида висмута, хлорида кальция, хлорида магния и их комбинации. Предпочтительно используют йодидное соединение, такое как йодид калия.

Другие добавки могут быть при необходимости добавлены в композицию в соответствии с предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения. Неограничивающий перечень таких распространенных добавок включает агенты, регулирующие содержание железа (например, восстанавливающие агенты), гидрофильные поверхностно-активные вещества, неэмульгаторы, деэмульгаторы, пенообразователи, присадки против осадкообразования, стабилизатор глины и/или мелких фракций, ингибиторы образования накипи, взаимные растворители, понизитель трения.

Спирты и их производные, такие как алкиновые спирты и производные и предпочтительно пропаргиловый спирт и его производные, могут быть использованы в качестве ингибиторов коррозии. Сам пропаргиловый спирт традиционно используется в качестве ингибитора коррозии, который хорошо работает при низких концентрациях. Однако он является очень токсичным/легковоспламеняющимся химическим веществом, с которым следует обращаться как с концентратом, поэтому следует соблюдать осторожность при воздействии концентрата. В композиции согласно настоящему изобретению предпочтительно использовать 2-пропин-1-ол, образующий комплекс с метилоксираном, поскольку это более безопасное производное для обработки. Vasocorr® PP является примером такого соединения.

Йодиды или йодаты металлов, такие как йодид калия, йодид натрия, йодид меди и йодид лития, могут потенциально использоваться в качестве усилителя ингибитора коррозии вместе с композицией в соответствии с предпочтительными вариантами осуществления настоящего изобретения. Фактически, йодид калия является йодидом металла, традиционно используемым в качестве усилителя ингибитора коррозии, однако он дорогой, но работает очень хорошо. Он не регулируется и безопасен в обращении. Йодид или йодат предпочтительно присутствуют в массовых процентах в диапазоне от 0,1 до 5 мас.%,

более предпочтительно от 0,2 до 3 мас.%, еще более предпочтительно от 0,25 до 2 мас.%.

Пример 1. Способ получения композиции в соответствии с предпочтительным вариантом осуществления изобретения.

Моноэтаноламин (МЭА) и соляную кислоту используют в качестве исходных реагентов. Чтобы получить молярное отношение МЭА к HCl 4,1:1, сначала смешивают 165 г МЭА с 835 г воды. Таким образом получают раствор моноэтаноламина. Затем берут 370 мл предварительно приготовленного раствора моноэтаноламина и смешивают с 350 мл водной водного раствора HCl 36% (22 по шкале Боме). В случае использования добавок их добавляют после тщательного перемешивания раствора МЭА и HCl. Например, в этот момент может быть добавлен йодид калия, а также любой другой компонент, необходимый для оптимизации характеристик композиции в соответствии с настоящим изобретением. Циркуляцию поддерживают до тех пор, пока все продукты не будут растворены. Дополнительные продукты теперь могут быть добавлены по мере необходимости.

Полученная композиция из примера 1 представляет собой прозрачную (слегка желтоватую) жидкость, имеющую срок годности более 1 года. Она имеет температуру кипения около 100°C. Она имеет удельную плотность $1,1 \pm 0,02$. Она полностью растворима в воде, и ее pH составляет менее 1. Было определено, что температура замерзания составляет менее -35°C.

Органический компонент в композиции является биоразлагаемым. Композиция классифицируется как слабый раздражитель в соответствии с классификацией для кожных проб. Композиция имеет значительно более низкую дымность по сравнению с 15% HCl. Тест на токсичность рассчитывали, используя суррогатную информацию, и было определено, что LD₅₀ превышает 1300 мг/кг.

Таблица 1. Содержание предпочтительных вариантов осуществления композиций из примеров 1, 2 и 3

Пример 1	Пример 2	Пример 3
МЭА:HCl Молярное отношение 1:4,1	МЭА:HCl Молярное отношение 1:6,4	МЭА:HCl Молярное отношение 1:9,9
165 г МЭА	165 г МЭА	165 г МЭА
835 г воды	835 г воды	835 г воды
=> смесь МЭА	=> смесь МЭА	=> смесь МЭА
370 мл смеси МЭА + 350 мл HCl 22 по Боме	370 смеси МЭА + 550 мл HCl 22 по Боме	370 смеси МЭА + 850 мл HCl 22 по Боме

Содержание HCl в композиции из примера 1 соответствует содержанию HCl в 15% композиции HCl. Аналогично, пример 2 соответствует содержанию HCl в композиции 20% HCl. Кроме того, пример 3 соответствует содержанию HCl в композиции с 25% HCl.

Таблица 2. Свойства приготовленных композиций согласно предпочтительным вариантам осуществления настоящего изобретения

	МЭА:HCl молярное отношение 1:4,1 100%	МЭА:HCl молярное отношение 1:6,4 100%	МЭА:HCl молярное отношение 1:9,9 100%
Внешний вид	Прозрачная, слегка желтая	Прозрачная, слегка желтая	Прозрачная, слегка желтая
Удельная плотность при 23°C	1,1	1,121	1,135
Соленость, %	31,20%	36,80%	40,00%
Запах	резковатый	резкий	резкий
Точка кипения	100°C	100°C	100°C
Точка замерзания	-35°C	-35°C	-35°C
Концентрация кислоты, мл 1N NaOH	4,9	6,3	7,5
pH	-0,11	-0,41	-0,73

Согласно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения композиция, содержащая алканолламин и сильную кислоту, может дополнительно содержать пакет ингибиторов коррозии как таковой, содержащий терпен, α,β -ненасыщенный альдегид без метильной группы в альфа-положении, по меньшей мере одно амфотерное поверхностно-активное вещество, и растворитель. Предпочтительно можно использовать α,β -ненасыщенный альдегид без метильной группы в альфа-положении, примеры таких альдегидов включают цитраль и коричный альдегид (и их производные), но не ограничиваются ими. Эти компоненты предпочтительно присутствуют в количестве от 0,025 до 0,5% в итоговой модифицированной кислотной композиции.

В других предпочтительных вариантах осуществления настоящего изобретения 2-пропин-1-ол, образующий комплекс с метилоксираном, может присутствовать в диапазоне от 0,05 до 5,0 мас.%, предпочтительно он присутствует в количестве в диапазоне от 0,1 до 3 мас.%, еще более предпочтительно от 0,5 до 2,0 мас.% и еще более предпочтительно от 0,75 до 1,5 мас.%. В качестве заменителя йодида калия можно использовать йодид натрия, йодид меди и йодид лития. Однако йодид калия является наиболее предпочтительным.

Согласно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения пакет ингибиторов коррозии может содержать терпеновые соединения. Терпены, рассматриваемые изобретателями для достижения необходимых результатов ингибирования коррозии, включают монотерпены (ациклические),

моноциклические терпены, и бета-ионон. Типичные, но не ограничивающие соединения некоторых из перечисленных ранее подгрупп под терпенами включают для монотерпенов цитраль (смесь гераниала и нерала), цитронеллаль, гераниол и оцимен; для моноциклических терпенов альфа-терпинен, карвон, п-цимен. Более предпочтительно терпены выбраны из группы, состоящей из цитраля, ионона, оцимена и цимена.

Предпочтительно пакет ингибиторов коррозии содержит поверхностно-активное вещество, которое является экологически безвредным. Более предпочтительно поверхностно-активное вещество способно выдерживать воздействие температур по меньшей мере до 220°C в течение от 2 до 4 ч в закрытой среде без разрушения.

Предпочтительно поверхностно-активные вещества, которые являются амфотерными, присутствуют в пакете ингибиторов коррозии. Предпочтительно амфотерное поверхностно-активное вещество выбрано из группы, состоящей из сульфатинового поверхностно-активного вещества, бетаинового поверхностно-активного вещества, и их комбинации. Более предпочтительно сульфатиновое поверхностно-активное вещество и бетаиновое поверхностно-активное вещество выбраны из группы, состоящей из амидобетаинового поверхностно-активного вещества; амидосульфатинового поверхностно-активного вещества, и их комбинаций. Еще более предпочтительно амидобетаиновое поверхностно-активное вещество выбрано из группы, состоящей из амидобетаина, содержащего гидрофобный хвост от C₈ до C₁₆. Наиболее предпочтительно амидобетаин, содержащий гидрофобный хвост от C₈ до C₁₆, представляет собой кокамидобетаин.

Предпочтительно также пакет ингибиторов коррозии дополнительно содержит анионное поверхностно-активное вещество. Предпочтительно анионное поверхностно-активное вещество представляет собой карбоксильное поверхностно-активное вещество. Более предпочтительно карбоксильное поверхностно-активное вещество представляет собой дикарбоксильное поверхностно-активное вещество. Еще более предпочтительно дикарбоксильное поверхностно-активное вещество содержит гидрофобный хвост от C₈ до C₁₆. Наиболее предпочтительно дикарбоксильное поверхностно-активное вещество представляет собой лауриминодипропионат натрия.

В некоторых предпочтительных вариантах осуществления используют пакет ингибиторов коррозии, содержащий кокамидопропилбетаин и β-аланин, N-(2-карбоксиэтил) -N-додецил-, натриевую соль (1:1).

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения при приготовлении кислотной композиции, содержащей пакет ингибиторов коррозии, в качестве усилителя ингибитора коррозии могут быть добавлены йодиды или йодаты металлов, такие как йодид калия, йодид натрия, йодид меди и йодид лития. Йодид или йодат предпочтительно присутствуют в массовом/объемном процентном отношении в диапазоне от 0,1 до 1,5%, более предпочтительно от 0,25 до 1,25%, еще более предпочтительно 1% по массе/объему кислой композиции. Наиболее предпочтительно используемый йодид представляет собой йодид калия.

Предпочтительно терпен присутствует в количестве от 2 до 25 об.% от общего объема пакета ингибиторов коррозии.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления, в случае их присутствия, пропаргильный спирт или его производное присутствует в количестве от 20 до 55% по объему от общего объема пакета ингибиторов коррозии.

Предпочтительно по меньшей мере одно поверхностно-активное вещество присутствует в количестве от 2 до 20 об.% от общего объема пакета ингибиторов коррозии.

Предпочтительно растворитель присутствует в количестве от 10 до 45 об.% от общего объема пакета ингибиторов коррозии.

Согласно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения пакет ингибиторов коррозии содержит: 2-пропин-1-ол в комплексе с метилоксираном; β-аланин, N-(2-карбоксиэтил)-N-додецил-натриевую соль (1:1); кокамидопропилбетаин; (±) -3,7-диметил-2,6-октадиеналь (цитраль); и изопропанол. Более предпочтительно композиция содержит 38,5% 2-пропин-1-ола в комплексе с метилоксираном, 5% β-аланина, N-(2-карбоксиэтил)-N-додецил-натриевой соли (1:1), 5% кокамидопропилбетаина, 20% (±)-3,7-диметил-2,6-октадиенала (цитраля), и 31,5% изопропанола (все проценты являются объемными процентами).

При использовании с композицией в соответствии с предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения цитраль присутствует в концентрации в диапазоне от 5 до 30 об.% от общего объема пакета ингибиторов коррозии; коричный альдегид может присутствовать в концентрации от 5 до 30 об.%; и кокамидобетаин может присутствовать в концентрации от 2,5 до 15 об.%. В зависимости от различных факторов, таких как температура, кислота, металл и т.д., предпочтительные нагрузки на пакет ингибиторов коррозии в кислотных композициях могут составлять от 0,1 до 7,5 об.%, более предпочтительно от 0,1 до 5 об.%. Проведенные различные испытания биоразложения, токсичности и биоаккумуляции показали, что большинство композиций, использующих эти компоненты, были определены как удовлетворительно отвечающие требованиям для включения в классификацию "Желтая маркировка" для

морского применения в Северном море (Норвегия).

Коррозионные испытания.

Композиции согласно предпочтительным вариантам осуществления настоящего изобретения подвергали коррозионным испытаниям. В большинстве случаев пакеты ингибиторов коррозии были добавлены к различным кислотным жидкостям. Процент компонента пакета ингибиторов коррозии указывает его процентное содержание в итоговой смешанной композиции (кислота+ингибитор коррозии). Результаты коррозионных испытаний приведены в табл. 3-25. В качестве контроля использовали композиции HCl. Пластины из различных марок стали подвергали воздействию различных перечисленных композиций в течение различных периодов времени при различных температурах. Предпочтительным результатом является тот, в котором число коррозии в фунтах/фут² составляет 0,05 или ниже. Более предпочтительно это число составляет 0,02 или ниже.

