

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **018054**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2013.05.30

(51) Int. Cl. **C09K 8/528 (2006.01)**
C09K 8/54 (2006.01)

(21) Номер заявки
201070473

(22) Дата подачи заявки
2008.10.15

(54) **СПОСОБ УВЕЛИЧЕНИЯ АДСОРБЦИИ ИНГИБИТОРА НА УЧАСТКЕ СТВОЛА СКВАЖИНЫ**

(31) **60/980,040; 61/012,292**

(56) **US-A-3654993**

(32) **2007.10.15; 2007.12.07**

EP-A-0459171

(33) **US**

EP-A-0781729

(43) **2010.10.29**

US-A-5211237

(86) **PCT/IB2008/002728**

(87) **WO 2009/050561 2009.04.23**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
М-И СВАКО НОРГЕ АС (NO);
ОЙЛФИЛД МИНЕРАЛ СОЛЮШНЗ
ЛИМИТЕД (GB)

(72) Изобретатель:
Китч Ричард, Гуань Хуа (GB)

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(57) Изобретение относится к способу увеличения адсорбции ингибитора солеотложения в области ствола скважины, содержащему предварительную обработку области скважины, введение ингибитора солеотложения в область ствола скважины и закрытие области ствола скважины в течение периода времени, достаточного по меньшей мере для инициирования адсорбции ингибитора солеотложения в области ствола скважины. Ингибитор солеотложения содержит, по меньшей мере частично, водорастворимое соединение, содержащее металл 3-15 группы, и/или, по меньшей мере частично, водорастворимое соединение, имеющее любую из формул, приведенных в описании, где X представляет собой O или S; R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ и/или R₆, каждый независимо, содержат органическую или неорганическую функциональную группу.

B1**018054****018054****B1**

Предпосылки изобретения

Область изобретения

Варианты осуществления, описанные в настоящем документе, как правило, относятся к способам ингибирования отложения и/или кристаллизации солей. Более конкретно, варианты осуществления, описанные в настоящем документе, относятся к ингибированию отложения или кристаллизации определенных солей хлорида натрия из концентрированных соляных растворов. Другие варианты осуществления, описанные в настоящем документе, относятся к способам увеличения адсорбции и удерживания ингибиторов солеотложения, в частности ингибиторов солеотложения, содержащих мочевины и аналоги мочевины, для увеличения долговечности обработки ингибитором солеотложения под давлением.

Область техники

Водные потоки, содержащие соль, образуются и/или подвергаются обработке во многих производственных процессах. Такие водные потоки часто обозначают как соляные растворы, которые, по существу, представляют собой соляные растворы различных солей. Соляные растворы обычно содержат хлорид натрия и хлориды калия, кальция и магния, наряду с меньшими количествами солей, содержащих барий, стронций, железо, свинец, которые в настоящем документе в совокупности называются просто солями.

Нефтяные пласты часто содержат соляные растворы с высокой степенью минерализации в виде связанных вод, содержащихся в пористых горных породах. Эти соляные растворы получают вместе с жидкими и газообразными углеводородами. Такие соляные растворы могут приводить к эксплуатационным проблемам, если они выпадают в виде твердых солей, которые могут засорять поры и накапливаться в трубах и другом производственном оборудовании. Относительное содержание солей меняется в зависимости от минералогического состава горных пород, с которыми контактировали связанные воды. Эти соляные растворы также могут быть насыщенными или перенасыщенными при температурах выше температуры на поверхности. Поскольку соляные растворы поднимают на поверхность, охлаждение этих соляных растворов и/или испарение воды из них в результате нефтепромысловых производственных операций может приводить к выкристаллизовыванию растворенных солей из раствора и отложению в виде твердых частиц. Выпадение солей из этих водных потоков значительно замедляет производство углеводородов до такой степени, что требуется ремонт, который обычно включает повторное растворение солей с использованием пресной воды или соляного раствора с низкой минерализацией. Таким образом, для ремонта необходимо ограничение производственных операций или даже их прекращение, и часто необходимо проводить ремонт регулярно, обычно через относительно короткие равные промежутки времени порядка дней или даже часов, в зависимости от расположения пласта и/или других параметров.

В типичных нефтепромысловых приложениях соляные растворы в подземных слоях обычно представляют собой насыщенные растворы с повышенными температурами, т.е. в пределах около 90-300°F. При добыче нефти температура концентрированного соляного раствора снижается по мере его движения в сторону поверхности земли. При понижении температуры соли, растворенные в соляном растворе, проявляют тенденцию к выпадению из раствора, обычно в виде кристаллов, на внутреннюю поверхность ствола скважины и связанных труб, насосов, стержней и т.п. В определенных географических районах не редки случаи, когда отложения солей препятствуют работе насосов или полностью блокируют прохождение нефти и соляного раствора за относительно короткий промежуток времени, что может привести к экономической неэффективности определенной скважины из-за высокой стоимости "времени простоя", которое требуется для очистки и удаления отложений твердых частиц. Хлорид натрия является самым распространенным продуктом, который выпадает из соляных растворов. В дополнение к нефтепромысловым применениям, соляные растворы также используют в качестве теплообменных сред с распространенным продуктом, который выпадает из соляных растворов. В дополнение к нефтепромысловым применениям, соляные растворы также используют в качестве теплообменных сред в геотермальных скважинах, а также во многих других приложениях. Независимо от применения, при последовательном охлаждении соляных растворов, которые насыщены при определенной температуре, происходит выпадение солей.

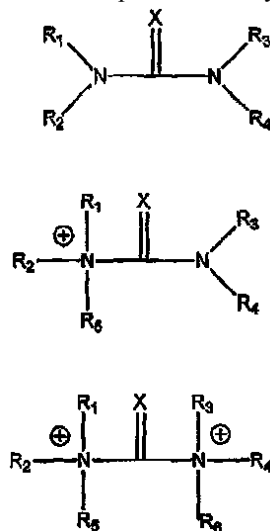
Таким образом, ингибирование отложения соли из водных потоков, особенно из соляных растворов, встречающихся в процессе добычи нефти и газа, представляет собой сложную задачу, и сохраняется необходимость в ингибиторе солеотложения, который эффективно ингибирует отложение солей при относительно низких концентрациях в водном потоке.

