

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **042065**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2023.01.02

(51) Int. Cl. **C09K 8/52 (2006.01)**
E21B 37/06 (2006.01)

(21) Номер заявки
202100239

(22) Дата подачи заявки
2021.07.26

(54) **СПОСОБ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ СОЛЕОТЛОЖЕНИЙ**

(43) **2022.12.29**

(56) RU-C1-2263772
US-A1-20070287653
RU-C1-2174179
RU-C1-2720435
SU-A1-985251
EA-A1-199700103

(96) **2021/019 (AZ) 2021.07.26**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
И ПРОЕКТНЫЙ ИНСТИТУТ
НЕФТИ И ГАЗА (НИПИНГ) (AZ)**

(72) Изобретатель:
**Сулейманов Багир Алекпер оглы,
Сулейманов Ариф Алекпер оглы,
Самедов Атамалы Меджид оглы,
Рзаева Сабина Джангир кызы,
Казимов Фазиль Кямал оглы,
Акберова Айгюн Фазиль кызы,
Ахмедова Ульвия Таир кызы (AZ)**

(74) Представитель:
Зейналова О.А. (AZ)

(57) Изобретение относится к нефтегазодобывающей отрасли и может быть использовано для предотвращения солеотложений при добыче нефти и газа из скважин для защиты нефтепромыслового оборудования и трубопроводов от минеральных отложений. Задачей изобретения является повышение эффективности способа за счет обеспечения поэтапной очистки и предотвращения от солеотложений непосредственно в пласте, увеличение коэффициента вытеснения. Поставленная задача решается тем, что в способе предотвращения солеотложений, включающем введение смеси раствора соли кислоты и нафтената натрия, полученного в виде щелочных отходов нефтепродуктов, перед закачкой в скважину в смесь раствора соли кислоты и нафтената натрия дополнительно вводят молочную сыворотку и изопропиловый спирт, при этом в качестве раствора соли кислоты вводят 0,5%-ый водный раствор натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы при следующем соотношении компонентов, мас%: молочная сыворотка 30-50; нафтенат натрия, полученный в виде щелочных отходов нефтепродуктов - 3-4; изопропиловый спирт - 4-6; 0,5%-ный водный раствор натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы - остальное. Смесь, содержащую молочную сыворотку, нафтенат натрия, изопропиловый спирт и 0,5%-ый водный раствор натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы закачивают в пласт в виде оторочки в количестве не менее 5% от объема пор пласта, далее осуществляют закачку воды для проталкивания смеси. Смесь, содержащую молочную сыворотку, нафтенат натрия, изопропиловый спирт и 0,5%-ый водный раствор натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы вводят в количестве 1,5% к морской воде и закачивают в пласт.

042065
B1

042065
B1

Изобретение относится к нефтегазодобывающей отрасли и может быть использовано для предотвращения солеотложений при добыче нефти и газа из скважин, для защиты нефтепромыслового оборудования и трубопроводов от минеральных отложений.

Известен способ предотвращения солеотложения в нефтепромысловом оборудовании, включающий последовательную закачку в призабойную зону композиции, содержащую нитрилотриметилфосфоновую кислоту концентрацией 4,97-13,57 мас.%, соляную кислоту концентрацией 11,24-23,74 мас.% и воду - остальное, раствора щелочи и гидрофильной продавочной жидкости [1].

Недостатком способа является его низкая эффективность из-за быстрого выноса ингибирующей композиции.

Известен способ предотвращения солеотложения в нефтепромысловом оборудовании, включающий последовательную закачку в призабойную зону оторочки растворителя, оторочки ингибирующего раствора, содержащего фосфорорганическое соединение концентрацией 1-15 мас.%, соляную концентрацией 6-23 мас.% и плавиковую концентрацией 0,1-5 мас.% кислоты, и воду - остальное, оторочки щелочи и оторочки гидрофильной продавочной жидкости [2].

Недостатками способа являются наличие кислотных реагентов в составе ингибирующего раствора, вызывающих коррозионные процессы на скважинах. Контакт плавиковой кислоты ингибирующего раствора с пластовыми водами и породами пласта, содержащими ионы кальция, приводит к образованию труднорастворимого фторида кальция.

Наиболее близким к заявляемому способу является способ предотвращения солеотложений, включающий введение раствора соли сильной кислоты и нафтената натрия, полученный в виде щелочных отходов нефтепродуктов [3].