Таблица 3. Сравнение коррозионных испытаний МЭА-HCl без использования добавки - время испытаний 6 ч на пластинах стали 1018 при температуре 110°C с площадью поверхности 41,4 см² (плотность пластины 7,86 г/см³)

Жидкость	Температура, °C	Пакет ингибиторов коррозии	Исходная масса (г)	Конечная масса (г)	Потеря массы (г)	Время испытания (часы)	Тысячные доли дюйма/год	Мм/год	Фунты/фут ²
15% HCl	110	нет	74,143	48,421	25,722	6	45436,180	1154,079	1,273
Пример 1, разведение до 50%	110	нет	74,181	62,579	11,603	6	20495,131	520,576	0,574

Таблица 4. Сравнение коррозионных испытаний МЭА-HCl с использованием различных добавок - время работы варьируется от 2 до 6 ч на пластинах из стали L-80 при различных температурах, имеющих площадь поверхности 28,0774 см² (плотность пластин 7,86 г/см³)

Жидкость	Темп. °C	Пакет ингибиторов коррозии	Потеря массы (г)	Время анализа (часы)	Тыс. доля дюйма/год	Мм/год	Фунты/фут ²
Пример 1, разб. до 50%	130	2,0% CI-5 0,025% CI-1A	0,194	6	504,248	12,808	0,014
Пример 1, разб. до 50%	130	3,0% CI-5 0,025% CI-1A	0,276	6	718,345	18,246	0,020
Пример 1, разб. до 50%	150	2,0% CI-5 0,025% CI-1A	0,243	4	950,544	24,144	0,018
Пример 1, разб. до 50%	150	3,0% CI-5 0,025% CI-1A	0,231	4	903,6614	22,953	0,017
Пример 1, разб. до 50%	200	7,5% CI-5 0,1% CI-1A	0,355	2	2775,448	70,496	0,026
Пример 1, разб. до 50%	110	1,75% CI-5 0,1% CI-1A	0,077	6	200,0323	5,081	0,006

Разбавление жидкости осуществляли с использованием концентрата композиции (пример 1) и разбавления водопроводной водой до половины первоначальной концентрации.

CI-1A означает йодид калия; CI-5 означает запатентованный пакет ингибиторов коррозии, содержащий терпен, коричный альдегид или его производное, по меньшей мере одно амфотерное поверхностно-активное вещество, и растворитель.

Таблица 5. Сравнение коррозионных испытаний между МЭА-НСI и ДЭА-НСI с использованием различных добавок - время испытания варьируется от 2 до 6 ч на различных стальных пластинах при температуре 110°C с площадью поверхности 28,0774 см² (плотность пластины 7,86 г/см³)

Сталь	Жидкость	Пакет ингибитора коррозии	Исходная масса (г)	Окончательная масса (г)	Потеря массы (г)	Время испытания (часы)	Тысячные доли дюйма/год	мм/год	Фунты/фут ²
N80	Пример 1, разведение до 50%	1,75% CI-5 1% CI-1A	61,2451	61,137	0,108	6	281,5558	7,152	0,008
L80	50% ДЭА:НСI 1:4,1	1,75% CI-5 1% CI-1A	60,5502	60,3834	0,167	4	651,6676	16,552	0,012
N80	50% ДЭА:НСI 1:4,1	1,75% CI-5 1% CI-1A	60,3421	60,236	0,106	4	414,52	10,529	0,008

Таблица 6. Сравнение коррозионных испытаний МЭА-НСI с использованием различных добавок - время испытания 6 ч на пластинах из стали 1018 при температуре 90°C с площадью поверхности 41,4 см² (плотность пластины 7,86 г/см³)

Жидкость	Пакет ингибиторов коррозии	Исходная масса (г)	Финальная масса (г)	Потеря массы (г)	Тысячная доля дюйма/год	мм/год	Фунты/фут ²
Пример 1, разб. до 50%	0,75% CI-5, 0,25% CI-1A	74,1448	74,0485	0,096	170,1068	4,321	0,005
50% ДЭА:НСI 1:4,1	0,75% CI-5, 0,25% CI-1A	74,224	74,1375	0,087	152,7958	3,881	0,004
Пример 1, разб. до 50%	Нет	74,1723	65,8583	8,314	14686,06	373,026	0,411
Пример 1, разб. до 50%	0,25% CI-5, 0,15% CI-1A	74,0726	73,4539	0,619	1092,888	27,759	0,031
Пример 1, разб. до 50%	0,50% CI-5, 0,15% CI-1A	74,1381	73,744	0,394	696,1484	17,682	0,019
Пример 1, разб. до 50%	Нет	74,0655	61,9836	12,082	21341,78	542,081	0,598
Пример 1, разб. до 50%	0,25% CI-5, 0,15% CI-1A	74,1492	71,8392	2,310	4080,443	103,643	0,114
Пример 1, разб. до 50%	0,50% CI-5, 0,15% CI-1A	74,1115	73,6647	0,447	789,239	20,047	0,022
Пример 1, разб. до 50%	Нет	74,1601	59,278	14,882	26288,12	667,718	0,736
Пример 1, разб. до 50%	0,25% CI-5, 0,15% CI-1A	74,153	70,3044	3,849	6798,266	172,676	0,190
Пример 1, разб. до 50%	0,50% CI-5, 0,15% CI-1A	74,1107	73,3095	0,801	1415,26	35,948	0,040

Таблица 7. Сравнение коррозионных испытаний МЭА-НСI с использованием различных добавок - время испытания 6 ч на пластинах из стали L80 при температуре 120°C с площадью поверхности 41,4 см² (плотность пластин 7,86 г/см³)

Жидкость	Пакет ингибиторов коррозии	Исходная масса (г)	Финальная масса (г)	Потеря массы (г)	Тысячная доля дюйма/год	Мм/год	Фунты/фут ²
Пример 1, разб. до 50%	0,75% CI-5, 0,50% CI-1A	59,8578	59,564	0,294	518,9759	13,182	0,015
Пример 1, разб. до 50%	1,0% CI-5, 0,75% CI-1A	60,2693	59,9396	0,330	582,3906	14,793	0,016
Пример 1, разб. до 50%	1,25% CI-5, 0,75% CI-1A	60,4076	59,5108	0,897	1584,131	40,237	0,044

Таблица 8. Сравнение коррозионных испытаний МЭА-НСI с использованием различных добавок - время испытания 6 ч на пластинах из стали 1018 при температуре 90°C с площадью поверхности 41,4 см² (плотность пластины 7,86 г/см³)

Жидкость	Пакет ингибиторов коррозии	Исходная масса (г)	Финальная масса (г)	Потеря массы (г)	Тысячные доли дюйма/год	мм/год	Фунты/фут ²
Пример 1, разб. до 50%	0,60% CI-5 0,25% CI-1A	74,0052	73,7828	0,222	392,8531	9,978	0,011
Пример 1, разб. до 50%	0,50% CI-5, 0,25% CI-1A	74,1151	73,823	0,292	515,973	13,106	0,014
Пример 2, разб. до 50%	0,60% CI-5 0,25% CI-1A	74,0215	73,8259	0,196	345,5129	8,776	0,010
Пример 2, разб. до 50%	0,50% CI-5 0,25% CI-1A	74,063	73,7148	0,348	615,0694	15,623	0,017
Пример 3, разб. до 50%	0,60% CI-5 0,25% CI-1A	74,0873	73,5028	0,585	1032,476	26,225	0,029
Пример 3, разб. до 50%	0,50% CI-5 0,25% CI-1A	74,0916	73,51	0,582	1027,353	26,095	0,029

Таблица 9. Сравнение коррозионных испытаний МЭА-НСI с использованием различных добавок - разное время испытания на различных стальных пластинах при различной температуре (плотность пластин 7,86 г/см³)

Пластина	Жидкость	Темп. °C	Время испытания (часы)	Пакет ингибиторов коррозии	Площадь поверхности (см ²)	Тысячные доли дюйма/ год	Мм/год	Фунты/ фут ²
N80	Пример 1 (разбавление до 50)	90	6	0,6% CI-5 0,025% CI-1A	28,0774	240,403	6,106	0,007
J55	Пример 1 (разбавление до 50)	90	6	0,6% CI-5 0,025% CI-1A	28,922	138,310	3,513	0,004
P110	Пример 1 (разбавление до 50)	90	4	0,6% CI-5 0,025% CI-1A	28,922	364,487	9,258	0,007
QT900	Пример 1 (разбавление до 50)	90	6	0,6% CI-5 0,025% CI-1A	34,31	93,784	2,382	0,003
N80	Пример 1 (разбавление до 50)	110	6	0,75% CI-5 0,050% CI-1A	28,0774	396,418	10,069	0,011
J55	Пример 1 (разбавление до 50)	110	6	0,75% CI-5 0,050% CI-1A	28,922	144,632	3,674	0,004
P110	Пример 1 (разбавление до 50)	110	4	0,75% CI-5 0,050% CI-1A	28,922	701,287	17,813	0,013
QT900	Пример 1 (разбавление до 50)	110	6	0,75% CI-5 0,050% CI-1A	34,31	339,966	8,635	0,010
1018	Пример 1 (разбавление до 50)	110	6	0,75% CI-5 0,050% CI-1A	33,22	313,9176	7,974	0,009
L80	Пример 1 (разбавление до 33% от исходного раствора)	90	6	0,6% CI-5 0,025%CI-1A 0,1%NE-1	28,0774	278,170	7,066	0,008
L80	Пример 1 (разбавление до 33% от исходного раствора)	120	6	0,6% CI-5 0,025%CI-1A 0,1%NE-1*	28,0774	1773,724	45,053	0,050
L80	Пример 1 (разбавление до 33% от исходного раствора)	120	6	0,75% CI-5 0,05% CI-1A 0,1%NE-1	28,0774	798,566	20,284	0,022
P110	Пример 1	120	6	0,925% CI-5	28,922	1398,528	35,523	0,040
	(разбавление до 33% от исходного раствора)			0,0625% CI-1A 0,1% NE-1				
P110	Пример 1 (разбавление до 33% от исходного раствора)	120	6	1,25% CI-5 0,095% CI-1A 0,1% NE-1	28,922	834,161	21,188	0,024

Таблица 10. Коррозионные испытания различных композиций МЭА-HCl с использованием различных добавок - различное время испытания на различных стальных пластинах при различных температурах (плотность пластин 7,86 г/см³)

Пластина	Жидкость	Темп. °C	Время испытания (часы)	Пакет ингибиторов коррозии	Площадь поверхности (см ²)	Тыс. доли дюйма/год	Мм/год	Фунты/ фут ²
P110	Пример 2 (50% разведение)	90	72	1% CI-5 0,1% CI-1A	28,922	66,648	1,693	0,023
P110	Пример 2 (50% разведение)	90	72	2% CI-5 0,2% CI-1A	28,922	36,832	0,936	0,013
P110	Пример 2 (50% разведение)	90	72	3% CI-5 0,3% CI-1A	28,922	34,957	0,888	0,012
P110	Пример 2 (50% разведение)	90	168	2% CI-5 0,2% CI-1A	28,922	38,063	0,967	0,031
P110	Пример 2 (50% разведение)	90	168	3% CI-5 0,3% CI-1A	28,922	33,431	0,849	0,027
N80	Пример 1 (50% разведение)	60	6	0,25% CI-5	28,0774	123,197	3,129	0,003
J55	Пример 1 (50% разведение)	60	6	0,25% CI-5	28,922	79,901	2,029	0,002
1018	Пример 1 (50% разведение)	60	6	0,25% CI-5	33,22	431,472	10,959	0,012
J55	Пример 1 (50% разведение)	130	6	1,75% CI-5 0,125% CI-1A	28,922	515,314	13,089	0,014
1018	Пример 1 (50% разведение)	130	6	1,75% CI-5 0,125% CI-1A	33,22	1371,683	34,841	0,038
N80	Пример 1 (50% разведение)	130	6	2,25% CI-5 0,175% CI-1A	28,0774	1671,884	42,466	0,047
1018	Пример 1 (50% разведение)	130	6	2,25% CI-5 0,175% CI-1A	33,22	1289,351	32,750	0,036
N80	Пример 1 (50% разведение)	150	4	2,25% CI-5 0,225% CI-1A	28,0774	1498,679	38,066	0,028
N80	Пример 1 (50% разведение)	150	4	2,50% CI-5 0,275% CI-1A	28,0774	1058,374	26,883	0,020