Сущность изобретения

Настоящее изобретение предлагает способы увеличения адсорбции ингибитора солеотложения на участке или определенной области ствола скважины. Согласно способу

предварительно прорабатывают поверхность участка скважины кислым или щелочным водным раствором;

подают ингибитор солеотложения в виде солевого раствора к обработанной поверхности участка скважины, причем ингибитор солеотложения выбирают из следующих композиций:



и их смесей,

где X выбран из группы, состоящей из кислорода и серы; и

R₁, R₂, R₃, R₄ и, если присутствуют, R₅ и/или R₆, каждый независимо друг от друга, представляют собой функциональную группу, выбранную из группы, состоящей из водорода, алкильной цепи, содержащей от 1 до 20 атомов углерода, кислорода, серы, фосфора, кремния, селена и их сочетания; и

закрывают ингибитор солеотложения на участке ствола скважины на 0,5-20 ч, чтобы, по меньшей мере, начать адсорбцию ингибитора солеотложения на участке ствола скважины.

Предпочтительно предварительную обработку осуществляют кислым раствором.

Предпочтительно кислый раствор представляет собой раствор хлористого кальция с объемным содержанием соляной кислоты 5-20%.

Предпочтительно предварительную обработку участка скважины осуществляют щелочным раствором.

Предпочтительно щелочной раствор представляет собой раствор хлористого кальция с объемным содержанием гидроксида аммония 5-50%.

Предпочтительно после предварительной обработки и до подачи ингибитора солеотложения дополнительно закрывают кислый или щелочной раствор для предварительной обработки на участке скважины на 0,1-10 ч.

Предпочтительно кислый или щелочной раствор закрывают на 0,5-4,0 ч.

Предпочтительно ингибитор солеотложения закрывают на участке скважины на 0,5-12,0 ч.

Эти и другие отличительные признаки, аспекты и преимущества настоящего изобретения будут легче поняты из следующих чертежей, описания и пунктов формулы изобретения.

Описание чертежей

Фиг. 1 представляет собой график профилей обратного выхода ингибитора солеотложения в лабораторных условиях в смыв из колонки породы, предварительно промытой при кислом pH, с использованием блока для обработки под давлением.

Фиг. 2 представляет собой график профилей обратного выхода ингибитора солеотложения в лабораторных условиях в смыв из колонки породы, предварительно промытой при щелочном pH, с использованием блока для обработки под давлением.

Подробное описание

Следующее подробное описание представляет собой описание лучших на данный момент вариантов осуществления изобретения. Описание не следует рассматривать в качестве ограничения, поскольку оно дано только с целью проиллюстрировать общие принципы изобретения, так как объем изобретения наилучшим образом определен в пунктах приложенной формулы изобретения.

В общих чертах, настоящее изобретение, как правило, относится к использованию новых и неочевидных реагентов и сочетаний реагентов, которые при низкой концентрации обеспечивают ингибирование кристаллизации соли. Ингибиторы солеотложения по настоящему изобретению эффективно ингибируют выпадение, по меньшей мере, некоторых солей из насыщенных растворов в концентрациях прибли-

зительно ниже 200 част./млн и поэтому представляют собой усовершенствование в данной области с точки зрения химического использования, стоимости и увеличения долговечности обработки под давлением и других типов обработки, известных в данной области. Более того, низкоконтентированные ингибиторы солеотложения по настоящему изобретению увеличивают долговечность обработки под давлением посредством усиления адсорбции и удерживания ингибитора солеотложения с использованием подходящих растворов для предварительного промывания в процессе обработки под давлением.

Определения.

В настоящем документе использована новая номенклатура для нумерации групп Периодической таблицы, которая приведена в CHEMICAL AND ENGINEERING NEWS. 63(5), 27 (1985).

В настоящем документе концентрации могут выражаться в частях на миллион (част./млн) и/или в процентах веществ во всей композиции.

Если не указано иное, все проценты обозначают процент по массе (мас.%), исходя из количества вещества или рассматриваемого компонента во всей композиции.

Для краткости, верхние и нижние пределы физических свойств и режимов процессов могут выражаться в виде диапазонов. Однако следует понимать, что такие диапазоны могут содержать любое сочетание верхних и нижних пределов, указанных в настоящем документе, любое сочетание для определенного компонента, соединения, композиции и/или процесса. Поскольку варианты осуществления могут выражаться в виде, содержащем определенное ограничение, для применения по настоящему документу следует понимать, что такие комбинации также могут состоять из и/или по существу состоять из тех ограничений, которые упомянуты в настоящем документе в виде, содержащем определенное ограничение.

Термин "гидрокарбил" включает в себя прямые, разветвленные и циклические C₁₋₂₀алкильные радикалы, C₆₋₂₀ароматические радикалы, C₇₋₂₀алкилзамещенные ароматические радикалы, C₇₋₂₀арилзамещенные алкиловые радикалы, галогензамещенные радикалы, различные гидрокарбильные заместители и т.п. Кроме того, два или более таких радикалов могут вместе образовывать систему конденсированных колец, включая частично или полностью гидрогенизированные системы конденсированных колец, или они могут образовывать металлоцикл с металлом. Подходящие гидрокарбилзамещенные радикалы включают моно-, ди- и тризамещенные функциональные группы, которые также называются в настоящем документе радикалами, содержащими элемент 14 группы, где каждая алкильная группа содержит от 1 до 20 атомов углерода. Примеры различных гидрокарбильных заместителей включают заместители, включающие гетероатомы из 15 группы и/или 16 группы. Примеры включают амины, фосфины, простые эфиры, простые тиоэфиры и/или их производные, например амиды, фосфиды, надэфиры и/или тиоэфирные группы.