Основным недостатком является невозможность применения известного способа для поэтапной очистки и предотвращения от солеотложений.

Задачей изобретения является повышение эффективности способа за счет обеспечения поэтапной очистки и предотвращения от солеотложений непосредственно в пласте, увеличение коэффициента вытеснения.

Поставленная задача решается тем, что в способе предотвращения солеотложений, включающем введение смеси раствора соли кислоты и нафтената натрия, полученного в виде щелочных отходов нефтепродуктов, перед закачкой в скважину в смесь раствора соли кислоты и нафтената натрия дополнительно вводят молочную сыворотку и изопропиловый спирт, при этом в качестве раствора соли кислоты вводят 0,5%-ый водный раствор натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы при следующем соотношении компонентов, мас% :

Молочная сыворотка	30- 50
Нафтенат натрия, полученный в виде щелочных отходов нефтепродуктов	3-4
Изопропиловый спирт	4-6
0,5 %-ный водный раствор натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы	остальное

Смесь, содержащую молочную сыворотку, нафтенат натрия, изопропиловый спирт и 0,5%-ый водный раствор натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы закачивают в пласт в виде оторочки в количестве не менее 5% от объема пор пласта, далее осуществляют закачку воды для проталкивания смеси.

Смесь, содержащую молочную сыворотку, нафтенат натрия, изопропиловый спирт и 0,5%-ый водный раствор натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы вводят в количестве 1,5% к морской воде и закачивают в пласт.

Плотность смеси, содержащей молочную сыворотку, нафтенат натрия, изопропиловый спирт и водный раствор натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы, при 20°C составляет 1022-1051 кг/м, кинематическая вязкость при 20°C - 15-22 мм²/с, температура замерзания минус 15-21°C, показатель pH 4-6, внешний вид - красно-кофейная прозрачная жидкость, растворяющаяся в воде.

Реагенты смеси, используемые для осуществления способа, производятся в соответствии с ниже-следующими нормативными документами.

Молочная сыворотка (ГОСТ 34352-201), нафтенат натрия (отход полученный при переработке светлых нефтепродуктов щелочью, содержание активного вещества в товарном продукте 20-25%) ТŞAZ 3536601-201-2005, изопропиловый спирт ГОСТ 9805-84, натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) TU 2231-037-26289127-01.

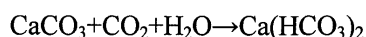
Сущность изобретения заключается в том, что в способе предотвращения солеотложений в пласт закачивают оторочку, состоящую из смеси молочной сыворотки, нафтената натрия, изопропилового спирта и водного раствора натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы, которую проталкивают водой. Закачанная смесь будет предотвращать процесс отложения солей в пористой среде, который происходит в результате смешения вод при разработке нефтяных месторождений методом заводнения, а также смешения вод с различной химической характеристикой при перетоках из вышележащих пропластков.

Известно, что нефтегазонасыщенные породы обладают различной смачивающей и сорбционной

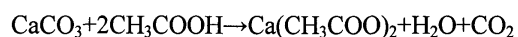
способностью. В результате этого для улучшения адсорбционно-десорбционных свойств закачанной с целью предотвращения солеотложений смеси необходимо использовать реагенты, снижающие межфазное натяжение на границе нефть - раствор. Подобные реагенты способствуют расширению площади контакта с входящими в состав карбонатными смесями. Приготовленные реагенты за счет свойств адсорбции-десорбции, продолжительный период воздействуя в качестве ингибитора солеотложения, обладают высокой эффективностью. Соединение щелочного отхода, входящее в состав, значительно уменьшает поверхностное натяжение на границе фаз.

Нафтенаты с содержанием 20-25% активного вещества в товарном продукте, полученные при оше-лачивании среднефракционных продуктов нефтеперерабатывающего завода - дизельного и керосинового топлива, проявляют высокую активность. Результаты проведенных исследований показали, что использование нафтенатов в сочетании с алифатическими спиртами значительно увеличивает его ингибирующую эффективность. По этой причине к составу раствора для предотвращения солеотложений был добавлен изопропиловый спирт. Анионоактивный полимер, блокируя активные ионы кальция, предотвращает образование сульфата кальция и карбонатов кальция. Кислая среда творожной молочной сыворотки, побочного продукта пищевой промышленности, и различные группы активных ингредиентов в ней ингибируют образование карбоната кальция и сульфата кальция, предотвращая формирование зародыша.