Таблица 11. Коррозионные испытания композиции из примера 1 (разбавленной до 50%) с использованием различных концентраций одних и тех же добавок - различное время испытания на пластинах из стали L80 при температуре 150 или 170°C (плотность пластины 7,86 г/см³) (площадь поверхности пластины 28,0774 см²)

Жидкость	Темп. °C	Время испытания (часы)	Пакет ингибиторов коррозии	Тыс. доля дюйма/ год	Мм/год	Фунты/ фут ²
Пример 1 (50% разведение)	150	4	2,0% CI-5 0,25% CI-1A	752,4651268	19,113	0,014
Пример 1 (50% разведение)	150	4	2,5% CI-5 0,25% CI-1A	553,6049245	14,062	0,010
Пример 1 (50% разведение)	170	3	7,5% CI-5 0,75% CI-1A	2690,017248	68,326	0,038

Таблица 12. Коррозионные испытания различных композиций МЭА-НСI с использованием различных добавок - различное время испытания на пластинах из стали L80 при температуре 120°C (плотность пластины 7,86 г/см³) (площадь поверхности пластины 28,0774 см²)

Жидкость	Время испыт. (часы)	Пакет ингибиторов коррозии	Тыс.доля дюйма/ год	Мм/год	Фунты/фут ²
Пример 1 (50% разведение)	3	0,5% CI-5 0,25% CI-1A	492,2669054	12,504	0,007
Пример 1 (50% разведение)	3	0,75% CI-5 0,5% CI-1A	557,9024928	14,171	0,008
Пример 2 (разведение до 33% от исходного раствора)	3	0,5% CI-5 0,25% CI-1A	797,5244785	20,257	0,011
Пример 2 (разведение до 33% от исходного раствора)	3	0,75% CI-5 0,5% CI-1A	434,9659958	11,048	0,006
Пример 1 (разведение до 33% от исходного раствора)	3	0,5% CI-5 0,25% CI-1A	502,6852526	12,768	0,007
Пример 1 (разведение до 33% от исходного раствора)	4	0,5% CI-5 0,25% CI-1A	544,2284121	13,823	0,010
Пример 1 (разведение до 33% от исходного раствора)	5	0,5% CI-5 0,25% CI-1A	1210,820312	30,755	0,028
Пример 1 (50% разведение)	4	0,5% CI-5 0,25% CI-1A	566,4976292	14,389	0,011
Пример 1 (50% разведение)	5	0,5% CI-5 0,25% CI-1A	984,5338108	25,007	0,023

Таблица 13. Коррозионные испытания различных композиций МЭА-НСI с использованием различных добавок - различное время испытания на различных стальных пластинах при температуре 90°C (плотность пластины 7,86 г/см³)

Пластина	Жидкость	Время испытания (часы)	Пакет ингибиторов коррозии	Площадь поверхности (см ²)	Тыс.доля дюйма/год	Мм/год	Фунты/фут ²
L80	Пример 1 (50% разведение)	72	1,5% CI-5 0,15% CI-1A	28,0774	59,40628395	1,509	0,020
P110	Пример 1 (50% разведение)	72	1,5% CI-5 0,15% CI-1A	28,922	41,69960594	1,059	0,014
P110	Пример 1 (50% разведение)	72	2,0% CI-5 0,2% CI-1A	28,922	38,85501433	0,987	0,013
L80	Пример 2 (50% разведение)	6	0,5% CI-5 0,025% CI-1A	28,0774	278,6907877	7,079	0,008
N80	Пример 2 (50% разведение)	6	0,5% CI-5 0,025% CI-1A	28,0774	175,028233	4,446	0,005
J55	Пример 2 (50% разведение)	6	0,5% CI-5 0,025% CI-1A	28,922	169,6640864	4,309	0,005
P110	Пример 2 (50% разведение)	6	0,5% CI-5 0,025% CI-1A	28,922	214,4189945	5,446	0,006
QT-900	Пример 2 (50% разведение)	6	0,5% CI-5 0,025% CI-1A	34,31	94,21005901	2,393	0,003
1018CS	Пример 2 (50% разведение)	6	0,5% CI-5 0,025% CI-1A	33,22	1000,529698	25,413	0,028

Таблица 14. Сравнение коррозионных испытаний МЭА-НСI с использованием различных добавок - в течение 6 ч испытания на различных стальных пластинах при температуре 110°C (плотность пластины 7,86 г/см³)

Пластина	Жидкость	Пакет ингибиторов коррозии	Площадь поверхности (см ²)	Тыс.доля дюйма/год	Мм/год	Фунты/ фут ²
L80	Пример 2 (50% разведение)	0,75% CI-5 0,05% CI-1A	28,0774	458,407277	11,644	0,013
N80	Пример 2	0,75% CI-5	28,0774	460,4909464	11,696	0,013
	(50% разведение)	0,05% CI-1A				
J55	Пример 2 (50% разведение)	0,75% CI-5 0,05% CI-1A	28,922	147,6659113	3,751	0,004
P110	Пример 2 (50% разведение)	0,75% CI-5 0,05% CI-1A	28,922	249,3126516	6,333	0,007
QT-900	Пример 2 (50% разведение)	0,75% CI-5 0,05% CI-1A	34,31	165,4004656	4,201	0,005
1018CS	Пример 2 (50% разведение)	0,75% CI-5 0,05% CI-1A	33,22	195,2628915	4,960	0,005
L80	Пример 2 (50% разведение)	1,0% CI-5 0,075% CI-1A	28,0774	616,2452371	15,653	0,017
N80	Пример 2 (50% разведение)	1,0% CI-5 0,075% CI-1A	28,0774	515,9686453	13,106	0,014
P110	Пример 2 (50% разведение)	1,0% CI-5 0,075% CI-1A	28,922	297,3546433	7,553	0,008

Таблица 15. Сравнение коррозионных испытаний МЭА-НСI с использованием различных добавок - различное время испытания на различных стальных пластинах при различных температурах (плотность пластин 7,86 г/см³)

Пластина	Жидкость	Температура °C	Время испытания (часы)	Пакет ингибиторов коррозии	Площадь поверхности (см ²)	Тыс.доли дюйма/год	Мм/год	Фунты/ фут ²
1018CS	Пример 1 (разведение до 10% от исходного раствора)	40	6	0,5% CI-5 0,025% CI-1A 0,1% NE-1	33,22	39,185	0,995	0,001
1018CS	Пример 1 (разведение до 25% от исходного раствора)	40	6	0,5% CI-5 0,025% CI-1A 0,1% NE-1	33,22	37,864	0,962	0,001
1018CS	Пример 1 (разведение до 33% от исходного раствора)	40	6	0,5% CI-5 0,025% CI-1A 0,1% NE-1	33,22	39,405	1,001	0,001
1018CS	Пример 1 (разведение до 10% от исходного раствора)	70	6	0,5% CI-5 0,025% CI-1A 0,1% NE-1	33,22	129,441	3,288	0,004
1018CS	Пример 1 (разведение до 25% от исходного раствора)	70	6	0,5% CI-5 0,025% CI-1A 0,1% NE-1	33,22	123,278	3,131	0,003

1018CS	Пример 1 (разведение до 33% от исходного раствора)	70	6	0,5% CI-5 0,025% CI-1A 0,1% NE-1	33,22	139,788	3,551	0,004
L80	Пример 1 (50% разведение)	150	4	3% CI-5 0,3% CI-1A	28,0774	1383,426	35,139	0,026
J55	Пример 1 (разведение до 90% от исходного раствора)	110	6	1,5% CI-6 0,15% CI-1A	28,922	227,567	5,780	0,006
J55	Пример 1 (разведение до 90% от исходного раствора)	110	6	1,25% CI-6 0,1% CI-1A	28,922	313,790	7,970	0,009
L80	Пример 1 (разведение до 90% от исходного раствора)	110	6	1,25% CI-6 0,1% CI-1A	28,0774	714,178	18,140	0,020
N80	Пример 1 (разведение до 90% от исходного раствора)	110	6	1,25% CI-6 0,1% CI-1A	28,0774	1172,325	29,777	0,033
P110	Пример 1 (разведение до 90% от исходного раствора)	110	6	1,25% CI-6 0,1% CI-1A	28,922	1038,971	26,390	0,029
QT-900	Пример 1 (разведение до 90% от исходного раствора)	110	6	1,25% CI-6 0,1% CI-1A	34,31	663,520	16,853	0,019
1018CS	Пример 1 (разведение до 90% от исходного раствора)	110	6	1,25% CI-6 0,1% CI-1A	33,22	779,731	19,805	0,022
L80- CR13	Пример 1 (разведение до 90% от исходного раствора)	110	3	1,25% CI-6 0,1% CI-1A	8,47	286,649	7,281	0,004
J55	Пример 1 (разведение до 90% от исходного раствора)	110	6	0,75% CI-5 0,05% CI-1A	28,922	135,276	3,436	0,004
L80	Пример 1 (разведение до 90% от исходного раствора)	110	6	0,75% CI-5 0,05% CI-1A	28,0774	201,335	5,114	0,006
N80	Пример 1 (разведение до 90% от исходного раствора)	110	6	0,75% CI-5 0,05% CI-1A	28,0774	178,154	4,525	0,005
P110	Пример 1 (разведение до 90% от исходного раствора)	110	6	0,75% CI-5 0,05% CI-1A	28,922	189,134	4,804	0,005
QT-900	Пример 1 (разведение до 90% от исходного раствора)	110	6	0,75% CI-5 0,05% CI-1A	34,31	165,187	4,196	0,005
	90% от исходного раствора)							
QT-800	Пример 1 (разведение до 90% от исходного раствора)	110	6	0,75% CI-5 0,05% CI-1A	34,31	135,134	3,432	0,004
1018CS	Пример 1 (разведение до 90% от исходного раствора)	110	6	0,75% CI-5 0,05% CI-1A	33,22	270,330	6,866	0,008

CI-6: патентованный ингибитор коррозии, включающий цитраль и коричный альдегид.

CI-4A: пропаргиловый спирт с метилоксираном.

Таблица 16. Сравнение коррозионных испытаний МЭА-НСI с использованием различных добавок - различное время испытания на различных стальных пластинах при температуре 120°C (плотность пластины 7,86 г/см³)

Пластина	Жидкость	Время испытания (часы)	Пакет ингибиторов коррозии	Площадь поверхности (см ²)	Тыс.доли дюйма/год	Мм/год	Фунты/фут ²
P110	Пример 1 (разведение до 20% от исходного раствора)	6	0,90% CI-5 CNE	28,922	787,8886636	20,012	0,022
QT-900	Пример 1 (разведение до 20% от исходного раствора)	6	0,90% CI-5 CNE	34,31	1283,771913	32,608	0,036
P110	Пример 1 (разведение до 20% от исходного раствора)	6	1,0% CI-5 CNE	28,922	875,6285116	22,241	0,025
P110	Пример 1 (разведение до 20% от исходного раствора)	6	1,25% CI-5 CNE	28,922	602,5477167	15,305	0,017
P110	Пример 1 (разведение до 20% от исходного раствора)	6	1,5% CI-5 CNE	28,922	787,635811	20,006	0,022
QT-100	Пример 1 (разведение до 20% от исходного раствора)	2	1,25% CI-5 CNE	28,922	221,4988669	5,626	0,002
QT-1300	Пример 1 (разведение до 20% от исходного раствора)	2	1,25% CI-5 CNE	29,7	549,5832215	13,959	0,005
QT-100	Пример 1 (разведение до 20% от исходного раствора)	3	1,25% CI-5 CNE	28,922	293,3090019	7,450	0,004
QT-1300	Пример 1 (разведение до 20% от исходного раствора)	3	1,25% CI-5 CNE	29,7	523,4829431	13,296	0,007
QT-100	Пример 1 (разведение до 20% от исходного раствора)	4	1,25% CI-5CNE	28,922	429,3436941	10,905	0,008

CI-5CNE означает пакет ингибиторов коррозии, содержащий CI-5, KI и неэмульгатор.

