



ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ
ПО ИЗОБРЕТЕНИЯМ И ОТКРЫТИЯМ
ПРИ ГКНТ СССР

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

1

(21) 4748711/03

(22) 17.10.89

(46) 07.06 92. Бюл. № 21

(71) Ивано-Франковский институт нефти и газа

(72) В.В.Бантуш, Ю.А.Зарубин, А.И.Акульшин, Ю.А.Балакиров и В.М.Светлицкий

(53) 622.276 (088.8)

(56) Справочная книга по добыче нефти/Под ред. Ш.К.Гиматудинова. - М.: Недра, 1974, с.461 - 469.

Савенков Г.Д., Бойко В.С. Расчет процессов интенсификации притока, освоения и эксплуатации скважин. - Львов: Выща школа, 1986, с.74 - 79, 97 - 99.

Авторское свидетельство СССР

№ 1035201, кл. E 21 B 43/27, 1982.

Каррер П. Курс органической химии. - М.: Госхимиздат, 1960, с.287.

Изобретение относится к нефтедобывающей промышленности, в частности к способам воздействия на призабойную зону пласта.

Известны способы теплового воздействия на призабойную зону скважин с целью удаления парафиновых и асфальто-смолистых отложений, ухудшающих нефтепроницаемость призабойной зоны, путем электропрогрева призабойной зоны и закачки в скважину теплоносителей - насыщенного или перегретого пара, горячей воды и т.п.

При электропрогреве призабойной зоны недостатками этих способов являются необходимость использования специального оборудования - глубинных электронагревателей, необходимость извлечения из скважины глубинно-насосного оборудования; длительность электропрогрева, которая составляет 3 - 7 сут, что влечет большой расход электроэнергии и длительный простой скважины, при этом глубина интервала продук-

2

(54) СПОСОБ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ПЛАСТА

(57) Перед закачкой в пласт азотную кислоту смешивают с карбамидом. Получают азотную кислоту в неактивной форме в виде ее комплекса с карбамидом. При добавлении раствора нитрита натрия к осадку азотно-кислого карбамида последний сразу разрушается, образуя исходные продукты - азотную кислоту и карбамид. Реакция идет с повышением температуры. 1 табл.

тивного пласта не должна превышать 1200 - 1400 м.

При закачке в скважину теплоносителей недостатки следующие: также необходимость использования специального оборудования для нагрева теплоносителей, большие потери тепла при закачке теплоносителей в скважину, что снижает эффективность обработки, ограниченная глубина скважин, в которых может использоваться данный способ (до 1000 м).

Известен также способ термохимического воздействия на призабойную зону пласта с применением гранулированного магния и соляной кислоты, взаимодействующих между собой с выделением тепла.

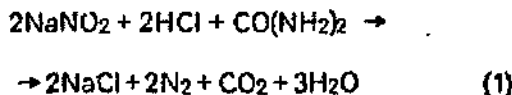
Недостатки этого способа следующие. При контакте с соляной кислотой (соляная кислота - реагент, обладающий высокими коррозионными свойствами) нефтепромысловое оборудование подвергается соляно-



кислотной коррозии с образованием солей железа, которые после нейтрализации кислоты, гидролизуясь, выпадают в осадок, закупоривая поровое пространство пласта, снижая, тем самым, его проницаемость и, соответственно, продуктивность скважины.

При проведении термохимических обработок с применением гранулированного магния может наблюдаться образование в скважине и пласте нежелательных пробок на основе магния и его гидроксида вследствие нарушений технологического режима этих процессов и вследствие гидролиза магния, протекающего при его контакте с нагретым нейтрализованным соляно-кислотным раствором. Все это приводит к аварийным ситуациям в скважинах и требует дополнительных мероприятий для их ликвидации.

Известна самогенерирующая пенная система, включающая карбамид, нитрит натрия и соляную кислоту, компоненты которой вступают между собой в реакцию с выделением тепла и двух газов — азота и углекислого газа — по следующему суммарному уравнению:



Так как данная система содержит также ПАВ, то выделяющиеся в ходе реакции газы вспенивают ее.