Известно, что увеличение концентрации углекислого газа в смеси газа будет способствовать снижению количества выпадающих осадков. Также известно, что растворимость в воде карбонатов щелочно-земельных металлов в присутствии CO_2 возрастает за счет образования соответствующих бикарбонатов[4]:



Наличие молочной сыворотки в растворе будет способствовать разложению углеводов соединений в результате микробиологических процессов и образованию низкомолекулярных жирных кислот, в том числе и уксусной. Взаимодействие уксусной кислоты с отложенными солями протекает следующим образом:



При разложении углеводов соединений в пласте снижается водородный показатель pH до 3,5-4,0 и увеличивается титруемая кислотность. Это в свою очередь способствует растворению карбонатных солей. Преимуществом является тот факт, что процесс образования углекислого газа и кислот при закачке смеси, включающего молочную сыворотку, является постепенным и происходит непосредственно в пласте. В этой связи при продвижении раствора для предотвращения солеотложений по пласту будет обеспечиваться поэтапная очистка от отложений.

Таким образом, компоненты, входящие в состав закачиваемой смеси, демонстрируют высокую ингибирующую активность, проявляя синергетический эффект.

Основное преимущество заключается в том, что при осуществлении способа компоненты, входящие в состав закачиваемой смеси, безопасны и получаются из доступного по цене сырья (молочная сыворотка, щелочные отходы). Транспортировка, хранение и приготовление рабочего раствора безопасны, а процедура приготовления очень проста.

Известно, что при заводнении пластов морской водой в пластовых условиях происходит смешение вод с различной характеристикой, в результате чего происходит осаждение солей. Добавка к морской воде смеси, содержащей молочную сыворотку, нафтенат натрия, изопропиловый спирт и водный раствор натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы будет предотвращать процесс выпадения солей.

В промысловых условиях способ предотвращения солеотложений осуществляют следующим образом: на выбранном участке нефтяной залежи перед проведением мероприятия осуществляют комплекс геофизических и гидродинамических исследований. На основе полученных данных рассчитывают объем оторочки. На устье скважины готовят предлагаемую смесь и закачивают ее через нагнетательную скважину в пласт в виде оторочки в количестве не менее 5% от объема пор, далее для проталкивания смеси осуществляет закачку воды. При заводнении пласта морской водой в закачиваемую воду добавляют предложенную смесь в количестве 1,5% от объема морской воды.

Приготовление смеси для осуществления способа предотвращения солеотложений показано в следующих примерах.

Пример 1. Наливают 8 г щелочных отходов в колбу, добавляю 8 г изопропилового спирта, 20 г молочной сыворотки и 64 г 0,5%-ного водного раствора натриевой соли КМЦ и перемешивают до образования гомогенного раствора.

Пример 2. Наливают 7 г щелочных отходов в колбу, добавляют 9 г изопропилового спирта, 20 г молочной сыворотки и 64 г 0,5%-ного водного раствора натриевой соли КМЦ и перемешивают до образования гомогенного раствора.

Пример 3. Наливают 6 г щелочных отходов в колбу, добавляют 7 г изопропилового спирта, 20 г молочной сыворотки и 67 г 0,5%-ного водного раствора натриевой соли КМЦ и перемешивают до образования гомогенного раствора.

Пример 4. Наливают 5 г щелочных отходов в колбу, добавляют 8 г изопропилового спирта, 20 г мо-

лочной сыворотки и 67 г 0,5%-ного водного раствора натриевой соли КМЦ и перемешивают до образования гомогенного раствора.

Пример 5. Наливают 3 г щелочных отходов в колбу, добавляют 6 г изопропилового спирта, 30 г молочной сыворотки и 61 г 0,5%-ного водного раствора натриевой соли КМЦ и перемешивают до образования гомогенного раствора.

Пример 6. Наливают 3 г щелочных отходов в колбу, добавляют 5 г изопропилового спирта, 30 г молочной сыворотки и 62 г 0,5%-ного водного раствора натриевой соли КМЦ и перемешивают до образования гомогенного раствора.

Другие образцы смеси изготавливают аналогичным способом и их показатели представлены в табл. 1.