Таблица 17. Сравнение коррозионных испытаний МЭА-НСI с использованием различных добавок - время испытания 6 ч на различных стальных пластинах при температуре 90°C (плотность пластин 7,86 г/см³)

Пластина	Жидкость	Пакет ингибиторов коррозии	Площадь поверхности (см ²)	Тыс. доли дюйма/год	Мм/год	Фунты/фут ²
P110	Пример 2 (разведение до 20% от исходного раствора)	0,5% CI-5CNE	34,839	215,158445	5,465	0,006
QT-100	Пример 2 (разведение до 20% от исходного раствора)	0,5% CI-5CNE	30,129	244,1796076	6,202	0,007
QT-1300	Пример 2 (разведение до 20% от исходного раствора)	0,5% CI-5CNE	32,064	329,1078442	8,359	0,009
P110	Пример 2 (разведение до 20% от исходного раствора)	0,5% CI-5CNE	34,839	221,8755867	5,636	0,006
QT-100	Пример 2 (разведение до 20% от исходного раствора)	0,5% CI-5CNE	30,129	276,7045255	7,028	0,008
QT-1300	Пример 2 (разведение до 20% от исходного раствора)	0,5% CI-5CNE	32,064	342,56409	8,701	0,010

Таблица 18. Сравнение коррозионных испытаний МЭА-НСI с использованием различных добавок - время испытания 4 ч на пластинах из стали L80 при температуре 150°C (плотность пластин 7,86 г/см³)

Жидкость	Пакет ингибиторов коррозии	Площадь поверхности (см ²)	Тыс. доли дюйма/год	Мм/год	Фунты/фут ²
Пример 2 (50% разведение)	3,0% CI-5 0,3 % CI-1A	31,806	1361,945612	34,593	0,025
Пример 2 (50% разведение)	2,5% CI-5	31,806	1575,428604	40,016	0,029
(50% разведение)	0,25% CI-1A				

Таблица 19. Сравнение коррозионных испытаний МЭА-НСI с использованием различных добавок - разное время испытания на пластинах из стали L80 при температуре 150°C (плотность пластин 7,86 г/см³)
(площадь поверхности пластин 31,806 см²)

Жидкость	Время испытания (часы)	Пакет ингибиторов коррозии	Тыс. доли дюйма/год	Мм/год	Фунты/фут ²
Пример 3 (50% разведение)	4	2,5% CI-5 0,25% CI-1A	1455,409087	36,967	0,027
Пример 3 (50% разведение)	4	3,0% CI-5 0,3% CI-1A	1308,14376	33,227	0,024
Пример 3 (50% разведение)	4	3,0% CI-5 0,3% CI-1A 1,0% 6-3	958,7766021	24,353	0,018
Пример 3 (50% разведение)	4	2,75% CI-5 0,25% CI-1A 1,0% 6-3	1047,066822	26,595	0,019
Пример 3 (50% разведение)	4	2,75% CI-5 0,25% CI-1A 2,0% 6-3	1672,685799	42,486	0,031
Пример 3 (50% разведение)	5	3,0% CI-5 0,3% CI-1A 1,0% 6-3	1338,424546	33,996	0,031

6-3 относится к этоксилату с короткой цепью из С6 и 3 этоксилатных групп, действующему как не-

ионное поверхностно-активное вещество/растворитель.

Таблица 20. Сравнение коррозионных испытаний МЭА-НСI с использованием различных добавок - разное время испытание на различных стальных пластинах при температуре 120°C (плотность пластин 7,86 г/см³)
(площадь поверхности пластин 31,806 см²)

Пластины	Жидкость	Время испытания (часы)	Пакет ингибиторов коррозии	Площадь поверхности (см ²)	Тыс. доли дюйма/год	Мм/год	Фунты/фут ²
P110	Пример 1 (разведение до 20% от исходного раствора)	6	0,90% CI-5CNE	28,922	787,8886636	20,012	0,022
QT-900	Пример 1 (разведение до 20% от исходного раствора)	6	0,90% CI-5CNE	34,31	1283,771913	32,608	0,036
P110	Пример 1 (разведение до 20% от исходного раствора)	6	1,0% CI-5CNE	28,922	875,6285116	22,241	0,025
P110	Пример 1 (разведение до 20% от исходного раствора)	6	1,25% CI-5CNE	28,922	602,5477167	15,305	0,017
P110	Пример 1 (разведение до 20% от исходного раствора)	6	1,5% CI-5CNE	28,922	787,635811	20,006	0,022
QT-100	Пример 1 (разведение до 20% от исходного раствора)	2	1,25% CI-5CNE	28,922	221,4988669	5,626	0,002
QT-1300	Пример 1 (разведение до 20% от исходного раствора)	2	1,25% CI-5CNE	29,7	549,5832215	13,959	0,005
QT-100	Пример 1 (разведение до 20% от исходного раствора)	3	1,25% CI-5CNE	28,922	293,3090019	7,450	0,004
QT-1300	Пример 1 (разведение до 20% от исходного раствора)	3	1,25% CI-5CNE	29,7	523,4829431	13,296	0,007
QT-100	Пример 1 (разведение до 20% от исходного раствора)	4	1,25% CI-5CNE	28,922	429,3436941	10,905	0,008

Таблица 21. Сравнение коррозионных испытаний МЭА-НСI с использованием различных добавок - время испытания 6 ч на различных стальных пластинах при температуре 90°C (плотность пластин 7,86 г/см³)

Пластина	Жидкость	Пакет ингибиторов коррозии	Площадь поверхности и (см ²)	Тыс.доли дюйма/год	Мм/год	Фунты / фут ²
P110	Пример 2 (разведение до 20%)	0,5% CI-5CNE	34,839	215,158445	5,465	0,006
QT-100	Пример 2 (разведение до 20%)	0,5% CI-5CNE	30,129	244,1796076	6,202	0,007
QT-1300	Пример 2 (разведение до 20%)	0,5% CI-5CNE	32,064	329,1078442	8,359	0,009
P110	Пример 2 (разведение до 20%)	0,5% CI-5CNE	34,839	221,8755867	5,636	0,006
QT-100	Пример 2 (разведение до 20%)	0,5% CI-5CNE	30,129	276,7045255	7,028	0,008
QT-1300	Пример 2 (разведение до 20%)	0,5% CI-5CNE	32,064	342,56409	8,701	0,010

CI5-CNE является ингибитором коррозии CI-5, комбинированным с иодидом калия, растворенным в нем, и с не-эмульгатором.

Таблица 22. Сравнение коррозионных испытаний МЭА-НСI с использованием различных добавок - время испытания 4 ч на пластинах из стали L80 при температуре 150°C (плотность пластины 7,86 г/см³) (площадь поверхности пластин 31,806 см²)

Пластина	Жидкость	Пакет ингибиторов коррозии	Тыс.доли дюйма/год	Мм/год	Фунты/фут ²
L80	Пример 2 (разведение до 50%)	3,0% CI-5 0,3% CI-1A	1361,945612	34,593	0,025
L80	Пример 2 (разведение до 50%)	2,5% CI-5 0,25% CI-1A	1575,428604	40,016	0,029

Таблица 23. Сравнение коррозионных испытаний МЭА-НСI с использованием различных добавок - разное время испытания на пластинах из стали L80 при температуре 150°C (плотность пластин 7,86 г/см³) (площадь поверхности пластин 31,806 см²)

Жидкость	Время испытания (часы)	Пакет ингибиторов коррозии	Тыс.доли дюйма/год	Мм/год	Фунты/фут ²
Пример 3 (разведение до 50%)	4	2,5% CI-5 0,25% CI-1A	1455,409087	36,967	0,027
Пример 3 (разведение до 50%)	4	3,0% CI-5 0,3% CI-1A	1308,14376	33,227	0,024
Пример 3 (разведение до 50%)	4	3,0% CI-5 0,3% CI-1A 1,0% 6-3	958,7766021	24,353	0,018
Пример 3 (разведение до 50%)	4	2,75% CI-5 0,25% CI-1A 1,0% 6-3	1047,066822	26,595	0,019
Пример 3 (разведение до 50%)	4	2,75% CI-5 0,25% CI-1A 2,0% 6-3	1672,685799	42,486	0,031
Пример 3 (разведение до 50%)	5	3,0% CI-5 0,3% CI-1A 1,0% 6-3	1338,424546	33,996	0,031

Что касается коррозионного воздействия композиции на типичную сталь сорта, пригодного для нефтяной промышленности, было установлено, что оно явно значительно ниже приемлемых пределов коррозии, установленных промышленностью для определенных применений, таких как применение для предварительной обработки или низкотемпературной обработки против накипи.

Проведенные коррозионные испытания помогают определить влияние использования такой модифицированной кислотной композиции в соответствии с настоящим изобретением по сравнению с про-

мышленным стандартом (смесями HCl или любыми другими смесями минеральных или органических кислот) при воздействии в условиях различных температур и марок стали.

Результаты, полученные для композиции, содержащей только HCl, были использованы в качестве основы для сравнения с другими композициями. Результаты из табл. 3 показывают, что композиция согласно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения демонстрирует существенное улучшение (более чем в два раза) по сравнению с 15% раствором HCl при обработке пластин из стали 1018 при температуре 110°C в течение периода 6 ч.

Кроме того, композиции в соответствии с предпочтительными вариантами осуществления настоящего изобретения позволят конечному пользователю использовать альтернативу обычным кислотам, которые обладают преимуществами эксплуатационных характеристик в скважине, преимуществами транспортировки и/или хранения, а также преимуществами в отношении здоровья, безопасности и снижения вреда для окружающей среды. Улучшение контроля коррозии является преимуществом настоящего изобретения по сравнению с использованием HCl при температурах выше 90°C. Снижение коррозионной активности для кожи, природа контролируемого расхода и высокая солеустойчивость являются другими преимуществами в зависимости от предпочтительных вариантов осуществления композиций согласно настоящему изобретению.

Испытание растворения.

Чтобы оценить эффективность модифицированной кислоты в соответствии с предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения, были проведены испытания на растворение для изучения способности растворения различных композиций при воздействии на карбонат кальция (табл. 24) и доломит (табл. 25). Испытания проводили при температуре 23°C и сравнивали с эффективностью раствора 15% HCl и 28% HCl. Результаты представлены в табл. 24 и 25 ниже.

Таблица 24. Результаты растворения для различных кислотных композиций и общей растворимости

Жидкость	Исходная масса	Финальная масса	Потеря массы/ г	Растворимость в кислоте, %	Общая растворимость - кг/м ³
HCl 15%	20,0142	9,3023	10,7119	53,52	214
HCl 15%	25,0018	15,4885	9,5133	38,05	190
HCl 28%	20,0032	0,9922	19,011	95,04	380
HCl 28%	25,0024	3,84442	21,15798	84,62	423
МЭА:HCl 1:5,8	15,0432	3,5958	11,4474	76,10	229
МЭА:HCl 1:3,5	15,0434	5,9654	9,078	60,35	182
МЭА:HCl 1:3,8	15,0422	5,0306	10,0116	66,56	200
МЭА:HCl 1:4,1	15,0134	4,1962	10,8172	72,05	216
МЭА:HCl 1:4,7	15,0513	3,5523	11,499	76,40	230
МЭА:HCl 1:6,4	15,0328	1,4028	13,63	90,67	273
МЭА:HCl 1:7	15,00576	0,2064	14,79936	98,62	296
МЭА:HCl 1:9,9	18,5574	6,4458	18,5594	74,22	371
ДЭА:HCl 1:3,5	15,0222	5,6072	9,415	62,67	188
ДЭА:HCl 1:4,1	15,0356	4,0526	10,983	73,05	220

Таблица 25. Испытание на растворимость в кислоте с измельченным доломитом (при 23°C) с использованием объема 50 мл композиции

Жидкость	Исходная масса	Финальная масса	Потеря масса / г	Растворимость в кислоте, %	Общая растворимость - кг/м ³
Пример 1	15,032	5,5323	9,4997	63,20	190
Пример 2	20,0028	6,8672	13,1356	65,67	263
Пример 3	25,0089	8,8639	16,145	64,56	323
Пример 1 разведение до 50%	10,0318	5,198	4,8338	48,18	97
Пример 2 разведение до 50%	15,0263	8,4886	6,5377	43,51	131
Пример 1 разведение до 50%	20,0024	11,8339	8,1685	40,84	163

Уровень расхода.

