

Изобретение относится к нефтедобывающей промышленности, а именно, к методам воздействия на призабойную зону добывающих скважин с получением кислоты в пластовых условиях.

Известен способ химического воздействия на призабойную зону скважин [Маскалева Г. М., Кривоносов Н. В. Способ химического воздействия на призабойную зону скважин. Сб. "Геология и разработка нефтяных месторождений". Труды "Укргипроиннефть", вып. 14-15. М. Недра, 1974, с. 112-116].

В пласт закачивают газообразный хлористый ацетил, который, смешиваясь с пластовой водой или водой, закачиваемой вслед за хлористым ацетилом, образует смесь соляной и уксусной кислоты.

Однако, хлористый ацетил оказывает очень высокое коррозионное воздействие на металл подземного оборудования скважины; для перевозки и закачки хлористого ацетила необходимо спецоборудование, при обработке обводненных скважин необходимо проведение дополнительных работ по предотвращению контакта хлористого ацетила с обводненной продукцией в стволе скважины.

Наиболее близким к заявляемому по технической сущности является способ обработки скважин с помощью четырехоксида азота [Патент США №3929192, кл. E 21 B 43/27, 1975].

По этому способу через скважину нагнетают в окружающий ее пласт состав на основе четырехоксида азота. Указанный состав реагирует с водой в пласте, образуя азотную кислоту.

Прототип имеет следующие недостатки:

высокая коррозионная активность газообразной четырехоксида азота;

необходимость мероприятий по предотвращению контакта четырехоксида азота с водой в стволе скважины.

Отмеченные недостатки известных способов снижают технологическую эффективность обработки скважин.

Задачей изобретения является создание способа обработки, позволяющего использовать пластовый сероводород для получения кислоты в пласте и снизить коррозионное воздействие на подземное оборудование скважин.

Для этого способ обработки призабойной зоны скважин путем получения кислоты в пласте предусматривает введение в пласт водного раствора аммиачной селитры и закрытие скважин для реагирования аммиачной селитры с сероводородом.

Заявляемый способ отличается от прототипа использованием аммиачной селитры и пластового сероводорода для получения азотной кислоты внутри пласта.

При анализе научно-технической и патентной информации выявлено авт. св. СССР №1538597, где с целью исключения загрязнения окружающей среды токсичными серосодержащими соединениями через насосно-компрессорные трубы добывающей скважины отбирают нефть, а через затрубное пространство добывающей скважины осуществляют отбор газа и на поверхности барботируют его через раствор хлорной извести. В качестве катализатора, который непрерывно подают в затрубное пространство скважины, закачивают водный раствор, содержащий аммонийные соли сильных кислот, гидроокись железа и хлористый кальций при следующем содержании компонентов в одном литре воды, г/моль:

Аммонийные соли

сильных кислот **1,0-3,0**

Гидроокись железа **0,1-0,2**

Хлористый кальций **1,0-3,0**

Анализ заявляемого решения в сравнении с указанным приведен в табл. 1.

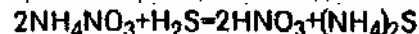
Из приведенной табл. 1 следует, что заявляемый способ существенно отличается от способа по авт. св. СССР №1538597, как по осуществлению, так и по решаемой задаче.

Аммиачная селитра обладает низкой коррозионной активностью (см. табл. 1) и образует агрессивную среду только в пласте, реагируя с сероводородом, снижая его концентрацию в продукции скважины, что, в свою очередь, уменьшает коррозионное воздействие пластового флюида на оборудование.

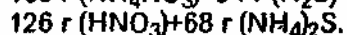
Аммиачная селитра или азотнокислый аммоний (NH_4NO_3) ГОСТ 228-67-77 - бесцветные кристаллы, хорошо растворимы в воде, гигроскопичны. Растворимость: - 1220 гр. при 0°C и 6000 гр. при 80°C в 1 литре воды.

Сероводород (H_2S) - бесцветный газ с характерным запахом тухлых яиц, тяжелее воздуха, в воде малорастворим. Один объем воды растворяет при нормальных условиях 3 объема сероводорода, образует 0,1 молярный раствор H_2S . При нагревании растворимость сильно снижается.

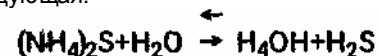
Уравнение реакции взаимодействия аммиачной селитры с сероводородом:



или в массовых соотношениях:



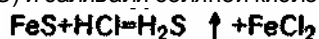
Продуктом реакции при таком взаимодействии является азотная кислота (HNO_3) и сернистый аммоний или сульфид аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Сернистый аммоний хорошо растворим в воде. Реакция гидролиза в воде следующая:



Продуктами растворения сернистого аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ в воде являются аммиачная вода NH_4OH (слабая щелочная среда) и водный раствор сероводорода (слабая кислая среда). Взаимная реакция будет нейтральной.

Следовательно, получаемая в результате взаимодействия аммиачной селитры с сероводородом азотная кислота может применяться для обработки призабойной зоны пласта, поскольку нерастворимых продуктов при этом взаимодействии не образуется.

Для экспериментальной проверки заявляемого способа были проведены лабораторные исследования. В колбу с притертой пробкой, через которую выведена стеклянная трубка, засыпали сульфид железа (FeS) и заливали соляной кислотой (HCl). Реакция взаимодействия описывается уравнением



Выделяемый газ из колбы через трубку подавался на дно стеклянного стакана, заполненного 50% водным раствором аммиачной селитры, и барботировал через слой раствора. И, если до подачи сероводорода в раствор аммиачной селитры pH раствора равнялось 6,5, то по мере прохождения сероводорода через слой раствора pH уменьшилось до 1, т. е. получали кислую среду. Этими опытами получена качественная оценка возможности окисления среды при взаимодействии аммиачной селитры с сероводородом.