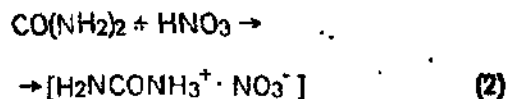
Недостатком данной пенной системы является использование в качестве одного из компонентов соляной кислоты, вызывающей кислотную коррозию нефтепромыслового оборудования и закупорку порового пространства пласта продуктами коррозии. Соляная кислота в отличие от азотной кислоты не образует с карбамидом малорастворимых комплексов и поэтому не может быть переведена перед закачкой в скважину в неактивную форму, лишенную коррозионных свойств.

Целью изобретения является повышение эффективности обработки за счет предотвращения коррозии нефтепромыслового оборудования и закупорки порового пространства пласта продуктами коррозии.

Поставленная цель достигается тем, что в качестве кислоты используют азотную кислоту в неактивной форме в виде ее комплекса с карбамидом, при этом комплекс получают предварительным смешением азотной кислоты и карбамида на поверхности.

Предлагаемый способ основывается на проведении экзотермической химической реакции непосредственно в призабойной зоне скважины между предварительно полученным на поверхности комплексным соединением азотной кислоты и карбамида и нитритом натрия.

Комплексное соединение азотной кислоты и карбамида (азотнокислый карбамид) получают смешением на поверхности концентрированной азотной кислоты (60% и более) и насыщенного раствора карбамида



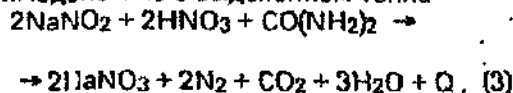
или упрощенно $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3]$.

Для образования данного комплекса карбамид и азотную кислоту смешивают в стехиометрическом соотношении по основному веществу.

Комплексная соль азотнокислого карбамида малорастворима в воде и выпадает в виде объемистого осадка, практически равного по объему суммарному объему азотной кислоты и карбамида.

Азотная кислота по своим химическим свойствам чрезвычайно агрессивный и коррозионноактивный реагент. Однако, будучи связанной в комплексную соль с карбамидом, она полностью утрачивает свои кислотные и коррозионные свойства, не взаимодействует ни с карбонатами пород, ни с железом (нефтепромысловое оборудование). Таким образом, азотная кислота переводится в неактивную форму.

Нитрит натрия по своей химической природе является восстановителем. При добавлении раствора нитрата натрия к осадку азотнокислого карбамида последний тотчас же разрушается, образуя исходные продукты (азотную кислоту и карбамид), и происходит их окислительно-восстановительное взаимодействие с выделением тепла



где Q — тепловой эффект реакции, рассчитанный по закону Гесса и равный 789 кДж.

Для проведения реакции по уравнению (3) карбамид, нитрит натрия и азотную кислоту берут в эквимольном соотношении, в результате чего половина карбамида после разложения комплекса не вступает в реакцию с остальными реагентами. Это необхо-

димо для того, чтобы полностью связать азотную кислоту в неактивный комплекс, в противном случае половина кислоты окажется в несвязанном состоянии и не будет достигнуто упреждение коррозии нефтепромыслового оборудования и закупорки порового пространства пласта. Избыточный карбамид не может вызвать каких-либо осложнений в ходе реализации способа. После того, как основная часть реагентов вступит в реакцию и будет достигнута высокая температура (выше 200°C), избыточный карбамид будет разлагаться с выделением аммиака и образованием биуретовой кислоты.

В расчете на 1 кг карбамида тепловой эффект реакции (3) составит 13150 кДж (на карбамид, принимающий участие в реакции). В расчете на весь карбамид, в том числе и избыточный, тепловой эффект снижается вдвое.

Однако в расчете на все три реагента, участвующих в реакции, получим следующее.

