



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

213 128

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 16 10 80
(21) PV 6995-80

(51) Int. Cl.³ E 21 B 43/27

(40) Zveřejněno 31 08 81
(45) Vydáno 01 01 84

(75)

Autor vynálezu ESTERKA FRANTIŠEK dr.ing.CSc., RAŠÍN DUŠAN ing.CSc., KLÜGL JAN ing., BRNO

(54) Intenzifikační roztok

Intenzifikační roztok zejména pro zvýšení permeability a porozity jílovitých kolektorských hornin. Týká se oboru těžby ropy a zemního plynu a podzemního skladování zemního plynu. Účelem vynálezu je zvýšit výkon těžebních sond chemickým rozkladem jílových a karbonátových podílů v kolektorské hornině, zabránit přitom tvorbě nerozpustných sraženin, které kolmatují póry kolektorské horniny a zabránit i korozivnímu působení intenzifikačního roztoku na kovovou výstroj sond. Podstata vynálezu spočívá ve složení intenzifikačního roztoku, který obsahuje 2 až 15 % hmot. kyselin halogenových, 20 až 50 % hmot. alifatických alkoholů a 0,01 až 1 % hmot. hexametylentetraminu. Zbytek tvoří voda. Nacházejí-li se v kolektorské hornině sloučeniny železa, přidá se do intenzifikačního roztoku 0,1 až 4 % hmot. organické monokarbonové a nebo dikarbonové kyseliny.

Vynález se týká intenzifikačního roztoku, vhodného zejména pro zvýšení permeability a snížení kapilárních tlaků jílovitých kolektorských hornin, vtlačeného do nich vystrojenými těžebními vrty.

Kolektorská hornina ropného a plynového ložiska nebo podzemního plynového zásobníku se podrobuje intenzifikačnímu procesu, když je nutno odstranit příčiny poklesu těžby a zvýšit výkon těžebních sond. Základní intenzifikační metoda spočívá ve vtlačení intenzifikačního roztoku vystrojenou sondou do kolektorské horniny. Intenzifikační roztok obsahuje zpravidla anorganické halogenové kyseliny, které agresivně rozkládají karbonátové a jílové kolektorské horniny a tím zvyšují jejich permeabilitu a porozitu. Obsah kyselin v intenzifikačním roztoku však působí porozivně na kovovou výstroj sondy, tj. na pažnice, usazené filtry, těžební kolonu, regulační pakry apod. Toto zařízení sondy je ekonomicky velmi nákladné a jeho poškození může způsobit i havárii sondy. S ohledem na litologické a krystalochemické složení hornin je třeba volit takové složení intenzifikačního roztoku, které by zabránilo kolmataci pórů a kapilár horniny reakčními zplodinami. Např. při intenzifikaci kolektorské horniny, obsahující pískovce nebo jílové složky, se používá intenzifikační roztok, tvořený směsí kyseliny s metyl nebo etylalkoholem. Alkohol zvyšuje efekt intenzifikačního procesu tím, že potlačuje vznik nerozpustných sraženin a odstraňuje zreagované podíly kyseliny. Sníží však účinek inhibitorů koroze, aplikovaných do intenzifikačního roztoku.

Je známý intenzifikační roztok s autoneutralizačním účinkem (GB patent č. 1 437 432). Roztok obsahuje kyselinu solnou a kyselinu fluorovodíkovou. Zvýšeného intenzifikačního efektu se dosahuje zvyšováním pH roztoku pomocí ve vodě rozpustných amidů kyseliny karbamidové, jejich nitrogen-substituovaných homologů, močoviny, solí kyseliny kyanovodíkové, adičních produktů čpavku nebo aminů s formaldehydem, podobných tetrametylentetraminu.

Činidla zvyšující pH roztoku jsou účinná pouze ve vodném roztoku, nikoliv však v přítomnosti alkoholů s jedním nebo dvěma atomy uhlíku. Je také známý intenzifikační roztok, který obsahuje kyselinu solnou, amidy kyseliny karbamidové, formaldehyd a universálně působící heterocyklické inhibitory koroze (GB pat. č. 1 299 475). Inhibitory heterocyklického charakteru však zkrácejí účinnost v přítomnosti alkoholického intenzifikačního roztoku při nízkém pH.

Uvedené nevýhody odstraňuje intenzifikační roztok podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že obsahuje 2 až 15% hmotnostních kyselin halogenových, např. kyselinu solnou, 20 až 50% hmotnostních alifatických alkoholů s jedním nebo dvěma atomy uhlíku, 0,01 až 1,0% hmot. hexametylentetraminu a zbytek vody.

Obsahuje-li kolektorská hornina železnaté sloučeniny, je výhodné aplikovat do intenzifikačního roztoku organické monokarbonové kyseliny, např. kyselinu octovou v množství 0,1 až 1% hmot. nebo organické kyseliny dikarbonové, např. kyselinu citronovou v množství 0,1 až 1% hmot.