Испытания проводили для оценки реакционной способности композиций в соответствии с предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения.

Определение скорости реакции синтетической кислоты при 60°C.

Заданное количество синтетической кислоты нагревали до 60°C на водяной бане. Затем раствор помещали на весы, и предварительно взвешенную плитку из карбоната кальция погружали в нагретый раствор. Массу регистрировали с интервалом в 1 мин в течение 30 мин. По зарегистрированной массе рассчитывали процент потери массы, и наносили на график как функцию времени.

На основании полученных данных две различные концентрации одной и той же композиции в соответствии с предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения имели сопоставимые скорости расходования по сравнению с двумя концентрациями контрольной кислотной композиции (HCl

при 15 и 28%). Графическое представление испытания приведено на фиг. 1 и 2.

Хотя это изобретение демонстрирует более методическую скорость реакции по сравнению с 15% HCl, композиция является более реакционноспособной, чем большинство типичных модифицированных, комплексных или синтетических кислот, в концентрациях от 33 до 90%, что очень близко к скорости реакции 15% HCl при разведении 90% (90% кислоты - 10% воды). Наличие более безопасной модифицированной кислотной системы, которая реагирует значительно быстрее, чем другие более безопасные модифицированные кислотные системы, является преимуществом в применении для жидкости, закачиваемой перед жидкостью для гидроразрыва, где целью кислоты является очистка от остаточного цемента перфорационных отверстий и помощь в снижении давления пробоя или совокупного давления на ранних стадиях обработки для интенсификации притока (ГРП или матрикса). Полезно иметь кислотную систему, которую можно хранить на месте в виде концентрата (обеспечивая высокий уровень безопасности даже в форме концентрата), которая затем может быть оперативно доставлена и разбавлена или смешана до необходимой концентрации. Когда встречаются трудные участки обработки скважины (высокое давление пробоя), концентрация может быть увеличена, тем самым сокращая время, необходимое для достижения желаемой скорости закачки следующей флюидной системы.

Испытание стабильности.

Испытания проводили с использованием климатической камеры для испытания на старение под давлением с тефлоновым покрытием, чтобы оценить стабильность композиции из примера 1 при различных температурах. Испытания проводили при давлении 400 фунтов на кв.дюйм. Результаты испытаний приведены в табл. 26 ниже.

Таблица 26. Испытание на стабильность с использованием герметизированной климатической камеры для оценки старения с тефлоновым покрытием

Жидкость	Температура (°C)	Давление (ф./кв.дюйм)	Длительность испытания (часы)	pH до расхода	pH после расхода	pH после термической обработки	Растворимость до испытания (кг/м ³)	Осаждение
Пример 1, разведение до 50%	150	400	16	0,2	2,5	2,2	110	Нет
Пример 1, разведение до 50%	175	400	16	0,15	2,4	2,3	110	Нет
Пример 1, разведение до 50%	190	400	18	0,17	2,6	2,5	110	Нет
Пример 1, разведение до 50%	200	400	24	0,08	2,5	5,2	110	Легкий коричневый органический материал

Испытание воздействия на кожу.

Целью данного испытания была оценка кожного раздражения и коррозионной активности композиции из примера 1 после однократного нанесения на кожу композиций МЭА-HCl с молярным соотношением 1:4,1.

Испытуемая поверхность (кожа человека, расположенная на тыльной стороне кисти) была подвергнута воздействию композиции МЭА-HCl в молярном соотношении 1: 4,1. Визуальное наблюдение подвергнутых воздействию участков проводили через промежутки времени 15, 30, 45 и 60 мин. Поверхность была вымыта после воздействия, и результаты были зарегистрированы как визуальные наблюдения поверхности кожи.

Зарегистрированные наблюдения показывают, что не было никакого образования нарывов или эффекта покраснения на открытой коже во время и после воздействия испытуемой композиции.

Дермальное испытание (Испытание на кроликах).

Исследование повреждения кожи/кожного раздражения проводили на кроликах-альбиносах с использованием композиции из примера 1 для определения потенциала повреждения кожи испытуемого материала.

Первое животное обрабатывали 0,5 мл неразбавленного тестируемого материала, чтобы обеспечить предварительно определенное время наблюдения обработанных участков на предмет кожного раздражения и дефектов. Первый обработанный участок промывали и наблюдали через 3 мин. Второй участок обрабатывали и покрывали повязкой на 1 ч, затем промывали; наблюдали как первый, так и второй тестовые участки. Третий обработанный участок покрывали повязкой на 4 ч. Через один час после снятия повязки и промывания третьего участка на всех трех участках испытания наблюдались признаки раздражения и/или повреждения кожи. На основании результатов первого получившего обработку животного у

каждого из двух дополнительных животных затем проводили обработку одного интактного участка с 4-часовым испытанием. Наблюдения раздражения и повреждения кожи у всех животных проводили через ~ 1, 24, 48 и 72 ч и (только у первого животного) через 7, 10 и 14 дней после снятия повязки после 4-часовой обработки.

Разрушение ткани (некроз) не наблюдалось ни у одного животного в течение периода оценки повреждения кожи. Испытуемый материал признан некоррозионным по критериям Министерства транспорта США при нанесении на неповрежденную кожу кроликов-альбиносов.

Кожное раздражение наблюдалось у двух животных в сегменте первичного раздражения кожи испытания. Первичный индекс раздражения (ПИИ), равный 1,3, был получен на основании 1, 24, 48 и 72-часовых наблюдений (только участок 4-часового воздействия) для раздражения, и это значение использовали для назначения описательной оценки легкого раздражения.

Контроль отложений сульфида железа.

Композицию согласно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения испытывали на ее способность к растворению сульфида железа. Результаты оценки рабочих характеристик приведены в табл. 27 ниже.

Таблица 27. Испытание на кислоторастворимость с сульфидом железа (при 23°C)

Жидкость	Объем кислоты (мл)	Исходная масса (г)	Финальная масса (г)	Потеря массы (г)	Растворимость в кислоте (%)	Общая растворимость (кг/м ³)
Пример 1	50	10,0002	1,5195	8,4807	84,81	170
Пример 2	50	15,0019	3,2539	11,748	78,31	235
Пример 3	50	15,0048	1,0725	13,9323	92,85	279

Приведенные выше результаты иллюстрируют еще одно ценное приложение композиции в соответствии с предпочтительными вариантами осуществления настоящего изобретения для растворения сульфида железа, обычно встречающегося в нефтяном месторождении.

Совместимость с эластомерами.

Когда обычные уплотнительные элементы, используемые в нефтегазовой промышленности, вступают в контакт с кислотными составами, они имеют тенденцию разрушаться или, по меньшей мере, демонстрируют признаки повреждения. Ряд уплотнительных элементов, общих для деятельности в этой отрасли, подвергали воздействию композиции в соответствии с предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения для оценки влияния композиции на их целостность. Более конкретно, затвердевание и высыхание, а также потеря механической целостности уплотнительных элементов могут иметь существенные последствия для эффективности определенных процессов, поскольку при поломках требуется замена дефектных уплотнительных элементов. Испытания проводили для оценки влияния воздействия композиции из примера 1 на различные эластомеры. Долговременное (72-часовое воздействие) испытание эластомера на концентрированном продукте из примера 1 при 70°C и 28000 кПа показало незначительную деградацию или отсутствие деградации различных эластомеров, включая герметизирующие элементы типа Nitrile® 70, Viton® 75, Aflas® 80; результаты приведены в табл. 28. Это указывает, что композиция из примера 1 совместима с различными эластомерами, обычно используемыми в нефтегазовой промышленности.

Таблица 28. Данные по эластомерной совместимости для 100% композиции из примера 1-3 дня при 70°C

Эластомер	Масса до обработки (г)	Масса после обработки (г)	Изменение массы (г)	Толщина до обработки (мм)	Толщина после обработки (мм)
Viton V75 240	0,3454	0,3556	-0,0102	3,47	3,55
Nitrile N70 240	0,2353	0,2437	-0,0084	3,53	3,5
EPDM E70 126	0,114	0,1195	-0,0055	2,58	2,65

Испытание образования червоточин.

Многочисленные исследования процесса образования червоточин при кислотной обработке карбонатов показали, что характер растворения, создаваемый проточной кислотой, можно охарактеризовать как один из трех типов: (1) компактное растворение, при котором большая часть кислоты расходуется вблизи горной породы; (2) образование червоточин, при котором растворение продвигается быстрее на концах небольшого количества высокопроводящих микроканалов, т.е. червоточин, чем на окружающих стенках; и (3) равномерное растворение.

Модель образующегося растворения зависит от скорости внедрения, которая определяется как скорость кислоты, протекающей через пористую среду. Скорость внедрения связана со скоростью закачки (скорость внедрения=скорость закачки/(область низкой пористости)). Компактные характеристики растворения создаются при относительно низких скоростях закачки, характеристики червоточин создаются при промежуточных скоростях, а однородные характеристики растворения - при высоких скоростях.

Эта скорость внедрения на вершине червоточины контролирует распространение червоточины. Оптимальную скорость закачки кислоты затем рассчитывают на основе полуэмпирической корреляции потока. При оптимальной скорости закачки для данного объема кислота проникает дальше всего в пласт,

что приводит к наиболее эффективному результату кислотной интенсификации. Структуры червоточины меняются от большого диаметра при низкой скорости внедрения до тонких червоточин при условиях оптимальной скорости до более разветвленных структур при высокой скорости внедрения.

В промышленности было признано, что скорость внедрения дает режим червоточины, если оптимальная скорость внедрения, при которой для данного объема кислота проникает дальше всего в пласт, приводит к наиболее эффективному результату кислотной интенсификации. Структуры червоточины меняются от большого диаметра при низкой скорости внедрения до тонких червоточин при оптимальных условиях до более разветвленной структуры при высокой скорости внедрения. На фиг. 3 показан пример, иллюстрирующий три модели червоточины.

В этой серии экспериментальных испытаний изучали композицию из примера 1 (разбавленную до 90% концентрации). Эта композиция разработана в виде водной синтетической кислоты с низким уровнем опасности/ низкой коррозией, улучшенной за счет добавления запатентованных средств нефтепромысловой химии для замены стандартных смесей HCl, особенно для высоких и сверхвысоких температур.

Кислотную систему в соответствии с настоящим изобретением сравнивали с 15% HCl при точно таких же условиях испытаний. Кривую эффективности червоточины (объем пор до прорыва в зависимости от скорости движения) определяли для обеих кислотных систем для сравнения. Был сделан вывод, что испытанная композиция имеет такой же оптимальный объем пор прорыва при примерно на 11% более низком значении и примерно на 18% сниженной оптимальной скорости внедрения по сравнению с HCl.

Параметры испытания.

Были проведены две серии экспериментов по матричной кислотной обработке с целью оценки эффективности композиции из примера 1 по сравнению с 15% HCl. В экспериментах использовали 90% концентрацию композиции из примера 1, содержащей 0,3 об.% обычного коммерческого ингибитора коррозии, а в другой серии экспериментов использовали 15% раствор HCl с 0,3 об.% ингибитора коррозии. Эксперименты проводили с использованием известняковых кернов Индианы.

Все керны были 1,5 дюйма в диаметре и 8 дюймов в длину. Средняя пористость образцов керна составляла 14%, а средняя проницаемость составляла 13 мД. Противодействие, используемое в этих экспериментах, составило 2000 фунтов на квадратный дюйм. Температура испытания составила 180°F (82°C). Известняковые керны были выбраны, поскольку они помогают моделировать геологию, наиболее часто встречающуюся на месторождениях в Северной Америке.

Процедура испытания.