Если рассчитать количество тепла в расчете на 1 м^3 смеси всех трех реагентов, то в случае азотной кислоты 60%-ной концентрации получим ($0,353\text{ м}^3$ карбамида + $0,263\text{ м}^3$ азотной кислоты + $0,384\text{ м}^3$ нитрита натрия) 1367,5 МДж. Прирост температуры 256°C .

Растворы карбамида и нитрита натрия берут максимально возможных концентраций при данной температуре.

При 20°C растворимость карбамида и нитрита натрия составляет соответственно 1047 и 829 кг на 1 м^3 воды.

Плотность таких растворов составляет соответственно 1,145 и 1,356, а их массовая концентрация 51,2 и 45,3%. Целесообразным является использование именно таких растворов, так как применение более разбавленных растворов приводит к увеличению доли воды в растворе и, тем самым, к снижению температурного эффекта.

В случае азотной кислоты 95%-ной концентрации на 1 м^3 смеси реагентов ($0,172\text{ м}^3$ азотной кислоты + $0,394\text{ м}^3$ карбамида + $0,434\text{ м}^3$ нитрита натрия) получим 1547,7 МДж тепла. Расчетный прирост температуры 284°C .

Таким образом, за счет тепла выделяющегося в ходе реакции, температура в обрабатываемой зоне возрастает на $250 - 280^{\circ}\text{C}$, что позволяет полностью удалить отложения смол и парафинов со стенок скважин и в призабойной зоне пласта.

По известному способу реакция по уравнению (1) дает тепловой эффект, равный 854,3 кДж.

В расчете на 1 кг карбамида количество выделяющегося тепла составляет 14238,5 кДж.

Если для реакции применяют все реагенты максимально возможных концентраций — 51,2%-ный раствор карбамида, 45,3%-ный раствор нитрита натрия и 31%-ную соляную кислоту (промышленностью выпускается соляная кислота с концентрацией 27,5 и 31%), то в расчете на 1 м^3 смеси растворов всех трех реагентов ($0,427\text{ м}^3$ карбамида + $0,195\text{ м}^3$ нитрита натрия + $0,378\text{ м}^3$ соляной кислоты) количество полученного тепла составит 1627,38 МДж. Прирост температуры в результате реакции 1 м^3 реагентов составит порядка 330°C .

Таким образом, по известному способу тепловой эффект и прирост температуры несколько выше, чем по предлагаемому способу.

Однако соляная кислота не образует с карбамидом комплексов, подобных азотно-кислородному карбамиду и, следовательно, не может быть переведена в неактивную форму. Соляную кислоту закачивают в скважину в виде исходного раствора, что приводит к коррозии нефтепромыслового оборудования и выпадению закупоривающих пласт продуктов коррозии.

Подобные малорастворимые комплексы с карбамидом из всех минеральных кислот образует только азотная кислота высокой концентрации, другие кислоты (соляная, серная, фосфорная, плавиковая и т.д.) таких комплексов не образуют.

Уже указывалось, что половина всей массы карбамида после образования комплекса, доставки его в скважину и разложения при контакте с нитритом натрия дальнейшего участия в реакции не принимает, поэтому тепловой эффект реакции в расчете на весь карбамид снижается вдвое, соответственно, происходит снижение и температурного эффекта.

Однако с учетом всех трех реагентов расчеты показывают следующее.

Для 60%-ной азотной кислоты с учетом избытка карбамида прирост температуры составляет 256°C без учета избытка расчетный прирост температуры составил бы 302°C , для 95%-ной азотной кислоты — соответственно 284 и 344°C .

Таким образом, потери в приросте температуры составят от 15,2 до 17,4%.

Для расплавления и удаления парафинов и смол достаточен прирост температуры в $80 - 100^{\circ}\text{C}$.

Таким образом, некоторые потери тепла из-за избытка карбамида не окажут какого-либо существенного влияния на

эффективность удаления парафиновых и смолистых отложений в пласте

Соотношения реагентов в расчете на 1 м^3 азотной кислоты разных концентраций, а также тепловые эффекты и прирост температуры в расчете на данные количества реагентов приведены в таблице.