Таблица 1

№ реагента	Молочная сыворотка, %	Щелочной отход, %	Изопропиловый спирт, %	Na-KMS (0,5%-ный), %
1	20	8	8	64
2	20	7	9	64
3	20	6	7	67
4	20	5	8	67
5	30	3	6	61
6	30	3	5	62
7	30	4	4	62
8	30	4	5	61
9	40	3	6	51
10	40	3	5	52
11	40	4	5	51
12	40	4	4	52
13	50	3	6	41
14	50	4	4	42
15	50	3	5	42
16	50	4	6	40
17	60	6	7	27
18	60	5	7	28
19	Состав по прототипу			

Эффективность предлагаемого способа предотвращения солеотложений оценивалась по методике, основанной на способности реагента удерживать ионы кальция в объеме искусственно приготовленных минеральных вод карбонатного и сульфатного типа, моделирующих пластовую воду на нефтяных месторождениях. Искусственные воды готовятся в следующем составе [5]:

Карбонатная вода	Сульфатная вода
Первый раствор, г/дм ³	Первый раствор, г/дм ³
NaHCO ₃ – 2,3	Na ₂ SO ₄ – 13,0
Второй раствор, г/дм ³ :	NaCl – 18,8
CaCl ₂ – 2,92	MgCl ₂ • 6H ₂ O – 1,24
MgCl ₂ • 6H ₂ O – 4,26	Второй раствор, г/дм ³ :
NaCl – 40,4	CaCl ₂ – 13,6

Опыты по методике проводились следующим образом. Необходимое количество 1%-ного раствора исследуемого состава пипеткой вводят в колбу емкостью 100 мл. Следом прибавляют 50 мл первого раствора карбонатной или сульфатной воды и перемешивают. Затем добавляют 50 мл второго раствора карбонатной или сульфатной воды, тщательно перемешивают и выдерживают в термостате при 80°C в течение 6 часов. Таким же образом готовят контрольный образец без добавления реагента. Образцы в горячем виде фильтруют и определяют количество ионов кальция в фильтрах методом трилонометрии. Защитный эффект ингибирования неорганических кислот определяется формулой $E = (C_i - C_o) / (C_{il} - C_o)$. В формуле E-защитный эффект, в %, C_i - количество осадкообразующих ионов в растворе после опыта в присутствии ингибирующей композиции, в мг/дм³, C_o - количество осадкообразующих ионов в растворе после опыта без ингибирующей композиции, мг/дм³, C_{il} - количество ионов, образующих осадок в исходном растворе, определенное перед испытанием, в мг/дм³.

Результаты испытаний приведены на фиг. 1 и 2.

На фиг. 1 приведены результаты испытаний по определению защитного действия карбонатной воды. Из фиг. 1 видно, что эффективность действия смеси в карбонатной воде более высокая в смесях со средним процентным содержанием молочной сыворотки и натриевой соли КМЦ и низким содержанием щелочных отходов и изопропилового спирта (например, 5-16).

По этой причине в качестве основных составляющих были выбраны средний процент молочной сыворотки и натриевой соли КМЦ и низкий процент щелочных отходов и изопропилового спирта. Основные составы смесей в карбонатной воде при расходе 40 г/т демонстрируют эффективность 65-72%, при расходе 70 г/т - эффективность 80-89% и при расходе 100 г/т - эффективность 93-100%. Защитный эф-

факт дополнительных составов смесей (например, 1, 2, 3, 4, 17, 18) намного ниже. Эффективность этих соединений в карбонатной воде при расходе 40 г/т составляет 55-64%, при расходе 70 г/т 72-79% и при расходе 100 г/т 85-90%.

На фиг. 1 приведены результаты испытаний по определению защитного действия сульфатной воды. Из фиг. 2 видно, что как и в карбонатной воде, также в сульфатной воде эффективность способа предотвращения солеотложений выше в закачиваемых составах смеси со средним процентным содержанием молочной сыворотки и натриевой соли КМЦ и низким содержанием щелочных отходов и изопропилового спирта (5-16). Однако защитный эффект в сульфатной воде был ниже, чем в карбонатной. Эффективность основных составов закачиваемой смеси в сульфатной воде при расходе 40 г/т составляет 60-69%, при расходе 70 г/т - 70-84%, а при расходе 100 г/т 86-96%. Защитный эффект дополнительных составов в сульфатной воде при осуществлении предлагаемого способа (например, 1, 2, 3, 4, 17, 18) намного ниже. Эти составы при расходе 40 г/т демонстрируют эффективность на 50-59%, при расходе 70 г/т - на 65-69%, а при расходе 100 г/т - на 78-85%.