Другие функциональные группы, которые пригодны для использования в качестве заместителей, включают органические и неорганические радикалы, где каждая функциональная группа содержит водород и атомы из 13, 14, 15, 16 и/или 17 группы, предпочтительно от 1 до 20 атомов углерода, кислород, серу, фосфор, кремний, селен или их сочетание. Кроме того, функциональные группы могут содержать одну или несколько функциональных групп, замещенных одной или несколькими дополнительными функциональными группами. Примеры радикалов, содержащих функциональные группы, включают водород, гидроксил, алкил, алкилокси, алкенилокси, арил, арилокси, аралкил, аралкилокси, алкарил, арилалкенил, циклоалкил, циклоалкилокси, алифатический, гидроксил, алканол, алканоламин, окси, ацетил, ацетамидо, ацетоацетил, ацетонил, ацетонилиден, акрилил, аланил, аллофаноил, анизил, бензамидо, бутирил, карбонил, карбокси, карбазоил, капроил, каприл, каприлил, карбамидо, карбамоил, карбамил, карбазоил, хромил, циннамоил, кротоксил, цианато, деканоил, дисилоксанокси, эпокси, формамидо, формил, фурил, фурфурил, фурфурилиден, глутарил, глицинамидо, гликолил, глицил, глиоцилил, гептадеканоил, гептаноил, гидроперокси, гидроксамино, гидроксиламидо, гидразидо/гидразид, гидроксил, йодозо, изоцианато, изонитрозо, кето, лактил, метакрилил, малонил, нитроамино, нитро, нитрозамино, нитрозимино, нитрозилнитрозо, нитрило, оксамидо, перокси, фосфинил, фосфид/фосфино, фосфит/фосфито, фосфо, фосфоно, фосфорил, селенил, селенонил, силокси, сукцинамил, сульфамино, сульфамил, сульфено, тиокарбокси, толуил, уреидо, валерил радикалы, ацетимидо, амидино, амидо, амина, анилин, анилино, арсино, азидо, азино, азо, азокси, бензилидин, бензидин, бифенил, бутилен, изобутилен, втор-бутилен, трет-бутилен, циано, цианамидо, диазо, диазоамино, этилен, дисиланил, глицидил, гуанидино, гуанил, гептанамидо, гидразино, гидразо, гипофосфито, имидо, изобутилиден, изопропилиден, силил, силилен, метилен, меркапто, метилен, этилен, нафта, нафтобензил, нафтил, нафтилиден, пропилен, пропилиден, приидил, пиррил, фенэтил, фенилен, пиридино, сульфенил, сульфо, сульфонил, тетраметилен, тенил, тиенил, тиобензил, тиокарбамил, тиокарбонил, тиоцианато, тионил, тиурам, толуидино, толил, α-толил, толилен, α-толилен, тозил, триазано, этенил (винил), селенил, тригидрокарбиламино, тригалоамино, тригидрокарбил фосфит, тригалофосфин, триметилен, тритил, винилиден, ксенил, ксилидино, ксилил, ксилилен, диены и их сочетания.

Для целей по настоящему документу вещество, которое ингибирует выпадение солей, также может обозначаться как ингибитор солеотложения. Как применяют в настоящем документе, "ингибитор солеотложения" относится к веществу, которое, присутствуя в растворе, который содержит соль при первой

температуре (например, выше 25°C), препятствует выпадению, по меньшей мере, некоторых солей из раствора, когда раствор остывает до второй температуры (которая, например, менее или равна приблизительно 25°C), по отношению к идентичному раствору, который находится в идентичных условиях и не содержит ингибитора солеотложения.

Как применяют в настоящем документе, "ингибитор образования центров кристаллизации" обозначает средство или сочетание средств, которые эффективно блокируют места роста кристаллов, так что происходит ингибирование начального образования центров кристаллизации. Ингибиторы образования центров кристаллизации чрезвычайно эффективно предотвращают проблемы, связанные с выпадением солей, которые возникают в нефтепромысловых процессах.

В варианте осуществления ингибитор солеотложения по настоящему изобретению содержит, по меньшей мере частично, водорастворимое соединение, которое содержит металл из 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 или 15 группы. Предпочтительно ингибитор солеотложения содержит металл из 3-15 группы, более предпочтительно металл из 8-14 группы, более предпочтительно металл из 12, 13 и/или 14 группы. В предпочтительном варианте осуществления ингибитор солеотложения содержит соль с формулой M_xA_y , где М представляет собой металл, выбранный из группы, состоящей из 3-15 групп периодической таблицы, предпочтительно металл из 8-14 группы, более предпочтительно металл из 12, 13 и/или 14 группы, где А представляет собой анионную частицу, х и у представляют собой целые числа, которые зависят от валентности М и А таким образом, чтобы суммарный заряд соли был нейтральным. Соль может дополнительно содержать гидратационную воду, конъюгаты, катионы и/или анионы и т.п. Например, ингибитор солеотложения может содержать соль с формулой $M_xA_y \cdot z(H_2O)$, где М, х, А и у определены выше и z обозначает количество молекул гидратационной воды, которые связаны с определенным ингибитором солеотложения.

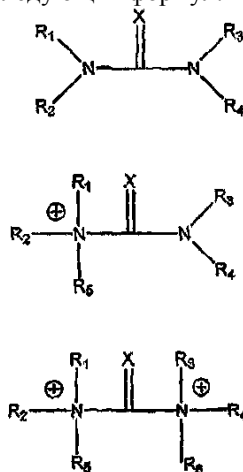
Примеры подходящей анионной частицы "А" для применения по настоящему документу включают галогениды (например, хлорид, бромид, йодид, фторид), ацетат, цитрат, лактат, глюконат, фосфат, фосфит, нитрат, нитрит, сульфат, алкилсульфат, сульфит, бисульфит, тиосульфит, тиосульфат, карбонат, аскорбат, бикарбонат, перкарбонат, борат, перборат, бензоат, формиат, малат, тартрат, салицилат и их сочетание.

В варианте осуществления ингибитор солеотложения содержит металл 12 группы, более предпочтительно соль металла 12 группы, при этом галогенид металла 12 группы является еще более предпочтительным. В предпочтительном варианте осуществления ингибитор солеотложения содержит кадмий (Cd), более предпочтительно соль кадмия, при этом хлорид кадмия, фторид кадмия, бромид кадмия, йодид кадмия или их сочетание являются еще более предпочтительными.

В варианте осуществления ингибитор солеотложения содержит металл 14 группы, более предпочтительно соль металла 14 группы, при этом нитрат металла 14 группы является еще более предпочтительным. В предпочтительном варианте осуществления ингибитор солеотложения содержит свинец (Pb), более предпочтительно соль свинца, при этом нитрат свинца, нитрит свинца или их сочетание являются еще более предпочтительными.

В другом варианте осуществления ингибитор солеотложения содержит металл 3-15 группы в сочетании с монодентатным, бидентатным и/или тридентатным лигандом. Примеры включают различные хелатирующие агенты, такие как нитрилотриуксусная кислота (НТК), иминодиуксусная кислота (ИДА), этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА), диэтилентриамин пентауксусная кислота (БТПА), димеркапрол, порфин, этилендиамин и/или их производные и/или соли, другие хелатирующие агенты, которые описаны в настоящем документе, и т.п. В предпочтительном варианте осуществления ингибитор солеотложения содержит металл 12-14 группы в сочетании с хелатирующим агентом, более предпочтительно кадмий и/или свинец в сочетании с хелатирующим агентом, более предпочтительно кадмий и/или свинец в сочетании с НТК, ЭДТА, ДТПА или их сочетанием.