Výhodou intenzifikačního roztoku podle vynálezu je, že při zvyšování permeability zejména jílovitých kolektorských hornin a snižování kapilárních tlaků v nich, působí jako inhibitor koroze na kovovou výstroj sondy. Halogenové kyseliny rozkládají karbonátové a jílové podíly kolektorské horniny a tím zvyšují její permeabilitu a zvětšují kapilární póry. Alifatický alkohol s jedním nebo dvěma atomy uhlíku potlačuje kolmataci pórů horniny reakčními zplodinami. Hexametylentetramin i v přítomnosti alkoholů působí jako vysoce účinný inhibitor koroze. Tento synergický efekt nevykazuje žádný z dosud známých intenzifikačních roztoků. Monokarbonové a dikarbonové kyseliny, které se nadto dávkují do intenzifikačního roztoku, chemicky váží přítomné železnaté sloučeniny v hornině na rozpustné sloučeniny a chrání kolektorskou horninu před kolmatací kaloidními sloučeninami železa.

Příklad 1

Válcové vrtné jádro o průměru 30 mm a výšce 27 mm, obsahující pískovce a jíly, vykázalo před zkouškami na modelovém zařízení při 20 °C permeabilitu 6,88 mD. Po intenzifikačním procesu, provedeném intenzifikačním roztokem, sestávajícím ze směsi 15 procentní kyseliny solné s metylalkoholem v poměru 1 : 1 a z hexametylentetraminu v množství 0,3% hmot. bylo jádro protlačeno vzduchem po 170 minut. Jeho permeabilita vzrostla o 4,99 mD.

213 128
Příklad 2

Vrtné jádro stejného tvaru a rozměrů jako v příkladu 1, obsahující pískovce, jíly a sloučeniny železa, bylo podrobeno stejnému intenzifikačnímu procesu, avšak do intenzifikačního roztoku bylo přidáno 1,5 % hmotnostních 98 procentní kyseliny octové. Při stejných podmínkách měření se permeabilita vrtného jádra zvýšila o 5,08 mD.

Stejně vrtné jádro jako v příkladu 2, bylo podrobeno stejnému intenzifikačnímu procesu, avšak místo kyseliny octové byla přidána do intenzifikačního roztoku 100%ní kyselina citrónová a to v množství 0,5 % hmot. Původní permeabilita vrtného jádra 7,55 mD se zvýšila o 4,5 mD.

Příklad 4

Byl připraven intenzifikační roztok, obsahující na lm^3 550 l metylalkoholu CH_3CH , 450 l 32%ní kyseliny solné a 3 kg hexametylentetraminu. Intenzifikační roztok byl aplikován pokusně na třech těžebních sondách podzimního zásobníku plynu. Provozní výsledky intenzifikace jsou shrnuty v tab.1.

sonda	těžební výkon v m^3 za den		zvýšení těžeb. kapacity v %
	před intenzifikací	po intenzifikaci	
1	456 000	752 000	164,9
2	27 207	258 922	951,7
3	111 167	465 800	419,0

tab.1.

Inhibiční účinnost intenzifikačního roztoku byla stanovena hmotnostní metodou. Vzorek těžební kolony o ploše 28 cm^2 byl ponořen na 72 h do intenzifikačního roztoku, udržovaného při teplotě 20°C .

Pro srovnání byl stejný vzorek těžební kolony ponořen při stejných podmínkách do intenzifikačního roztoku bez hexametylentetraminu a další stejný vzorek do intenzifikačního roztoku, ve kterém byl hexametylentetramin nahrazen stejným množstvím aminového inhibitoru koroze. Získané výsledky jsou uvedeny v tab.2.

Složení intenzifikačního roztoku	úbytek kovu v gm^{-2}
kyselina solná + metylalkohol	712,62
kyselina solná + metylalkohol + aminový inhibitor koroze	478,39
kyselina solná + metylalkohol + hexametylentetramin	161,39

tab. 2 .

Z tabulky 2 je patrný vysoký inhibiční účinek intenzifikačního roztoku podle vynálezu, kterého se dosahuje synergickým působením hexametylentetraminu s alkoholem. Aminový inhibitor koroze, i když sám o sobě vykazuje neméně dobré inhibiční účinky jako hexametylentetramin, v alkoholickém prostředí ztrácí původní účinnost.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Intenzifikační roztok, zejména pro zvýšení permeability a snížení kapilárních tlaků jílovitých kolektorských hornin, pro vtlačení do nich vystrojenými těžebními vrty, vyznačený tím, že obsahuje 2 až 15 % hmot.kyselin halogenových, např.kyselinu solnou, 20 až 50 % hmot.alifatických alkoholů s jedním nebo dvěma atomy uhlíku, 0,01 až 1,0 % hmot.hexametylentetraminu a zbytek vody.
2. Intenzifikační roztok podle bodu 1 vyznačený tím, že obsahuje organické monokarbonové kyseliny, např.kyselinu octovou, kyselinu mravenčí v množství 0,1 až 2,0 % hmot.
3. Intenzifikační roztok podle bodu 1 a 2 vyznačený tím, že obsahuje organické kyseliny dikarbonové např.kyselinu citronovou v množství 0,1 až 2,0 % hmot.