



(51) МПК
E21B 43/24 (2006.01)
E21B 43/22 (2006.01)
C09K 8/524 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2015112771/03, 07.04.2015

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 07.04.2015

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 07.04.2015

(45) Опубликовано: 20.06.2016 Бюл. № 17

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2102589 C1, 20.01.1998. RU 2224884 C2, 27.02.2004. RU 2165011 C1, 10.04.2001. RU 2373385 C1, 20.11.2009. US 4482018 A, 13.11.1984. US 4219083 A, 26.08.1980. US 4330037 A, 18.05.1982.

Адрес для переписки:

450000, г. Уфа, ул. Ленина, 28, а/я 1362, пат. пов.
 РФ Сафиной М.Б.

(72) Автор(ы):

Мамыкин Антон Александрович (RU),
 Муллагалин Ильяс Захибович (RU),
 Харисов Ринат Ямиганнурович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

ООО "Уфимский Научно-Технический
 Центр" (RU)

(54) СПОСОБ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ПРИЗАБОЙНОЙ ЗОНЫ ПЛАСТА

(57) Реферат:

Изобретение относится к нефтедобывающей промышленности. Технический результат - эффективное удаление асфальтосмолистых и парафиновых отложений за счет выделения большого количества тепла без образования в ходе химических превращений труднорастворимых соединений и продуктов реакции, вызывающих коррозию нефтепромыслового оборудования, используемые компоненты вступают между собой в химическую реакцию при стандартных условиях (Т=20°С, Р=101 кПа). Способ термохимической обработки

призабойной зоны пласта включает закачку на забой скважины двух водных растворов. Первый раствор содержит, мас. %: нитрат аммония NH_4NO_3 48-54; кислота лимонная $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ 2,9-3,4; карбонат натрия Na_2CO_3 2,3-3,0; вода пресная - остальное. Второй раствор содержит, мас. %: нитрит натрия NaNO_2 40-45; вода пресная - остальное. Закачку указанных растворов осуществляют параллельно или последовательно в объемах, обеспечивающих стехиометрическое взаимодействие нитрита натрия с нитратом аммония и лимонной кислотой. 4 табл., 1 ил.

RU 2 587 203 C1

RU 2 587 203 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

E21B 43/24 (2006.01)*E21B* 43/22 (2006.01)*C09K* 8/524 (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2015112771/03, 07.04.2015

(24) Effective date for property rights:
07.04.2015

Priority:

(22) Date of filing: 07.04.2015

(45) Date of publication: 20.06.2016 Bull. № 17

Mail address:

450000, g. Ufa, ul. Lenina, 28, a/ja 1362, pat. pov.
RF Safinoj M.B.

(72) Inventor(s):

**Mamykin Anton Aleksandrovich (RU),
Mullagalin Ilyas Zakhibovich (RU),
KHarisov Rinat YAmigannurovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**OOO "Ufimskij Nauchno-Tekhnicheskij TSentr"
(RU)**(54) **METHOD FOR THERMOCHEMICAL TREATMENT OF BOTTOMHOLE FORMATION ZONE**

(57) Abstract:

FIELD: oil and gas industry.

SUBSTANCE: method for thermochemical treatment of a bottom hole formation zone involves pumping to the well bottom of two water solutions. First solution contains, MP: ammonium nitrate NH_4NO_3 48-54; citric acid - $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ 2.9-3.4; sodium carbonate Na_2CO_3 2.3-3.0; fresh water-the rest. Second solution contains, MP: sodium nitrite NaNO_2 40-45; fresh water-the rest. Pumping of the above solutions is carried out in parallel or in series in volumes, providing the

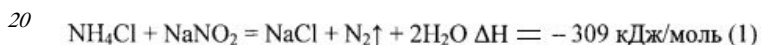
stoichiometric reaction of sodium nitrite with ammonium nitrate and citric acid.

EFFECT: efficient removal of asphaltene-resin and paraffin deposits due to extraction of a large amount of heat without formation during chemical conversions of hardly soluble compounds and reaction products that cause corrosion of oil field equipment; used components enter into chemical reaction under standard conditions ($T=20\text{ }^\circ\text{C}$, $P=101\text{ kPa}$).

1 cl, 4 tbl, 1 dwg

Изобретение относится к нефтедобывающей промышленности, в частности к способам термохимической обработки добывающих и нагнетательных скважин. Техническим результатом является прогрев призабойной зоны пласта, удаление асфальтосмолистых и парафиновых отложений (АСПО) со стенок скважины и внутрискважинного оборудования, улучшение фильтрационных характеристик призабойной зоны за счет выделения большого количества тепла в ходе химической реакции. Химическая реакция протекает без образования труднорастворимых соединений и продуктов реакции, вызывающих коррозию нефтепромыслового оборудования, а используемые компоненты вступают в реакцию при стандартных условиях ($T=20^{\circ}\text{C}$, $P=101$ кПа).

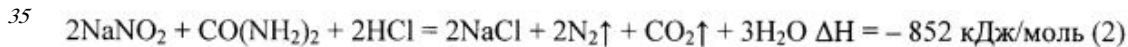
Известен способ термохимической обработки ПЗП, в основе которого лежит химическая реакция, протекающая между нитритом натрия NaNO_2 и хлоридом аммония NH_4Cl (1) (патент US №5183581 А, опубл. 02.02.1993). Реагенты закачивают в скважину в виде двух эмульсий обратного типа, дисперсионная среда которых представлена органическим растворителем. Дисперсная фаза первой эмульсии состоит из насыщенного раствора хлорида аммония NH_4Cl (концентрация 2,0-6,0 М) с добавлением 96% уксусной кислоты CH_3COOH . Дисперсная фаза второй эмульсии состоит из насыщенного раствора нитрита натрия NaNO_2 (концентрация 5,0-9,0 М).