Устройство для матричной кислотной обработки состоит из насосной системы, системы накопления, ячейки для удержания керна, системы поддержания давления, системы нагревания и системы сбора данных. Шприцевой насос Teledyne Isco® использовали для подачи воды и кислоты с постоянной скоростью. Регулятор противодействия был использован для поддержания необходимого минимального давления в системе на 2000 фунтов на квадратный дюйм.

Ограничивающее давление было установлено на 400-500 ф./кв. дюйм выше, чем давление закачки, чтобы избежать утечки жидкости. Две нагревательные ленты были использованы для нагрева держателя керна и закачиваемой жидкости для высокотемпературных испытаний. Во время эксперимента в системе сначала нагнетали давление, закачивая воду, как только поток достигал устойчивого состояния; проницаемость рассчитывали по измеренному перепаду давления в ячейке содержания керна. Затем систему нагревали до температуры эксперимента. Когда заполненная система, жидкость, ячейка содержания керна и керн достигали целевой температуры, закачку воды прекращали и начинали закачку кислоты.

Закачку прекращали, когда червоточины проникали в керн, и время закачки кислоты регистрировали для расчета объема пор прорыва. Для каждого экспериментального условия было выполнено 4-6 индивидуальных испытаний с одинаковыми параметрами температуры и давления. Единственным условием, которое меняли, была скорость закачки. Скорость варьировала в диапазоне, пока не было найдено оптимальное состояние. Модель Buijse and Glasbergen (2005) была использована для получения отношения эффективности червоточины путем подгонки полученных экспериментальных данных.

Свойства кернов.

Керны, используемые для испытаний, имели диаметр 1,5 дюйма и длину 8 дюймов. Образцы известняка Индианы были получены из одного образца обнажения, чтобы обеспечить линейные свойства.

Результаты экспериментов.

Результаты экспериментов для HCl приведены в таблице 29 ниже. Результаты экспериментов для композиции из примера 1 (при концентрации 90%) приведены в таблице 30.

Таблица 29. Эксперимент с образованием червоточин - результаты эксперимента для HCl

№ зерна	Скорость закачки кислоты (мл/мин)	Скорость внедрения (см/мин)	Объем пор для разрыва
IC2	10	6,39	0,52
IC1	8	4,53	0,60
IC3	7	4,97	0,60
IC5	5	3,47	0,51
IC6	3	2,10	0,47
IC16	2	1,56	0,64
IC18	0,8	0,62	2,93

Таблица 30. Эксперимент с образованием червоточин - результаты эксперимента для композиции из примера 1 (при концентрации 90%)

№ зерна	Скорость закачки кислоты (мл/мин)	Скорость внедрения (см/мин)	Объем пор для разрыва
IC111	10	6,37	0,63
IC108	5	3,01	0,46
IC112	3	1,92	0,49
IC5109	2	1,2	0,57
ICA16	1	0,57	2,11

Оптимальные условия для двух серий экспериментов с уравнением Buijse and Glasbergen приведены в табл. 31.

Фиг. 4 является графическим представлением результатов испытания взаимосвязи эффективности червоточины с использованием композиции в соответствии с предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения. Полученные и нанесенные данные коррелируют с объемом пор прорыва в зависимости от скорости внедрения. Считается, что самая низкая точка каждой кривой обеспечивает оптимальные условия для каждой кислотной композиции.

КТ-сканы для обеих композиций из примера 1 (при концентрации 90%) показаны на фиг. 5A, B, C, D и E. КТ-сканы изображают зерно LDA16 (фиг. 5A), IC108 (фиг. 5D), IC109 (фиг. 5B), IC111 (фиг. 5E) и IC112 (фиг. 5C). Изображения располагаются от самой низкой скорости внедрения (0,57 см/мин) до максимальной скорости внедрения (6,37 см/мин). Поведение червоточины следует общепринятой схеме: при низкой скорости внедрения червоточины являются более разветвленными, а при высокой скорости внедрения червоточины являются более однородными и прямыми.

Таблица 31. Оптимальные условия, полученные из результатов эксперимента № 1 по образованию червоточин

Оптимальные условия		
	HCl	Пример 1 (90% конц.)
Оптимальный объем пор прорыва	0,46	0,41
Оптимальная скорость внедрения	1,97	1,62
Разница оптимального объема пор прорыва		11%
Разница оптимальной скорости внедрения		18%

Согласно теории оптимальной эффективности червоточины, диаметр червоточины должен увеличиваться, когда скорость закачки уменьшается, и интенсификация начинает терять эффективность при низких скоростях закачки. Это не наблюдается во время этого исследования с использованием композиции из примера 1 (при концентрации 90%). При низкой скорости закачки (0,8 мл/мин (0,5 см/мин)) в зерне HCl образовалась червоточина большого диаметра, и скорость распространения червоточины была низкой. Испытание остановили, потому что рукав для ограничения давления был сломан из-за компактного растворения, демонстрируемого HCl. Напротив, композиция из примера 1 (при концентрации 90%) демонстрировала диаметр червоточины, аналогичный более оптимальной скорости закачки (более высокой скорости закачки). При 1,2 см/мин червоточины, созданные композицией из примера 1 (при концентрации 90%), были намного меньше (что необходимо), чем те, которые были обеспечены композицией 15% HCl. Это показывает, что композиция из примера 1 (при концентрации 90%) в соответствии с предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения в целом имеет более высокую эффективность интенсификации по сравнению с HCl, особенно при более низкой скорости закачки.

Предварительные наблюдения из испытаний эффективности червоточины: оптимальная скорость закачки для композиции из примера 1 (при концентрации 90%) ниже, чем 15% HCl, что обеспечивает преимущество перед HCl в испытании с кислотной системой. Эта характеристика помогает снизить требования к высокой скорости закачки, обычно используемой в полевых операциях, для достижения любого уровня эффективности в отношении производительности червоточины; оптимальный объем пор для прорыва для композиции из примера 1 (при концентрации 90%) подобен (оптимальному объему) для 15% HCl. С другими замедленными кислотами они имеют тенденцию к более низкой оптимальной скорости продвижения. Большинство из них, если не все, имеют более высокий оптимальный объем пор прорыва из-за более низких скоростей реакции. Композиция из примера 1 (при концентрации 90%) не

проявляет повышенного оптимального объема пор прорыва; и она обладает преимущественным потенциалом по сравнению с 15% HCl с точки зрения производительности червоточины. Преимущество более выражено при низкой скорости закачки. Для применений с ограниченной скоростью закачки композиция в соответствии с настоящим изобретением позволяет уменьшать необходимый объем кислоты в 2-4 раза с тем же результатом интенсификации.

Эффективность образования червоточин.

Чтобы сравнить эффективность образования червоточин для композиции из примера 1 (при концентрации 90%) и композиции с 15% HCl, была проведена некоторая работа по моделированию при двух значениях скорости продвижения.

Чтобы сравнить их эффективность, были смоделированы скорости внедрения (v_i) вблизи оптимальных условий примера 1 и при более низких условиях. Табл. 32 содержит соответствующие значения объема пор прорыва (PV_{bt}) при выбранных значениях скорости внедрения (v_i).

Таблица 32. Условия моделирования для композиции из примера 1 (90% конц.) и 15% HCl

Условия моделирования			
Вариант 1	$v_{i,1}$	HCl	Пример 1 (90% конц.)
	$PV_{bt,1}$	0,49	0,41
Вариант 2	$v_{i,2}$	0,6	0,6
	$PV_{bt,2}$	3,23	2,11

Работы по моделированию следовали модели Buijse-Glasbergen распространения червоточины. Уравнение выглядит следующим образом:

$$v_{wh} = \left(\frac{v_i}{PV_{bt,n}} \right) \times \left(\frac{v_i}{v_{i,n}} \right)^{-\gamma} \times \left\{ 1 - \exp \left[-4 \left(\frac{v_i}{v_{i,n}} \right)^2 \right] \right\}^2 \quad (1)$$

Для каждого из случаев значения $PV_{bt,n}$ и $v_{i,n}$ варьировали для оценки кислотных характеристик путем сравнения значений v_{wh} . Длину червоточины на каждом временном этапе рассчитывали путем простого вычисления того, насколько червоточина увеличилась, путем умножения скорости вершины червоточины на временной этап (в данном случае 0,1 мин) и добавления к длине червоточины на предыдущем временном этапе.

$$r_{wh} = r_{wi} + v_{wh} * 0.1 \quad (2)$$

Скин-фактор рассчитывали по упрощенной формуле Хокинса.

$$s = -\ln \left(\frac{r_{wh}}{r_w} \right) \quad (3)$$

Общий коэффициент продуктивности рассчитывали по формуле 4 ниже:

$$J_D = \frac{1}{\ln \left(\frac{r_e}{r_w} \right) + s} \quad (4)$$

Затем продуктивность каждой кислоты сравнивали со значениями J_D при общем значении скин-фактора 0 и 10.

$$\frac{J_D}{J_{Ds}} = \frac{\ln \left(\frac{r_e}{r_w} \right)}{\ln \left(\frac{r_e}{r_w} \right) + s} \quad (5)$$

где скин-фактор будет иметь значение 0 или 10. Затем это соотношение было отображено в зависимости от объема использованной кислоты. Для расчета: скорость закачки 2 барреля в минуту, пористость 14%, толщина ствола скважины 1000 футов, начальный радиус ствола скважины 0,4 фута, радиус пласта 2980 футов, давление в стволе скважины 3000 фунтов на квадратный дюйм, пластовое давление 5000 фунтов на квадратный дюйм, проницаемость 30 мД, вязкость флюида 1 сП и объемный коэффициент пласта 1,117.

Фиг. 6-10 представляют собой графики, полученные с этими условиями. Четыре кривые представляют рабочие характеристики обеих композиций при двух различных скоростях внедрения (композиция HCl (15%) и композиция из примера 1 (при концентрации 90%) как при 0,6, так и 1,6 см/мин). Фиг. 6 является графическим представлением скин-фактора по объему закачки для HCl (15%) и композиции из примера 1 (90% конц.). Фиг. 7 является графическим представлением коэффициента стимулированной продуктивности по времени для HCl (15%) и композиции из примера 1 (концентрация 90%). Фиг. 8 является собой графическим представлением длины продвижения червоточины по всему объему закачки HCl (15%) и композиции из примера 1 (концентрация 90%). Фиг. 9 является графическим представлением сравнения коэффициента продуктивности при 0 скин-факторе для HCl (15%) и композиции из примера 1 (90% конц.). Фиг. 10 является графическим представлением сравнения коэффициента продуктивности при скин-факторе 10 для HCl (15%) и композиции из примера 1 (концентрация 90%).

Как видно из фиг. 6-10, композиция из примера 1 (при концентрации 90%) демонстрирует явные превосходные характеристики при низкой скорости внедрения по сравнению с композицией с 15% HCl. Это означает, что если операция кислотной интенсификации имеет ограничение для скорости закачки

ниже оптимальной скорости внедрения 15% HCl, композиция из примера 1 (при концентрации 90%) имеет определенное преимущество по сравнению с 15% HCl.

Экологические испытания.

Была проведена серия испытаний для оценки воздействия моноэтаноламина на окружающую среду. Для испытания использовали исходный раствор моноэтаноламина с чистотой 98-99%. Раствор разбавляли при необходимости.

Определение острой летальной токсичности для морских веслоногих (Copepoda; Crustacea) (ISO 14669 (1999) Качество воды).

Это исследование проводили с целью определения токсичности в водной фазе моноэтаноламина для морских веслоногих ракообразных *Acartia tonsa*. Испытание на токсичность LC₅₀ для *A. tonsa* проводили в соответствии с планом исследования, за исключением следующих отклонений и помех, но оно отвечало всем другим соответствующим критериям достоверности. В окончательном испытании температура разбавляющей воды была ниже допустимых пределов максимум на 0,7°C, значение pH было ниже допустимых пределов максимум на 0,01 единицы. Ожидалось, что эти отклонения не окажут влияние на испытание, поскольку не было смертности в контроле.