В другом варианте осуществления ингибитор солеотложения содержит, по меньшей мере частично, водорастворимое соединение с одной из следующих формул:



где X представляет собой кислород "O" или серу "S";

R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ и/или R₆, каждый независимо, содержат органическую или неорганическую функциональную группу или функциональную группу, замещенную одной или несколькими функциональными группами, где каждая функциональная группа содержит водород, от 1 до 20 атомов углерода, кислород, азот, серу, фосфор, кремний, селен и/или их сочетание.

В варианте осуществления ингибитор солеотложения не является неполной солью фосфорнокислого эфира оксиалкилированной мочевины, где указанную оксиалкилированную мочевины получали реакцией от 2 до приблизительно 20 моль алкиленоксида с 1 моль мочевины. Также в варианте осуществления, когда ингибитором солеотложения является мочевины (X=O, R₁, R₂, R₃ и R₄=H), ингибитор солеотложения присутствует в водном потоке в концентрации менее чем приблизительно 200 част./млн, предпочтительно менее чем приблизительно 150 част./млн, предпочтительно менее чем приблизительно 100 част./млн, предпочтительно менее чем приблизительно 90 част./млн, предпочтительно менее чем приблизительно 80 част./млн, предпочтительно менее чем приблизительно 70 част./млн, предпочтительно менее чем приблизительно 60 част./млн, предпочтительно менее чем приблизительно 50 част./млн, предпочтительно менее чем приблизительно 40 част./млн, предпочтительно менее чем приблизительно 30 част./млн, предпочтительно менее чем приблизительно 20 част./млн, предпочтительно менее чем приблизительно 10 част./млн, предпочтительно менее чем приблизительно 5 част./млн, при этом концентрация менее чем приблизительно 1 част./млн является более предпочтительной.

Каждый из R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ и/или R₆ может независимо содержать функциональную группу, включая органические и/или неорганические радикалы, где каждая функциональная группа может содержать водород и атомы из 13, 14, 15, 16 и 17 группы, предпочтительно от 1 до 20 атомов углерода, кислород, серу, фосфор, кремний, селен или их сочетание. Кроме того, каждый из R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ и/или R₆ может независимо содержать функциональную группу, замещенную одной или несколькими дополнительными радикалами функциональных групп. Примеры радикалов функциональных групп включают водород, гидроксил, алкил, алкилокси, алкенилокси, арил, арилокси, аралкил, аралкилокси, алкарил, арилалкенил, циклоалкил, циклоалкилокси, алифатический, гидроксил, алканол, алканоламин, окси, ацетил, ацетамидо, ацетоацетил, ацетонил, ацетонилиден, акрилил, аланил, аллофаноил, анизил, бензамидо, бутирил, карбонил, карбокси, карбазиол, капроил, каприл, каприлил, карбамидо, карбамоил, карбамил, карбазиол, хромил, циннамоил, кротокси, цианато, деканоил, дисилоксанокси, эпокси, формамидо, формил, фурил, фурфурил, фурфурилиден, глутарил, глицинамидо, гликолил, глицил, глиоцилил, гептадеканоил, гептаноил, гидроперокси, гидроксамин, гидроксиламидо, гидразидо/гидразид, гидроксид, йодозо, изоцианато, изонитрозо, кето, лактил, метакрилил, малонил, нитроамин, нитро, нитрозамин, нитрозимин, нитрозилнитрозо, нитрило, оксамидо, перокси, фосфинил, фосфид/фосфидо, фосфит/фосфито, фосфо, фосфоно, фосфорил, селенил, селенонил, силокси, сукцинамид, сульфамин, сульфамил, сульфено, тиокарбонил, толуил, уреидо, валерил радикалы, ацетимидо, амидино, амидо, амин, анилин, анилин, арсино, азида, азино, азо, азокси, бензилидин, бензидин, бифенил, бутилен, изобутилен, втор-бутилен, трет-бутилен, циано, цианамидо, диазо, диазоамин, этилен, дисиланил, глицидил, гуанидино, гуанил, гептаамидо, гидразино, гидразо, гипохлорито, имидо, изобутилиден, изопропилиден, силил, силилен, метилен, меркапто, метилен, этилен, нафта, нафтобензил, нафтил, нафтилиден, пропилен, пропилиден, приидил, пиррил, фенэтил, фенилен, пиридино, сулфинил, сульфо, сульфони, тетраметилен, тенил, тиенил, тиобензил, тиокарбамил, тиокарбонил, тиоцианато, тионил, тиур, толуидино, толил, α-толил, толилен, α-толилен, тозил, триазано, этенил (винил), селенил, тригидрокарбиламино, тригалоамин, тригидрокарбилфосфит, тригалофосфин, триметилен, тритил, винилиден, ксенил, ксилидино, ксилит, ксилилен, диены и их сочетания.

Предпочтительные примеры включают мочевины и аналоги мочевины, включая тиомочевину, метилмочевину, метилформамид, метилацетамид, формамид и/или их сочетания.

Дополнительно данный ингибитор солеотложения можно использовать в сочетании с другими ингибиторами солеотложения. Примеры таких других ингибиторов солеотложения включают соли брома, соли щелочных металлов, включая фосфаты, хлораты, броматы, йодаты, ферроцианиды, хлориды и т.п., органические соединения, включая краун-эфиры, дикарбоновые кислоты, тетракарбоновые кислоты, дифосфорные кислоты, дифосфоновые кислоты, полифосфорные кислоты, фосфаты, формамиды и т.п., сочетания, содержащие одно или несколько вышеупомянутых соединений. Конкретные пригодные соединения включают бромат калия, ферроцианид калия, этилендиаминтетрауксусную кислоту (ЭДТА), фосфорную кислоту, малоновую кислоту, яблочную кислоту, йодат калия, аденозинтрифосфат (АТФ), аденозиндифосфат (АДФ), 5-амино-2,4,6-триоксо-1,3-пергидродизин-N,N-диуксусную кислоту (урамил-N,N-диуксусную кислоту), полифосфорную кислоту (поли-ФК), 1-гидроксиэтилиден-1,1-дифосфорную кислоту (ГЕДФК), диэтилентриаминпента(метиленфосфоновую кислоту) (ДТРМПК), аминотри(метиленфосфоновую кислоту) (АМФК), пиропосфорную кислоту (ПФК), метилendifосфорную кислоту (МДФК) и их сочетания. Предпочтительные добавки включают урамил N,N-диуксусную кислоту, ГЕДФК, ДТРМПК, АМФК, ПФК, МДФК, тринатриевую соль фосфоновой кислоты, которая известна под торговым названием "Dequest 2066A" (доступна в Solutia, Inc, St, Louis, MO) и их сочетания.