Реакция по уравнению (3) протекает непосредственно в обрабатываемой зоне ниже башмака подъемных труб. Все реагенты и продукты реакции хорошо растворимы в воде, поэтому исключается возможность закупорки порового пространства пласта или каких-либо других осложнений при реализации способа.

В зависимости от горно-геологических условий предлагаемый способ может быть реализован по двум технологическим схемам.

В скважинах с низкой приемистостью (ориентировочно до $50 \text{ м}^3/\text{ч}$) или небольшим объемом ствола скважины ниже башмака подъемных труб способ целесообразно осуществлять параллельной закачкой суспензии азотнокислого карбамида и раствора нитрита натрия через затрубное пространство и насосно-компрессорные трубы. Выбор канала, по которому идет закачка первого или второго реагента, не имеет принципиального значения, так как оба реагента коррозионно-пассивны, а потребные их объемы близки. В слабопоглощающих скважинах такая схема обеспечивает эффективное смешение реагентов на базе скважины ниже башмака подъемных труб, а объем закачиваемых реагентов не ограничивается объемом подбашмачного пространства скважины.

В скважинах с высокой приемистостью и достаточным объемом подбашмачного пространства способ реализуют последовательной закачкой сначала суспензии азотнокислого карбамида, затем раствора нитрита натрия. В процессе закачки суспензия азотнокислого карбамида оседает на забое скважины, образуя хорошо проницаемый слой соли, ее дисперсный характер ограничивает ее проникновение в пласт. Закачиваемый в последующем раствор нитрита натрия легко контактирует с солью и вступает с ней в экзотермическую реакцию. При необходимости нагретый раствор продавливают в пласт.

Обе технологические схемы могут быть реализованы с получением азотнокислого карбамида в стволе скважины путем смешения на устье азотной кислоты и раствора карбамида. Для этого к устью скважины через тройник подсоединяют две нагнетательные линии, через которые насосными

агрегатами подают расчетные количества (см. таблицу) азотной кислоты и раствора карбамида. Смешиваясь после тройника, реагенты вступают во взаимодействие и образуют азотнокислый карбамид. Реакция протекает практически мгновенно, и в стволе скважины движется уже водная суспензия азотнокислого карбамида. В этом случае отпадает вероятность осложнений при закачке суспензии, а способ реализуется обычными насосными агрегатами, перекачивающими чистые жидкости.

П р и м е р 1. В скважине глубиной 2500 м производят термохимическую обработку с целью удаления отложений парафинов и смол. Внутренний диаметр эксплуатационной колонны 122 мм. Скважина оборудована насосно-компрессорными трубами диаметром 73 мм, которые спущены на глубину 2300 м. Интервал перфорации 2320 – 2470 м.

Для проведения работ с получением азотнокислого карбамида в скважине ее устье обвязывают следующим образом: к затрубному пространству подсоединяют линию для нагнетания раствора нитрита натрия, а к насосно-компрессорным трубам через тройник – две линии для нагнетания азотной кислоты и раствора карбамида.

Затем начинают одновременно закачку через затрубное пространство $11,5 \text{ м}^3$ раствора нитрита натрия 45,3%-ной концентрации с расходом $13,0 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{с}$ и через насосно-компрессорные трубы 7,9 м^3 60%-ной азотной кислоты с расходом $2,23 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{с}$ и $10,6 \text{ м}^3$ 51,2%-ного раствора карбамида с расходом $3,0 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{с}$. Такие расходы обеспечивают одновременное поступление реагентов к башмаку подъемных труб.

После закачки $11,5 \text{ м}^3$ раствора нитрита натрия его продавку ведут пресной водой объемом $5,7 \text{ м}^3$.