В испытании на определение диапазона композиция моноэтаноламина показала 48 ч значение LC₅₀, равное 550 мг/л (фракция, аккомодирующаяся в воде (WAF)), для морских веслоногих ракообразных *A. tonsa* в водной фазе. Результат был основан на номинальных концентрациях, и его рассчитывали с помощью линейной интерполяции в рамках набора статистического анализа CETIS. Во всем испытании на определение диапазона наблюдалось <10% смертности в контроле. В окончательном испытании композиция моноэтаноламина показала 48-часовое значение LC₅₀ 434 мг/л в морской воде (фракция, аккомодирующаяся в воде (WAF)) по отношению к морским веслоногим моллюскам *A. tonsa* в водной фазе. Результат был основан на номинальных концентрациях, и его рассчитывали с помощью линейной интерполяции в рамках набора статистического анализа CETIS. В течение окончательного испытания наблюдалось <10% контрольной смертности.

Руководство OSPARCOM (2006) Часть А. Биологический анализ отложений с использованием амфипод *Corophium* sp.

Целью этого исследования было определение токсичности фазы осадка композиции моноэтаноламина для амфипод зоны отлива *Corophium volutator*. Испытание на токсичность *C. volutator* LC₅₀ было проведено в соответствии с планом исследования и отвечало всем соответствующим критериям достоверности. Значение pH при повторях 10000 мг/кг (номинальная масса) показало намного более высокий pH по сравнению с нормальным требуемым диапазоном 7,5-8,5, что является прямым эффектом самого испытуемого материала. Композиция моноэтаноламина показала 10-дневное значение LC₅₀ 6660 мг/кг (через высушенный осадок) для морских амфипод *C. volutator* в фазе осадка. Результат основан на номинальных концентрациях и рассчитан методом линейной интерполяции в рамках набора статистического анализа CETIS.

ISO 10253 (2016) Качество воды. Испытание на ингибирование роста морских водорослей с помощью *Skeletonema* sp.

Целью этого исследования было определение токсичности водной фазы композиции моноэтаноламина для морских одноклеточных водорослей *Skeletonema* sp. Испытание с *Skeletonema* sp. на токсичность EC(r)₅₀ было проведено в соответствии с планом исследования и соответствовало всем соответствующим критериям достоверности. Это результаты этого испытания, о которых сообщалось. Наблюдения показали, что значение pH для исходного раствора 1000 мг/л привело к физическому изменению, раствор перешел от мутного состояния к прозрачному, поэтому нескорректированные исходные растворы использовали для испытания на определение дальности и окончательного испытания, кроме раствора 100 мг/л, не было отмечено физических изменений.

В испытании на определение дальности композиция моноэтаноламина показала значение 72 ч EC(r)₅₀ 509 мг/л (WAF) для морского фитопланктона *Skeletonema* sp. в водной фазе. Результат основан на номинальных концентрациях и был рассчитан методом линейной интерполяции в рамках набора статистического анализа CETIS. В окончательном испытании моноэтаноламин показал значение 72 ч EC(r)₅₀ 199,7 мг/л (WAF) для морского фитопланктона *Skeletonema* sp. в водной фазе. Результат основан на номинальных концентрациях и рассчитан методом линейной интерполяции в рамках набора статистического анализа CETIS.

Оценка способности к аэробному разложению композиции из примера 1 в морской воде (метод OECD 306).

Целью этого исследования было определение аэробной разлагаемости композиции моноэтаноламина в морской воде. Испытание было проведено в соответствии с планом исследования и соответствовало всем соответствующим критериям достоверности. В этом испытании отклонений не было. Значение ThOD_{NO3} определяли по химической формуле тестируемого соединения. Присутствовали азотсодержащие компоненты, поэтому предполагалось провести полную нитрификацию.

Контрольная кислородная деградация находилась в формальных пределах приемлемости. Растворимый эталонный материал, бензоат натрия, разлагался более чем на 60% в первые 14 дней, что указыва-

ет на то, что в морской воде, использованной в испытании, содержалась достаточная популяция жизнеспособных бактерий. Собранные данные по морской воде подтверждают, что количество микробов для морской воды, использованной в этом испытании, находилось в допустимых пределах.

По данным биодegradации с учетом нитрификации композиция моноэтаноламина подвергалась биодegradации на 71% за 28 суток. Испытуемый материал, по-видимому, быстро разлагался в течение первых 7 дней, скорость замедлялась между 14 и 21 днями. Однако в течение последних 7 дней скорость возрастала, достигая максимальной биодegradации 71% в последний 28 день испытания.

Указания OECD 306 устанавливают, что испытуемый материал можно считать ингибирующим для бактерий (при используемой концентрации), если BOD смеси эталонного и испытуемого материалов меньше суммы BOD отдельных растворов двух веществ. В этом испытании композиция показала низкий процент ингибирования 12% за 28 дней.

Оценка токсичности композиции из примера 1 для морской рыбы *Cyprinodon variegatus* (предельный тест OSPAR)/

Целью этого исследования было определение токсичности композиции моноэтаноламина для морских рыб *Cyprinodon variegatus* (96-часовой предельный тест).

Испытание на предельное значение в 96 ч для рыбы было проведено в соответствии с планом исследования и соответствовало всем имеющимся критериям достоверности. В этом испытании не было никаких помех. Условия испытаний воздействия находились в формальных и неформальных пределах приемлемости, кроме исключения, отмеченного ниже. В опытном и контрольном резервуарах использовали десять рыб, смертности в контроле не наблюдалось. Значение pH не регулировали, так как корректировка pH вызывала физическое изменение исходного раствора испытуемого материала в смежном исследовании; оценку токсичности (48 ч LC50) композиции проводили для морских веслоногих ракообразных *Acartia tonsa* (2356-1).

Испытуемая концентрация была получена из значения EC/LC₅₀ испытуемого материала между наиболее чувствительными видами по острой токсичности *Skeletonema* sp. и *A. tonsa*. По данным смежных исследований было отмечено, что вид водорослей *Skeletonema* sp. был более чувствителен со значением EC₅₀ 199,7 мг/л.

После 96-часового воздействия композиции моноэтаноламина смертности среди морских рыб *C. variegatus* не наблюдалось. Таким образом, можно сделать вывод, что композиция не проявляла эффекта при 199,7 мг/л после 96 ч воздействия (фракции, аккомодирующиеся в воде) на морскую рыбу *C. variegatus* в водной фазе.

Использование композиций в соответствии с предпочтительными вариантами осуществления настоящего изобретения

В табл. 33 перечислен ряд потенциальных применений (или приложений) композиций в соответствии с настоящим изобретением при разведении в диапазоне приблизительно от 1 до 90%, включая использование при закачке в скважины; кислотную обработку матрицы, пропитку или глушение; кислотный разрыв, кислотную промывку; предварительную кислотную обработку (перед гидроразрывом); очистку трубопровода от накипи, разрушение цемента или перфорационную очистку; контроль pH; и приложения для удаления накипи, высокотемпературные (до 190°C) циклические обработки против накипи паром и обработки с применением гравитационного дренажа с помощью пара (SAGD) против накипи (до 190°C), но не ограничиваясь этим.

Способы применения обычно включают следующие этапы: обеспечение композиции в соответствии с предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения; воздействие на поверхность (такую как поверхность металла) водной модифицированной кислотной композиции; предоставление водной модифицированной кислотной композиции достаточного периода времени для воздействия на указанную поверхность; и при необходимости, удаление кислотной композиции, когда определено, что время воздействия является достаточным для того, чтобы операция завершилась или в достаточной степени завершилась. Другой способ применения включает закачивание водной модифицированной кислотной композиции в скважину и предоставление достаточного времени для того, чтобы водная модифицированная кислотная композиция выполнила необходимую функцию, с последующим удалением кислотной композиции из скважины для остановки воздействия кислоты. Еще один способ использования включает воздействие водной модифицированной кислотной композиции на массу жидкости (обычно воды), требующей снижения pH, и обеспечение достаточного времени воздействия водной модифицированной кислотной композиции для снижения pH до необходимого уровня.

Таблица 33. Применения, для которых могут использоваться композиции в соответствии с настоящим изобретением, а также предлагаемые диапазоны разбавления

Применение	Предполагаемое разведение	Полезные эффекты
Нагнетательные скважины/скважины промстоков	10%-75%	Совместимы с взаимными растворителями и смесями растворителей, очень рентабельны.
Обработка под давлением и пропитка - обработка скважины - обработка затрубного пространства	33%-75%	Простота хранения и обработки, экономичность по сравнению с обычными кислотными интенсификациями. Способность к выходу из насосного оборудования в скважину.
Кислотная обработка трещин/матрикса	50%-90%	Уменьшение отгрузки и хранения по сравнению с обычной кислотой, отсутствие проблем с разделением смеси, всесторонний расход способствует более глубокому проникновению в пласт.
Жидкость, закачиваемая перед жидкостью гидроразрыва	33%-90%	Позволяет регулировать концентрации во время закачки. Снижение доставки и хранения на месте.
Разрушение цемента	20%-90%	Рекомендуется более высокая концентрация из-за более низких температур и пониженной растворимости лежалого цемента.
Контроль pH	0,1%-1,0%	Используется в различных приложениях для регулировки уровня pH систем на водной основе.
Очистка от накипи хвостовика, тяжелая нефть	1%-25%	Непрерывная закачка/очистка от накипи перфорированных хвостовиков, как правило, при очень высоких температурах.

Основными преимуществами использования модифицированной кислотной композиции является уменьшение общего количества транспортируемой кислоты и необходимого количества резервуаров за счет доставки концентрированного продукта к месту и разбавления жидкостями, доступными на участке или вблизи участка (свежей или попутной водой с низкой или высокой соленостью). Другое преимущество предпочтительного варианта осуществления настоящего изобретения включает снижение нагрузки ингибитора коррозии. Другие преимущества предпочтительных вариантов осуществления композиции в соответствии с настоящим изобретением включают эксплуатационные эффективности, которые приводят к устранению необходимости периодической циркуляции в резервуарах с HCl из-за разделения химических добавок для контроля коррозии; снижение коррозии в скважинных трубах; защиту от коррозии при температуре до 190°C, уменьшение сбоев в работе оборудования из-за осаждения железа или металлов в процессе обработки нефти и осаждения растворенного карбоната при более низких уровнях pH, термостабильность модифицированной кислоты и уменьшение воздействия опасной кислоты HCl на персонал и окружающую среду благодаря малоопасной кислоте с низким уровнем дымообразования (более низким давлением пара), имеющей низкую коррозионность или не имеющей коррозионности для кожи.

Модифицированную кислотную композицию в соответствии с предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения можно использовать для обработки против образования накипи в операциях SAGD или CSS (циклический поток) при высоких температурах (до 190°C) при достижении зависящих от времени приемлемых пределов коррозии, установленных промышленностью (обычно два-три часа при повышенной температуре). Это также устраняет необходимость остановки операций SAGD или CSS для охлаждения перед обработкой против накипи, и указанную модифицированную кислоту закачивают в указанную скважину для обработки против образования накипи внутри указанной скважины при высоких температурах, что значительно сокращает время простоя и потери дохода для оператора.

Хотя вышеизложенное изобретение было описано более подробно в целях ясности и понимания, специалистам в данной области техники должно быть понятно при ознакомлении с этим раскрытием, что различные изменения в форме и деталях могут быть сделаны без отделения от истинного объема изобретения, изложенного в прилагаемой формуле изобретения.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Водная модифицированная кислотная композиция, содержащая соляную кислоту и моноэтаноламин в молярном соотношении от 3:1 до не более чем 10:1, при этом pH композиции составляет менее 1 и композиция является стабильной при температуре, равной или менее 190°C.
2. Водная модифицированная кислотная композиция по п.1, в которой соляная кислота и моноэтаноламин присутствуют в молярном соотношении от 3:1 до не более чем 9:1.
3. Водная модифицированная кислотная композиция по п.1 или 2, в которой соляная кислота и моноэтаноламин присутствуют в молярном соотношении от 3:1 до не более чем 7:1.
4. Водная модифицированная кислотная композиция по любому из пп.1-3, в которой соляная кисло-

та и моноэтаноламин присутствуют в молярном соотношении от 3:1 до не более чем 4,1:1.

5. Водная модифицированная кислотная композиция, содержащая минеральную кислоту, выбранную из группы, состоящей из HCl, азотной кислоты, серной кислоты, сульфоновой кислоты, фосфорной кислоты и их комбинаций, и алканоламин, выбранный из группы, состоящей из моноэтаноламина, диэтаноламина, триэтаноламина и их комбинаций, при этом минеральная кислота и алканоламин присутствуют в молярном соотношении от 3:1 до не более чем 10:1.