Данный ингибитор солеотложения можно добавлять в водный раствор соли (т.е. в соляной раствор) в концентрации менее чем приблизительно 1000 част./млн (т.е. менее чем 0,1 мас.%), предпочтительно менее чем приблизительно 900 част./млн, предпочтительно менее чем приблизительно 800 част./млн, предпочтительно менее чем приблизительно 700 част./млн, предпочтительно менее чем приблизительно 600 част./млн, предпочтительно менее чем приблизительно 500 част./млн, предпочтительно менее чем приблизительно 400 част./млн, предпочтительно менее чем приблизительно 300 част./млн, предпочтительно менее чем приблизительно 200 част./млн, предпочтительно менее чем приблизительно 150 част./млн, более предпочтительно менее чем приблизительно 100 част./млн, более предпочтительно менее чем приблизительно 90 част./млн, более предпочтительно менее чем приблизительно 80 част./млн, более предпочтительно менее чем приблизительно 70 част./млн, более предпочтительно менее чем приблизительно 60 част./млн, более предпочтительно менее чем приблизительно 50 част./млн, более предпочтительно менее чем приблизительно 40 част./млн, более предпочтительно менее чем приблизительно 30 част./млн, более предпочтительно менее чем приблизительно 20 част./млн, более предпочтительно менее чем приблизительно 10 част./млн, более предпочтительно менее чем приблизительно 5 част./млн, при этом концентрация менее чем приблизительно 1 част./млн является более предпочтительной.

Данный ингибитор солеотложения можно добавлять в водный раствор соли (т.е. в соляной раствор) в концентрации больше чем приблизительно 0,1 част./млн (т.е. более чем 0,00001 мас.%), предпочтительно больше чем приблизительно 0,5 част./млн, предпочтительно больше чем приблизительно 1 част./млн, предпочтительно больше чем приблизительно 2 част./млн, предпочтительно больше чем приблизительно 3 част./млн, предпочтительно больше чем приблизительно 4 част./млн, предпочтительно больше, чем или равной приблизительно 5 част./млн.

Не ограничиваясь теорией, полагают, что данный ингибитор солеотложения влияет на образование центров кристаллизации природной соли и/или нарушает рост кристаллов соли в водном растворе соли (например, в соляном растворе), особенно, когда соль уже могла начать кристаллизоваться и/или т.е. выпадать из соляного раствора и/или образовала центры кристаллизации до контакта с ингибитором солеотложения.

В варианте осуществления водный раствор соли, например соляной раствор, может находиться в контакте с ингибитором солеотложения, а затем обратно закачиваться в пласт. Этот вариант осуществления может быть особенно полезен в случаях, когда металл 3-15 группы из ингибитора солеотложения представляет собой встречающийся в природе компонент соляного раствора.

Уменьшение склонности к выпадению соли.

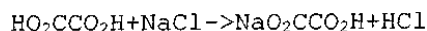
В дополнение к ингибированию выпадения соли, компоненты, разработанные специально для осуществления выпадения соли и/или компонентов соли, можно добавлять в концентрированный соляной раствор после добычи. Затем удаляют соль, содержащуюся в концентрированном соляном растворе, и обработанный концентрированный соляной раствор, теперь с пониженной концентрацией соли, можно закачать обратно в скважину или пласт для снижения минерализации связанного концентрированного соляного раствора.

В варианте осуществления осадители приводят в контакт, по существу, с насыщенными соляными растворами для получения обработанного соляного раствора, где осадитель содействует выпадению соли из раствора, которая растворена в соляном растворе. Затем выпавшую соль удаляют перед обратным закачиванием обработанного соляного раствора в пласт. В варианте осуществления обработанные соляные растворы могут храниться в цистерне или другой подходящей конструкции на поверхности, в которой содействуют выпадению растворенных солей перед обратным закачиванием соляных растворов в нефтеносный пласт для поддержания пластового давления. pH раствора может быть изменен до, во время

и/или после контакта с осадителем, чтобы дополнительно содействовать выпадению соли из соляного раствора. pH может быть понижен (т.е. раствор закисляется), pH может быть повышен (т.е. добавление основания) и/или буферизован в определенном диапазоне pH, чтобы способствовать выпадению соли из обработанного соляного раствора. Таким образом, теперь обработанный соляной раствор обладает преимуществом в виде пониженной насыщенности в отношении растворенной соли, так что соляной раствор имеет уменьшенную и/или, по существу, нулевую возможность выпадения самой соли. При обратном закачивании обработанного соляного раствора обратно в нефтеносный пласт обработанный соляной раствор может снижать возможность выпадения солей из связанных соляных растворов при контакте обработанного соляного раствора со связанными водами и/или другими водными растворами солей. В варианте осуществления выпавшая соль и/или другие вещества могут быть собраны, а осадитель может быть регенерирован для последующего использования.

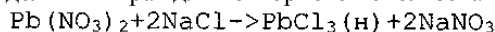
Примеры подходящих осадителей включают как органические, так и неорганические вещества, в которых сочетаются катионы, анионы и/или катионы, и анионы солей для получения соединений, которые нерастворимы в обработанном соляном растворе. Примеры осадителей включают C_2 - C_{20} -дикислоты, трикислоты, их соли и/или т.п., например щавелевую кислоту и/или лимонную кислоту. Например, в результате контакта щавелевой кислоты с подкисленным соляным раствором, содержащим хлорид натрия, происходит выпадение труднорастворимых солей оксалата натрия. Эти соли оседают, и их можно удалить фильтрованием, отстаиванием и/или т.п. Затем фильтрат (т.е. обработанный соляной раствор) можно закачивать обратно в нефтеносный пласт, в то время как соль щавелевой кислоты можно удалять с помощью дополнительной химической обработки.

Гидроксид натрия может реагировать с дополнительным хлоридом натрия с образованием оксалата натрия



При низкой температуре растворимость этих солей, щавелевой кислоты в частности, ограничена в соляном растворе с высокой минерализацией и в присутствии соляной кислоты, которая снижает растворимость хлорида натрия в растворе.