Через 22 мин реагенты достигают башмака подъемных труб, после чего расход через затрубное пространство снижают до $3,25 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{с}$, а закачку через насосно-компрессорные трубы продолжают с начальным расходом для обеспечения смешения и полного реагирования раствора нитрита натрия и суспензии азотнокислого карбамида ниже башмака подъемных труб в стехиометрическом соотношении.

Прореагировавший нагретый раствор продавливают в пласт закачкой в насосно-компрессорные трубы и затрубное пространство по $1,1 \text{ м}^3$ пресной воды.

После этого скважину осваивают и пускают в эксплуатацию.

Пример 2. В скважине глубиной 2000 м производят термохимическую обработку. Внутренний диаметр эксплуатационной колонны 122 мм, насосно-компрессорные трубы диаметром 73 мм спущены на глубину 1500 м. Интервал перфорации 1600 – 1980 м.

К насосно-компрессорным трубам через тройник подсоединяют две линии, через которые одновременно закачивают 1,64 м³ 60%-ной азотной кислоты и 3,11 м³ 51,2%-ного раствора аммиака. Растворы, смешиваясь в насосно-компрессорных трубах, образуют суспензию азотнокислого карбамида.

Затем закачивают 1,5 м³ нефти в качестве буферной жидкости, чтобы предотвратить преждевременное взаимодействие азотнокислого карбамида и нитрита натрия. После этого с тем же расходом закачивают 3,4 м³ 45,3%-ного раствора нитрита натрия.

Далее суспензию азотнокислого карбамида и раствор нитрита натрия пресной водой продавливают в интервал ниже башмака подъемных труб. Суспензия оседает, заполняя весь обрабатываемый интервал, после чего через нее проходит раствор нитрита натрия. При этом происходит их реагирование и нагрев всего объема жидкости, которую затем продавливают в пласт пресной водой. Далее скважину осваивают и пускают в эксплуатацию.

Положительный эффект от использования предлагаемого способа заключается в следующем.

Вследствие того, что азотная кислота доставляется на забой скважины в неактивной форме, упреждается коррозия нефтепромышленного оборудования, закупорка порового пространства пласта, тем самым, повышается эффективность термохимической обработки.

В результате этого после освоения и пуска скважины в эксплуатацию дополнительная добыча нефти оценивается в 1000 – 2000 т за время действия эффекта.

По известным способам может быть достигнута такая же эффективность, но при возрастании в 2 – 3 раза текущих затрат на обработки с коррозией и т.д.

Формула изобретения

Способ термохимической обработки пласта, включающий закачку в пласт карбамида, нитрита натрия и кислоты, отличающийся тем, что, с целью повышения эффективности обработки за счет предотвращения кислотной коррозии нефтепромышленного оборудования и закупорки порового пространства пласта продуктами коррозии, в качестве кислоты используют азотную кислоту в неактивной форме в виде ее комплекса с карбамидом, при этом комплекс получают предварительным смешением азотной кислоты и карбамида на поверхности.

Азотная кислота		Карбамид		Нитрит натрия		Q** на 1 м ³ HNO ₃ МДж		Прирост температуры, °C
С°, %	Масса в 1 м ³ , кг	Масса, кг	С°, %	Объем, м ³	Масса, кг	С°, %	Объем, м ³	
60	820,0	780,0	51,2	1,34	888,0	45,3	1,46	5199,8
70	889,4	842,2	—	1,80	1078,0	—	1,75	8274,1
80	1162,0	1106,6	—	1,99	1272,7	—	2,07	7368,6
90	1394,0	1270,4	—	2,16	1461,0	—	2,38	8459,3
95	1419,0	1351,4	—	2,30	1554,1	—	2,53	8988,3

* Процентная концентрация раствора.

** Тепловой эффект реакции.

Редактор С.Пекарь

Составитель И.Лопакова
Техред М.Моргентал

Корректор А.Осауленко

Заказ 1986

Тираж

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета по изобретениям и открытиям при ГКНТ СССР
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., 4/5

Производственно-издательский комбинат "Патент", г. Ужгород, ул. Гагарина, 101