Проведены лабораторные исследования с целью определения концентрации азотной кислоты при взаимодействии аммиачной селитры и сероводорода. Стеклянную колбу емкостью 1000 мм заполнили сероводородом, а затем влили в нее 20 мл воды. После встряхивания колбы в течение 0,5 часа получили 0,1 молярный водный раствор H_2S , т. е. в 20 мм воды растворилось 0,068 г H_2S или 45,5 мл сероводорода, что составляет 4,5% от объема колбы, т. е. можно считать, что давление в колбе практически не изменилось и равно атмосферному. Затем в 10 мл водного раствора сероводорода, отобранного из колбы, добавили 5 г аммиачной селитры, перемешали до полного растворения и титрованием 0,1 нормальным раствором щелочи с индикатором метилоранжем определили концентрацию азотной кислоты. Она составила 1,2 %.

Учитывая, что в вышеописанном опыте в 10 мл воды было растворено 0,034 г H_2S , массовое соотношение компонентов, участвующих в реакции, будет равно: 0,16 г (NH_4NO_3) + 0,034 г (H_2S) = 0,126 г (HNO_3) + 0,68 г $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ т. е. после реакции в 10 мл воды, исходя из уравнения, должно быть получено 0,126 г азотной кислоты, что соответствует ее 1,26% концентрации. Таким образом, данные эксперимента и аналитического определения концентрации азотной кислоты практически совпадают.

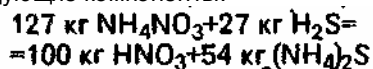
Проведены эксперименты, по определению коррозионного воздействия насыщенного раствора аммиачной селитры на металл марки Ст. 3. Для контроля была определена коррозия образцов металла в азотной кислоте. Результаты исследований представлены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, коррозия от аммиачной селитры в 12 раз меньше коррозии от 10% соляной кислоты и в 665 раз меньше коррозии от 10% азотной кислоты. Концентрация компонентов в растворах соответствовала концентрации растворов, применяемых для обработки пластов.

Приведем пример осуществления заявляемого способа получения азотной кислоты в пластовых условиях.

Пример. Провести кислотную обработку пласта с работающей толщиной 10 м с высоким содержанием сероводорода в пластовом флюиде. При первичной кислотной обработке удельный расход кислоты составит 1 м³/м, т. е. для обработки пласта необходимо 10 м³ 10% азотной кислоты (Экспериментально определено, что для увеличения проницаемости породы необходима концентрация азотной кислоты 5-20%).

Из уравнения реакции взаимодействия известно, что для получения 1 м³ 10% HNO_3 необходимы следующие компоненты:



т. е. для получения 1 м³ 10% HNO_3 необходимо 127 кг аммиачной селитры и 27 кг или 18 м³ нормальных сероводорода, а для 10 м³ 10% HNO_3 необходимо, соответственно, 1270 и 270 кг. Способ получения азотной кислоты осуществляется следующим образом.

В 10 м³ воды растворяют 1270 кг аммиачной селитры в специальной емкости, и закачивают через насосно-компрессорные трубы в пласт. Затем закрывают скважину в зависимости от пластовой температуры на 1-2 часа для реагирования аммиачной селитры с пластовым сероводородом, образования азотной кислоты и ее нейтрализации при взаимодействии с породой пласта. После нейтрализации кислоты скважину запускают в работу.

При такой обработке используется стандартное оборудование, скважинное оборудование подвергается меньшему коррозионному воздействию, чем при прокачке кислоты, используется широко распространенный реагент - аммиачная селитра и защищается экология, так как при проведении процесса нейтрализуется в пластовых условиях сероводород, крайне отрицательно влияющий как на окружающую среду, так и на промышленное оборудование и коммуникации.

Таблица 1

№ п/п	Параметры	Авт. св. № 1538597	Заявляемое решение
1	2	3	4
1	Область применения	Затрубное пространство добывающей скважины (внутри скважины)	Призабойная зона пласта добывающей и нагнетательной скважины (внутри пласта)

Продолжение табл. 1

1	2	3	4
2	Объект применения	Добывающая скважина	Добывающая и нагнетательная скважины
3	Цель работы	Нейтрализация серосодержащих соединений в газе затрубного пространства скважины	Образование азотной кислоты внутри пласта
4	Концентрация аммиачной селитры	1-3 г.моль/л (80-240 г/л)	до 1220 г/л
5	Уменьшение коррозии	Уменьшается коррозия только обсадной колонны, т.к. в НКТ находится сероводород, растворенный в нефти	Уменьшается коррозия НКТ в сотни раз, т.к. через НКТ прокачивается водный раствор аммиачной селитры, а не кислоты
6	Новизна	Использование аммиачной селитры, хлорного железа и хлористого кальция для нейтрализации сероводорода	Использование аммиачной селитры и пластового сероводорода для получения азотной кислоты в пласте
7	Существенные отличия	Закачка катализатора в затрубное пространство скважины	Закачка водного раствора аммиачной селитры в пласт
8	Положительный эффект	Исключение загрязнения окружающей среды токсичными серосодержащими соединениями	Повышение эффективности обработки пласта за счет растворения горной породы кислотой, полученной внутри пласта, увеличение добычи нефти

Таблица 2

Наименование и концентрация агрессивной среды	Скорость коррозии, г/м ² · час
60% NH ₄ NO ₃	0,9
10% HCl	11
10% HNO ₃	600