В другом варианте осуществления в полученный соляной раствор можно добавлять различные соли металлов для образования нерастворимого осадка и растворимого вещества. Например, нитрат свинца можно добавлять в соляной раствор, при регулировании pH или без него, для образования нерастворимого вещества, например хлорида свинца, и хорошо растворимого в воде вещества, например нитрата натрия (растворимость составляет 92,1 г в 100 мл при 0°C и 180 г в 100 мл при 100°C, для сравнения растворимость NaCl составляет только 35,7 г при 0°C и 39,12 г при 100°C). Хлорид свинца можно отделить, а раствор обработать, чтобы выделить нитрат для повторного использования



Полагают, что для выкристаллизовывания соли из водных растворов необходимо присутствие соли в растворе и перенасыщение раствора солью с последующим образованием центров кристаллизации соли, что приводит к росту кристаллов. Перенасыщение является основным движущим фактором, который обеспечивает образование центров кристаллизации, и одним из наиболее важных требований для образования центров кристаллизации. График зависимости концентрации растворимого вещества от температуры в состоянии растворимости/сверхрастворимости содержит три участка:

- 1) стабильный участок для недостаточно насыщенного раствора, на котором невозможно образование центров кристаллизации или рост кристаллов, а существующие кристаллы растворяются;
- 2) перенасыщенный метастабильный участок, на котором может происходить рост, но не самопроизвольное образование центров кристаллизации;
- 3) нестабильный перенасыщенный участок, в котором происходит быстрое самопроизвольное образование центров кристаллизации и выпадение соли из раствора.

Образование перенасыщенного раствора является необходимым условием для кристаллизации. Перенасыщение раствора соли может произойти с помощью охлаждения насыщенного раствора, концентрирования насыщенного раствора посредством испарения растворителя и/или их сочетания.

Первичное образование центров кристаллизации представляет собой первую стадию процесса кристаллизации, на которой происходит зарождение новых кристаллов. Полагают, что процесс начинается с серии бимолекулярных столкновений, в которых образуется несколько зародышевых молекулярных кластеров. Существует критический размер кластера, меньше которого зародыш нестабилен и может разрушаться, а при размере больше критического размера кластер превращается в стабильный зародыш кристалла, из которого вырастает кристалл.

Как только при образовании центра кристаллизации возникает упорядоченная структура, строительные единицы диффундируют из перенасыщенного раствора к поверхности зародыша кристалла и встраиваются в решетку, что приводит к росту кристалла. Адсорбция элементов кристалла на поверхности структуры растущего кристалла может происходить в трех следующих возможных типах участков:

плоские участки, где на плоской поверхности содержится только один доступный участок для межмолекулярного взаимодействия;

ступенчатые участки, где на поверхности содержатся два возможных участка взаимодействия; участки с изломом, на которых присутствуют три или более доступных участка межмолекулярного взаимодействия.

Кристаллообразующие элементы с наибольшим координационным числом крепче всего связываются с поверхностью, а встраивание в "участок с изломом" является энергетически наиболее выгодным. Кроме того, встраивание в участок с изломом предоставляет новый участок с изломом, так что образование кристалла превращается в процесс из повторяющихся стадий. Рост кристалла может происходить по двум возможным механизмам, которые известны как спиральный рост в винтовых дислокациях и двумерное образование центров кристаллизации.

При двумерном росте перед началом роста должен образоваться однослойный островковый зародыш кристалла, который называют двумерным зародышем кристалла. Этот островок становится источником новых ступенчатых участков и участков с изломом, в которых дополнительные блоки смогут присоединяться к поверхности. Преимущественный рост ступени в участках с изломом происходит до тех пор, пока не будет завершена плоскость, а для дальнейшего роста должен образоваться новый островок. Этот двумерный рост происходит только при относительно высоком перенасыщении, так как образование зародыша кристалла затруднено на уже плоской поверхности кристалла.

Винтовые дислокации отличаются медленным ростом при перенасыщении и встречаются вместе с винтовыми дислокациями.

Эта модель основана на дефекте в структуре кристаллической решетки, который образуется при давлении внутри кристаллической решетки, которое приводит к образованию спирального выступа. Эти ступени высотой в одну молекулу предоставляют энергетически выгодные положения для дальнейшего отложения, подобно участкам с изломами в двумерной модели. Винтовые дислокации являются непрерывным источником новых ступеней и предоставляют механизм непрерывного роста, и для этого требуется меньшая степень перенасыщения по сравнению с двумерной моделью.

Габитус кристалла, также обозначаемый как структура кристалла, является характеристикой формы кристалла, на которую влияют различные скорости роста различных граней кристалла. Такие кристаллы, как галит, растут почти одинаково во всех трех направлениях и, таким образом, приобретают кубическую форму. Введение химических примесей может оказать значительное влияние на скорость роста одной или нескольких граней даже при очень низкой концентрации. Связанная вода может содержать такие примеси, которые могут быть предоставлены в породе в виде сложной смеси из многих различных анионов и катионов, и могут содержать следовые количества тяжелых металлов и/или органических соединений из неочищенной нефти, которые обладают некоторой растворимостью в воде. Благоприятно проводить тестирование определенного соляного раствора для определения идеальной концентрации ингибиторов кристаллов, которые должны быть добавлены в концентрированный соляной раствор для предотвращения выпадения солей из водного раствора соли.

В варианте осуществления ингибиторы солеотложения преднамеренно добавляют в водный раствор соли (например, в соляной раствор), чтобы получить желаемые морфологические изменения. Адсорбируясь на определенных гранях, эти ингибиторы могут замедлять и со временем даже останавливать рост кристаллов в водном растворе соли.

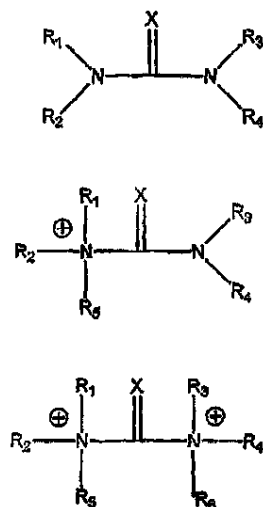
Подготовка области ствола скважины при помощи обработки раствором для предварительного промывания может привести к увеличению адсорбции ингибитора солеотложения в области ствола скважины. Полагают, что адсорбция увеличивается посредством изменения поверхностных зарядов в области ствола скважины, так что имеет место более благоприятное взаимодействие между ингибитором солеотложения и областью ствола скважины. Как применяют в настоящем документе, "предварительная проработка области ствола скважины" означает обработку области ствола скважины раствором для предварительного промывания, в результате чего изменяются поверхностные заряды в области ствола скважины. Предварительную проработку области ствола скважины можно выполнять с использованием кислых или щелочных водных растворов для предварительного промывания в области ствола скважины. Раствор для предварительного промывания можно закачивать в область ствола скважины перед закачиванием ингибитора солеотложения.