Таким образом, результаты исследования показывают, что в примерах с высоким содержанием щелочных отходов и изопропилового спирта ингибирующий эффект был низким как в карбонатной, так и в сульфатной воде. Причиной этому является то, что высокая концентрация щелочных отходов и изопропилового спирта в данных составах смеси не может сочетаться с водой с высоким содержанием минералов. В составах смеси, где натриевой соли КМЦ и молочной сыворотки среднее, а изопропилового спирта и щелочных отходов низкое эффективность более высокая. Это связано с тем, что составы смеси в предложенных интервалах концентраций проявляют высокую поверхностную активность с синергетическим эффектом.

Способ испытан в лабораторных условиях на линейной слоисто-неоднородной модели пласта. Во всех экспериментах после создания модели пористой среды производили ее насыщение водой, затем воду из модели вытесняли нефтью. Далее производили вытеснение нефти из модели щелочным раствором и определяли коэффициент вытеснения нефти. После прокачки трех объемов пор определяли установившийся расход жидкости. Результаты экспериментов показаны в табл. 2.

Далее в первом эксперименте в модель закачивали морскую воду. Определяли коэффициент вытеснения и расход жидкости. Как видно из табл. 2, прирост коэффициента вытеснения равен 0, а расход жидкости снизился с 0,029 см³/с до 0,011 см³/с, т.е. в 2,64 раза. Снижение расхода жидкости произошло в результате выпадения осадка при взаимодействии щелочной и морской воды.

Во втором эксперименте в модель закачивали предложенную смесь в количестве 4% от объема пор модели, а затем воду. В данном эксперименте прирост коэффициента вытеснения составил 1,5%, а расход жидкости после закачки реагента снизился до 0,020 см³/с. В третьем и четвертом экспериментах объем оторочки смеси увеличили до 5 и 10%, соответственно. В результате наблюдается значительный рост коэффициента вытеснения. Прирост коэффициента вытеснения в третьем эксперименте составил 8,8%, в четвертом - 9,2%. Увеличение коэффициента вытеснения происходит в результате уменьшения межфазного натяжения и уменьшения соотношения подвижностей вытесняемой и вытесняющей жидкостей, за счет чего закачиваемая жидкость поступает в низкопроницаемый слой. Увеличивается коэффициент охвата пласта воздействием и повышается коэффициент вытеснения. Расход жидкости в этих исследованиях не изменился, что свидетельствует об отсутствии отложений солей в пористой среде.

В пятом, шестом, седьмом и восьмом экспериментах в модель закачивали морскую воду с добавкой, соответственно, 2,0, 1,5, 1 и 0,5% предложенного состава. При этом коэффициент вытеснения увеличился на 2,9, 2,8, 1,2 и 0,5% соответственно, а расход жидкости уменьшился до 0,024, 0,024, 0,019 и 0,016 см³/с соответственно, т.е. в 1,21 раза, 1,17 раза, 1,47 раза и 1,75 раза. Значит, добавка предложенного состава смеси к морской воде препятствует выпадению солей в осадок, а коэффициент вытеснения увеличивается за счет изменения поверхностного натяжения и вязкости вытесняющего агента.

В девятом эксперименте осуществляли закачку реагентов в той последовательности, в которой указано в прототипе, далее производили прокачку воды. Из результатов видно, что эффективность известного способа предотвращения солеотложений ниже, чем предложенного (табл. 2).

Из результатов экспериментальных исследований установлено, что целесообразно закачивать предложенную смесь в виде оторочки в объеме не менее 5% от объема пор пласта или добавлять при заводнении морской водой в количестве 1,5% от объема морской воды.

Литература

1. Патент РФ № 2087677, E21B 37/06, 1997 г.
2. Патент РФ № 2320852, E21B 37/06, 2007 г.
3. Авторское свидетельство №1736960, C02F 5/10, 1981 г.
4. Н.М. Исмаилов, Ф.М. Рзаева "Биотехнология нефтедобычи. Принципы и применение" Баку, "Элм", 1998, 200 с.
5. Бикчантева Н.В., Монахова Н.В., Алешкина И.В. Исследование свойств нового ингибитора солеотложений СНПХ-5312 (марок С и Т)//Нефтяное хозяйство. 11, 2000, с. 39-40.