6. Водная модифицированная кислотная композиция по п.5, в которой алканоламин представляет собой моноэтаноламин.

7. Водная модифицированная кислотная композиция по п.5, в которой алканоламин представляет собой диэтаноламин.

8. Водная модифицированная кислотная композиция по любому из пп.1-7, дополнительно включающая йодид или йодат металла.

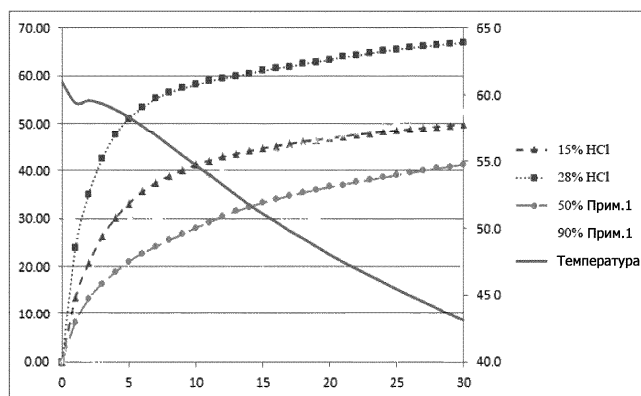
9. Водная модифицированная кислотная композиция по любому из пп.1-8, дополнительно включающая спирт.

10. Водная модифицированная кислотная композиция по любому из пп.1-9, дополнительно содержащая ингибитор коррозии, включающий α,β -ненасыщенный альдегид без метильной группы в альфа-положении.

11. Водная модифицированная кислотная композиция по п.10, где α,β -ненасыщенный альдегид без метильной группы в альфа-положении выбран из группы, состоящей из цитраля и коричневого альдегида.

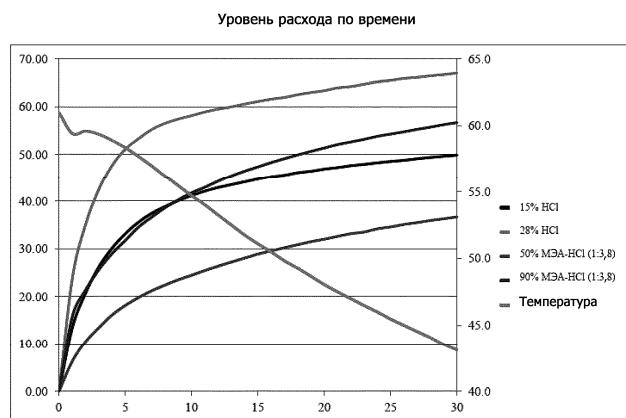
12. Применение водной модифицированной кислотной композиции, содержащей соляную кислоту и алканоламин в молярном соотношении от 3:1 до не более чем 10:1 и имеющей pH менее 1, в нефтяной промышленности, при этом применение включает активность, выбранную из группы, состоящей из стимулирования пластов, содействия снижению давления пробоя во время скважинных насосных операций; обработки глинистой корки на стенках скважины после операций бурения; содействия освобождению прихваченных труб; удаления накипи из трубопроводов и/или эксплуатационных скважин; увеличения приемистости нагнетательных скважин; снижения pH флюида; удаления нежелательной накипи на поверхности, выбранной из группы, состоящей из оборудования, скважин и сопутствующего оборудования и сооружений; образования трещин в прискважинной зоне; стимулирования притока в скважину; проведения тампонирующего и пропитки затрубного пространства и скважины; травления трубопровода, труб и/или колтюбинга; повышения эффективной проницаемости пластов; уменьшения или устранения повреждения ствола скважины; очистки перфораций; и растворения известняка, доломита, кальцита и их комбинаций.

Уровень расхода по времени

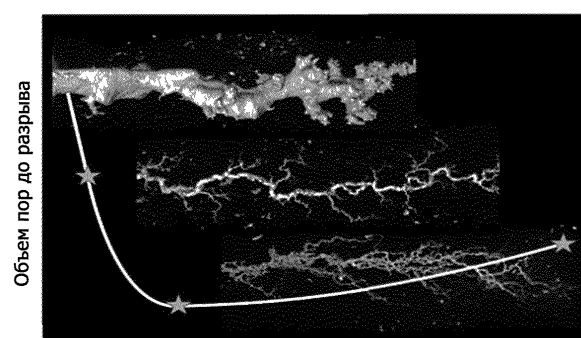


Левая y-ось — % расхода кислотной композиции
Правая y-ось — температура в градусах
x-ось — время в минутах

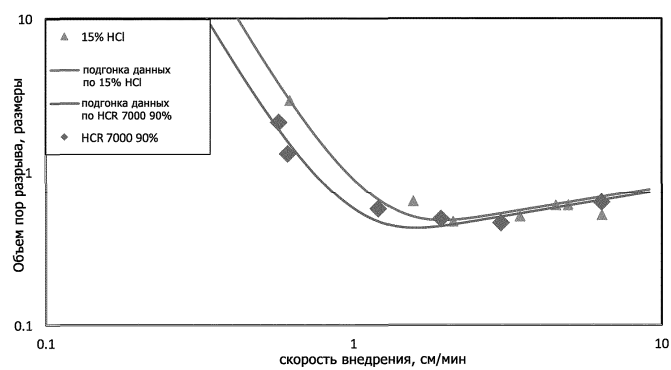
Фиг. 1



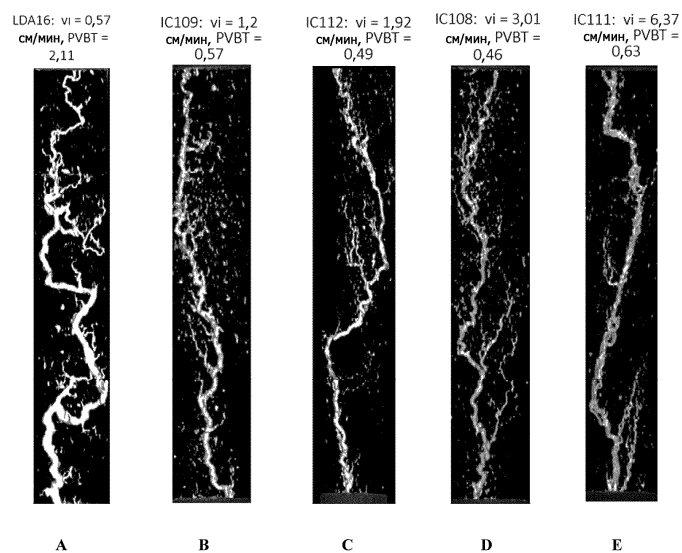
Фиг. 2



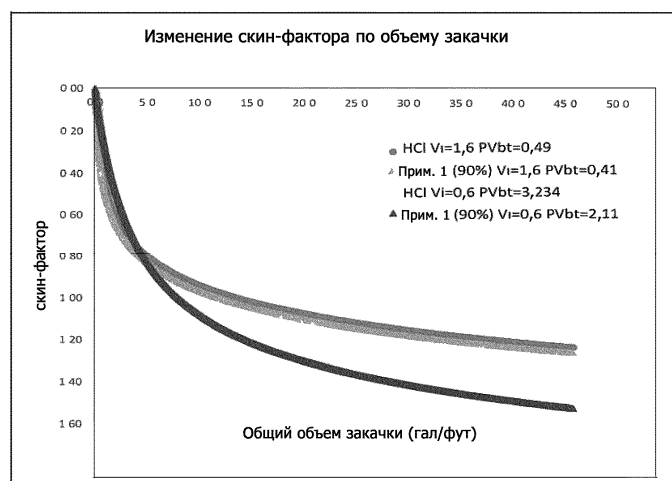
Фиг. 3



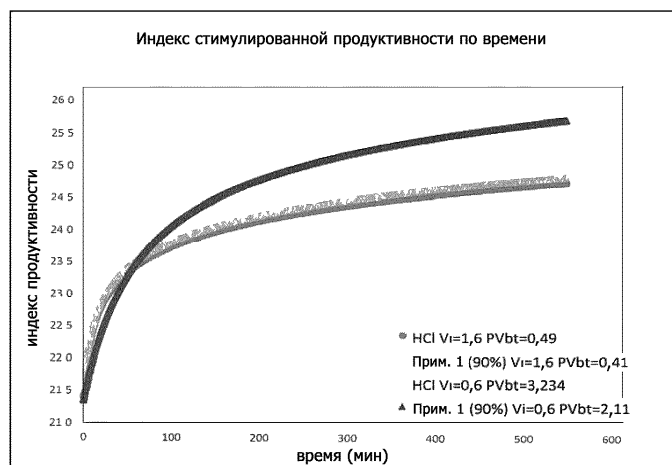
Фиг. 4



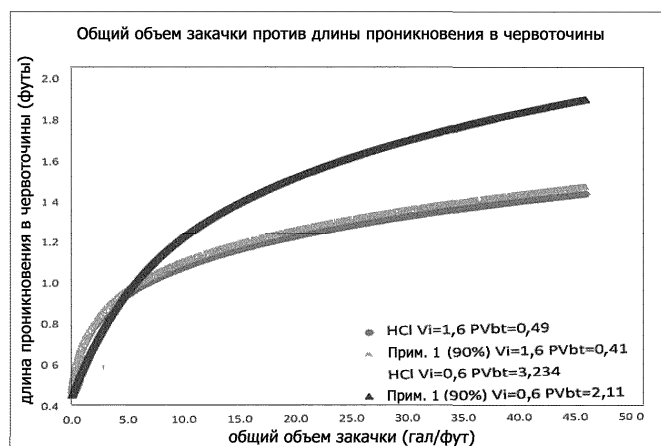
Фиг. 5



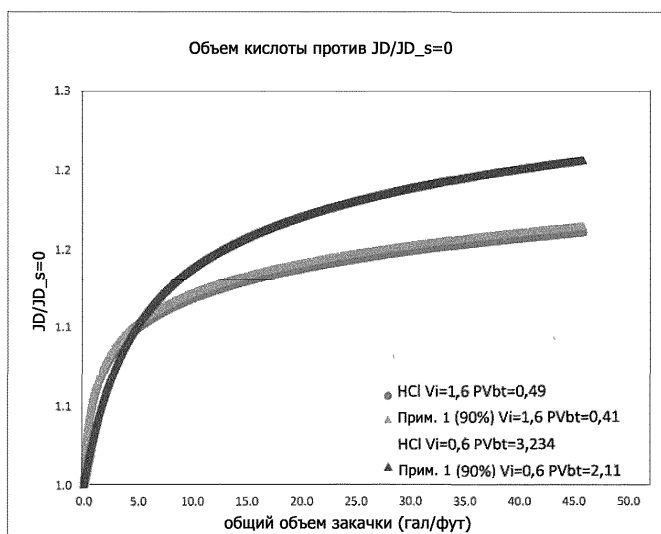
Фиг. 6



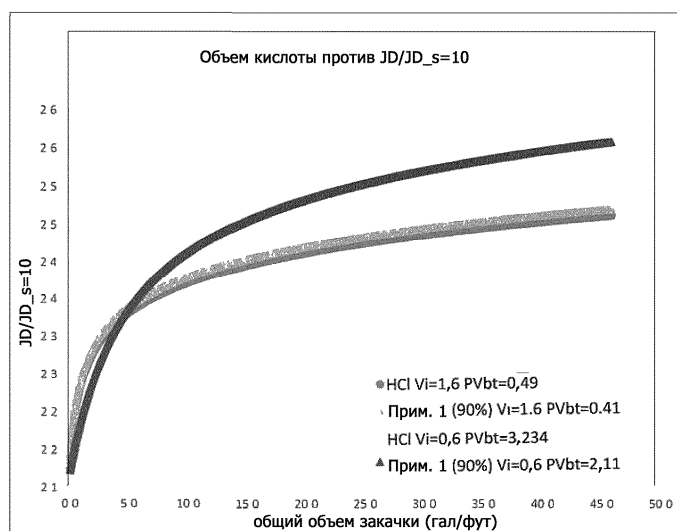
Фиг. 7



Фиг. 8



Фиг. 9



Фиг. 10



Евразийская патентная организация, ЕАПВ
Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2