В применениях, когда предварительная проработка области ствола скважины представляет собой предварительное промывание области ствола скважины кислым водным раствором, кислый водный раствор может содержать кислый водный раствор(ы) соли. В варианте осуществления кислый водный раствор представляет собой раствор хлорида аммония с объемным содержанием соляной кислоты 5-20%. Альтернативно, предварительная проработка области ствола скважины может представлять собой предварительное промывание области ствола скважины щелочными водными растворами. Когда предварительная проработка представляет собой промывание щелочным водным раствором, щелочной водный раствор может содержать щелочной водный раствор соли(ей). В варианте осуществления щелочной водный раствор представляет собой раствор хлорида аммония с объемным содержанием гидроксида аммония 5-50%.

Предварительную проработку ствола скважины можно оптимизировать посредством закрытия раствора для предварительного промывания в течение некоторого периода времени перед тем, как в область ствола скважины помещают ингибитор солеотложения. В некоторых вариантах осуществления раствор для предварительного промывания может быть закрыт в области ствола скважины приблизительно на 0,1-10,0 ч. В других вариантах осуществления раствор для предварительного промывания может быть закрыт в области ствола скважины приблизительно на 0,5-4,0 ч.

После предварительной проработки в области ствола скважины может быть помещен ингибитор солеотложения и закрыт в течение некоторого периода времени. Специалисту в данной области понятно, что продолжительность закрытия будет меняться в зависимости от конкретного применения. В некоторых вариантах осуществления ингибитор солеотложения закрывают на период времени, достаточный для того, чтобы инициировать адсорбцию ингибитора солеотложения в области ствола скважины. Более конкретно, период времени для закрытия ингибитора солеотложения составляет от приблизительно 0,5 до приблизительно 20 ч.

В некоторых вариантах осуществления ингибиторы солеотложения включают мочевины и аналоги мочевины со следующими формулами:



и их смеси,

где X выбран из группы, состоящей из кислорода и серы;

R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ и/или R₆, каждый независимо, содержат функциональную группу, выбранную из группы, состоящей из водорода, алкильной цепи, содержащей от 1 до 20 атомов углерода, кислорода, серы, фосфора, кремния, селена и их сочетания. В некоторых вариантах осуществления концентрация ингибитора солеотложения в соляном растворе хлорида аммония находится в диапазоне приблизительно от 5 до приблизительно 20 об. %.

Примеры

Следующие примеры служат для описания общего способа снижения насыщения солью добытой воды, таким образом увеличивая ингибирование солеотложения после обработки под давлением.

Табл. 1 представляет степени статической адсорбции ингибитора солеотложения на поверхности песчаника в пластовых условиях при различных значениях pH.

Таблица 1

pH раствора	Концентрация (част./млн) при t=0 ч	Концентрация (част./млн) при t=24 ч	Степень адсорбции (мг/г породы)
2	2108	1650	2,325
3,5	2114	1731	1,925
6	2148	1832	1,568
9	2128	1764	1,824

Концентрацию активного компонента (в част./млн) измеряли в начале (время=0 ч) и в конце (время=24 ч) исследования статической адсорбции. Степень адсорбции (в мг/г породы) на поверхности песчаника вычисляли для каждого теста. Результаты тестов с четырьмя значениями pH раствора показывают, что степень адсорбции меньше всего в условиях с pH, близким к нейтральному (pH 6), а наибольшие значения адсорбции наблюдали как в кислых, так и в щелочных условиях. Наибольшее значение степени адсорбции 2,325 мг/г породы было достигнуто при pH 2.

Табл. 2 представляет степень статической адсорбции ингибитора солеотложения на поверхности песчаника в пластовых условиях с использованием способа предварительной обработки при кислом pH.

Таблица 2

Тест	Концентрация (част./млн) при t=0 ч	Концентрация (част./млн) при t=24 ч	Степень адсорбции (мг/г породы) породы)
Контрольный тест (без стадии предварительной обработки)	1098	976	0,533
Тест с использованием предварительной обработки при кислом pH	1024	579	2,256
Повторение теста с использованием предварительной обработки при кислом pH	1024	613	2,133

Концентрацию активного компонента (в част./млн) измеряли в начале (время=0 ч) и в конце (время=24 часа) исследования статической адсорбции. Степень адсорбции (в мг на г породы) на поверхности песчаника вычисляли для каждого теста. При почти таких же условиях тестирования контрольный тест (тест без стадии предварительной обработки при кислом pH) показал наименьшую степень адсорбции (0,533 мг/г), тогда как дважды выполненный тест с использованием способа предварительной обработки при кислом pH показал значительно более высокую степень адсорбции по сравнению с контрольным тестом.

Табл. 3 представляет степень статической адсорбции ингибитора солеотложения на поверхности песчаника в пластовых условиях с использованием способа предварительной обработки при щелочном pH.

Таблица 3

Тест	Концентрация (част./млн) при t=0 ч	Концентрация (част./млн) при t=24 ч	Степень адсорбции (мг/г породы) породы)
Контрольный тест (без стадии предварительной обработки)	1098	976	0,533
Тест с использованием предварительной обработки при щелочном pH	1024	741	1,392
Повторение теста с использованием предварительной обработки при щелочном pH	1024	761	1,344

Концентрацию активного компонента (в част./млн) измеряли в начале (время=0 ч) и в конце (время=24 ч) исследования статической адсорбции. Степень адсорбции (в мг/г) на поверхности песчаника вычисляли для каждого теста. При почти таких же условиях тестирования контрольный тест (тест без стадии предварительной обработки при щелочном pH) показал наименьшую степень адсорбции (0,533 мг/г породы), тогда как дважды выполненный тест с использованием способа предварительной обработки при щелочном pH показал значительно более высокую степень адсорбции по сравнению с

контрольным тестом.