Таблица 2

№ эксперимента	Коэффициент вытеснения нефти щелочным раствором	Расход жидкости после закачки щелочного раствора, см ³ /сек	Закачка рабочих агентов в модель пласта	Конечный коэффициент вытеснения нефти	Прирост коэффициента вытеснения %	Расход жидкости после закачки реагентов см ³ /сек
1	0,599	0,029	Морская вода	0,599	-----	0,011
2	0.607	0.028	Оторочка - 4% от объема пор предложенного состава, вода	0,622	1,5	0,020
3	0,610	0,028	Оторочка - 5 % от объема пор предложенного состава, вода	0,698	8,8	0,028
4	0.605	0.029	Оторочка - 10 % от объема пор предложенного состава, вода	0,697	9,2	0,029
5	0.597	0.029	2,0 %-ный раствор предложенного состава в морской воде	0,626	2,9	0,024
6	0,612	0,028	1,5 %-ный раствор предложенного состава в морской воде	0,640	2,8	0,024
7	0,604	0,028	1,0 %-ный раствор предложенного состава в морской воде	0,616	1,2	0,019
8	0,62	0,028	0,5 %-ный раствор предложенного состава в морской воде	0,625	0,5	0,016
9	0,610	0,028	Состав по прототипу	0,622	1,2	0,020

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ предотвращения солеотложений, включающий введение смеси раствора соли кислоты и нафтената натрия, полученного в виде щелочных отходов нефтепродуктов, отличающийся тем, что перед закачкой в скважину в смесь раствора соли кислоты и нафтената натрия дополнительно вводят молочную сыворотку и изопропиловый спирт, при этом в качестве раствора соли кислоты вводят 0,5%-ный водный раствор натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы, при следующем соотношении компонентов, мас%:

молочная сыворотка - 30-50;

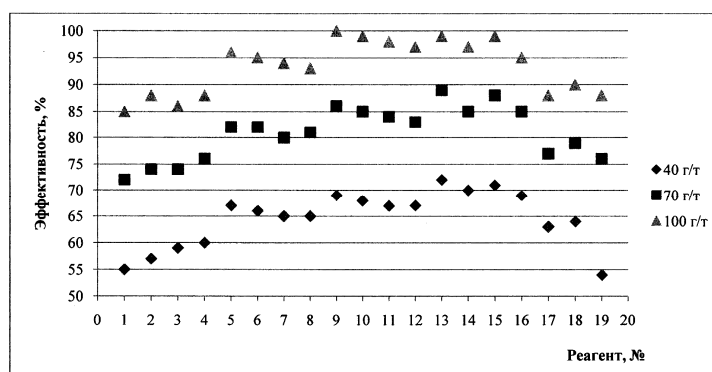
нафтенат натрия, полученный в виде щелочных отходов нефтепродуктов - 3-4;

изопропиловый спирт - 4-6;

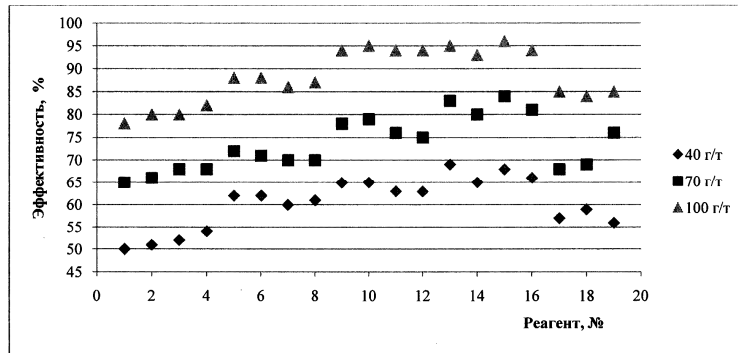
0,5%-ный водный раствор натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы - остальное.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что смесь, содержащую молочную сыворотку, нафтенат натрия, изопропиловый спирт и 0,5%-ный водный раствор натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы закачивают в пласт в виде оторочки в количестве не менее 5% от объема пор пласта, далее осуществляют закачку воды для проталкивания смеси.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что смесь, содержащую молочную сыворотку, нафтенат натрия, изопропиловый спирт и 0,5%-ный водный раствор натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы вводят в количестве 1,5% к морской воде и закачивают в пласт.



Фиг. 1



Фиг. 2