Фиг. 1 представляет собой график профилей обратного выхода ингибитора солеотложения в лабораторных условиях в смыв колонки породы, предварительно промытой при кислом pH, с использованием блока для обработки под давлением. Измеряли концентрацию активного компонента (в част./млн) в образцах смыва из промытой колонки породы и строили график зависимости от объема пор после стадии предварительной обработки при кислом pH с использованием блока для обработки под давлением. Результат показывает, что при объеме промытых пор более 1200 концентрация активного ингибирующего компонента в образцах вытекающей жидкости по-прежнему остается выше 50 част./млн. Это значение значительно выше эксплуатационной минимальной концентрации ингибитора. Этот результат для смыва из колонки породы указывает на превосходную долговечность обработки под давлением с использованием этого блока для обработки под давлением.

Фиг. 2 представляет собой график профилей обратного выхода ингибитора солеотложения в лабораторных условиях в смыв из колонки породы, предварительно промытой при щелочном pH, с использованием блока для обработки под давлением. Измеряли концентрацию активного компонента (в част./млн) в образцах смыва из промытой колонки породы и строили график зависимости от объема пор после стадии предварительной обработки при щелочном pH с использованием блока для обработки под давлением. Результат показывает, что при объеме промытых пор более 1139 концентрация активного ингибирующего компонента в образцах вытекающей жидкости по-прежнему остается выше 33 част./млн, и это значение также значительно выше эксплуатационной минимальной концентрации ингибитора. Этот результат для смыва из колонки породы указывает на превосходную долговечность обработки под давлением с использованием этого блока для обработки под давлением.

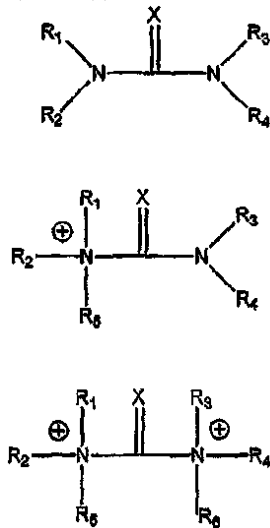
Конечно, следует понимать, что описание, приведенное выше, относится к предпочтительным вариантам осуществления изобретения, и что можно выполнять модификации без отклонения от сущности и объема изобретения, которые изложены в следующих пунктах формулы изобретения.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ увеличения адсорбции ингибитора солеотложения на поверхности участка ствола скважины, согласно которому

предварительно обрабатывают поверхность участка скважины кислым или щелочным водным раствором;

подают ингибитор солеотложения к обработанной поверхности участка скважины, причем ингибитор солеотложения выбирают из следующих соединений:



и их смесей,

где X выбран из группы, состоящей из кислорода и серы;

R₁, R₂, R₃, R₄ и, если присутствуют, R₅ и/или R₆, каждый независимо друг от друга, представляют собой функциональную группу, выбранную из группы, состоящей из водорода, алкильной цепи, содержащей от 1 до 20 атомов углерода, кислорода, серы, фосфора, кремния, селена и их сочетания; и

закрывают ингибитор солеотложения на участке ствола скважины на 0,5-20 ч, чтобы, по меньшей мере, начать адсорбцию ингибитора солеотложения на участке ствола скважины.

2. Способ по п.1, согласно которому предварительную обработку осуществляют кислым раствором.

3. Способ по п.2, согласно которому кислый раствор представляет собой раствор хлористого кальция с объемным содержанием соляной кислоты 5-20%.

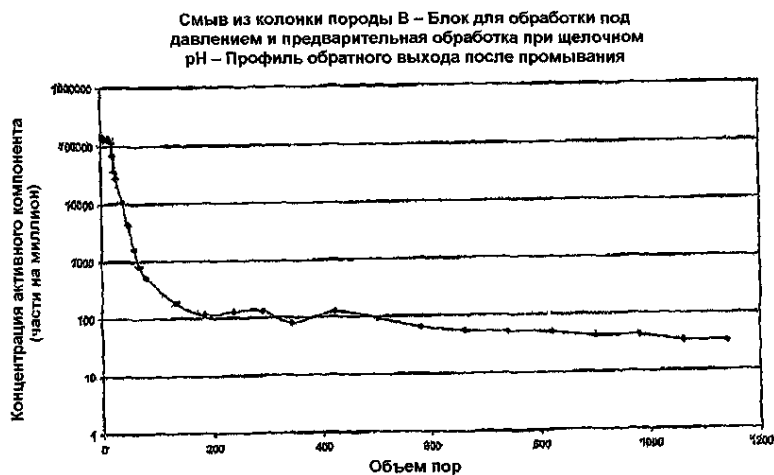
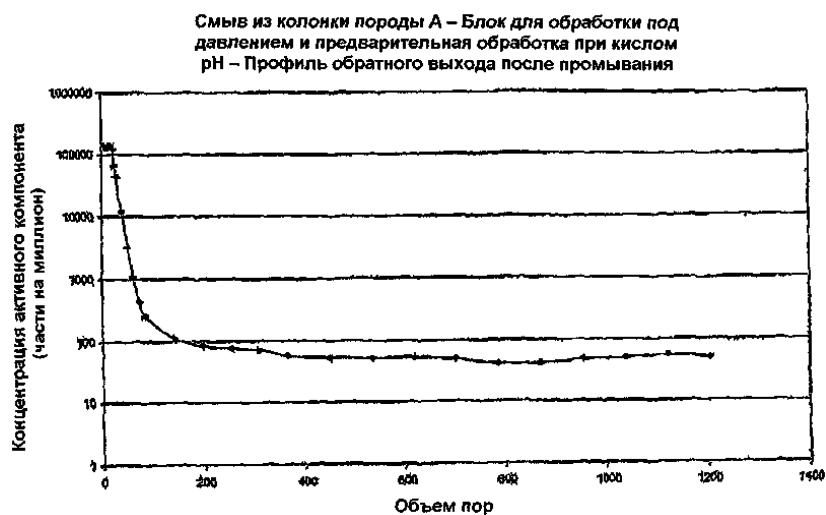
4. Способ по п.1, согласно которому предварительную обработку участка скважины осуществляют щелочным раствором.

5. Способ по п.4, согласно которому щелочной раствор представляет собой раствор хлористого кальция с объемным содержанием гидроксида аммония 5-50%.

6. Способ по п.1, согласно которому после предварительной обработки и до подачи ингибитора солеотложения дополнительно закрывают кислый или щелочной раствор для предварительной обработки на участке скважины на 0,1-10 ч.

7. Способ по п.6, согласно которому кислый или щелочной раствор закрывают на 0,5-4,0 ч.

8. Способ по п.1, согласно которому ингибитор солеотложения закрывают на участке скважины на 0,5-12,0 ч.



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