Способ термохимической обработки ПЗП заключается в одновременной закачке обеих эмульсий в скважину.

Недостатком данного способа является то, что при использовании концентрированной уксусной кислоты CH_3COOH окислительно-восстановительная реакция между нитритом натрия и хлоридом аммония идет с выделением диоксида азота NO_2 (бурого газа), под действием которого происходит коррозия внутрискважинного оборудования и эксплуатационной колонны. Выделение диоксида азота в скважине может привести к отравлению рабочего персонала при реализации технологии освоения скважин.

Известен термохимический состав (патент РФ №2165011, кл. E21B 43/24, E21B 43/27, опубл. 10.04.2001), содержащий нитрит натрия NaNO_2 , карбамид $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ и соляную кислоту HCl . Экзотермическая реакция между нитритом натрия, карбамидом и соляной кислотой протекает по уравнению (2).

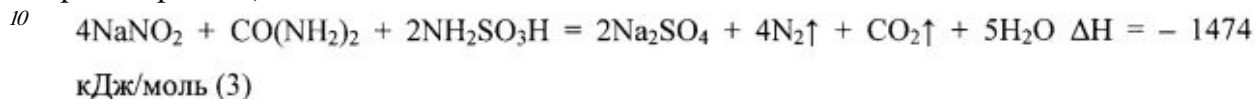


Способ термохимической обработки ПЗП заключается в закачке насыщенных водных растворов карбамида $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, нитрита натрия NaNO_2 и концентрированной соляной кислоты HCl . Реагенты закачивают в скважину в виде двух концентрированных, 65-70% кинетически и агрегативно устойчивых эмульсий обратного типа, где дисперсная фаза одной эмульсии состоит из смеси насыщенных водных растворов карбамида и нитрита натрия плотностью 1250 кг/м^3 , а другая в качестве дисперсной фазы содержит концентрированную 31% соляную кислоту плотностью 1190 кг/м^3 .

Недостатком данного способа является то, что концентрированная соляная кислота вызывает коррозию оборудования, а при взаимодействии соляной кислоты с нитритом натрия будет выделяться диоксид азота NO_2 , который также вызывает коррозию металлов. Кроме того, температурный эффект реакции в сильной степени зависит от

концентрации кислоты. При использовании разбавленной соляной кислоты HCl ($C \leq 20\%$), температурный эффект заметно снижается.

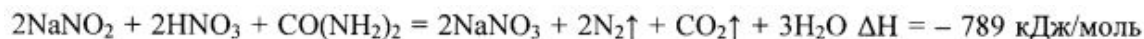
Известен способ обработки призабойной зоны добывающих скважин (патент РФ №2373385, кл. E21B 43/25, опубл. 20.11.2009 г.), по компонентному составу газогенерирующей системы аналогичный патенту РФ №2165011. Отличие заключается в том, что в скважину закачиваются концентрированные водные растворы нитрита натрия NaNO_2 , карбамида $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ и сульфаминовой кислоты $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ (3) совместно с ПАВ и декольматирующими реагентами (ПАВ, кислота или органический растворитель).



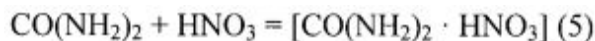
Обработку скважины осуществляют путем закачки и последующей продавки в пласт водных растворов указанных реагентов.

Преимуществом этого способа является большой тепловой эффект реакции - 1474 кДж/моль. Недостатком является то, что взаимодействие концентрированной сульфаминовой кислоты $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ с нитритом натрия NaNO_2 сопровождается выделением диоксида азота NO_2 .

Известен термохимический состав (авторское свидетельство СССР №1739014 А1, кл. E21B 43/24, E21B 43/27, опубл. Бюл. N21, 07.06.1992 г.), основанный на протекании экзотермической реакции непосредственно в призабойной зоне скважины между комплексным соединением азотной кислоты $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3]$ и нитритом натрия NaNO_2 (4). Комплексное соединение азотной кислоты и карбамида (азотнокислый карбамид) получают смешением на поверхности концентрированной азотной кислоты (60%) и насыщенного раствора карбамида (5).



(4)



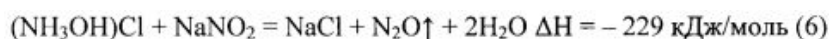
В зависимости от геологических условий предлагаемый способ термохимической обработки ПЗП реализуется по двум технологическим схемам. В скважинах с низкой приемистостью (ориентировочно до $50 \text{ м}^3/\text{ч}$) способ осуществляется параллельной закачкой суспензии азотнокислого карбамида и раствора нитрита натрия через затрубное пространство и НКТ. В скважинах с высокой приемистостью способ реализуют последовательной закачкой сначала суспензии азотнокислого карбамида, затем раствора нитрита натрия.

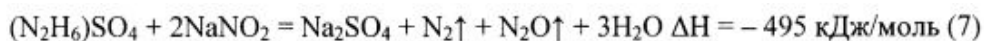
Недостатками данного способа является следующее.

1) Применение концентрированной азотной кислоты, что требует применения специального оборудования и средств защиты.

2) При взаимодействии комплексного соединения азотной кислоты $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3]$ с нитритом натрия NaNO_2 выделяется диоксид азота NO_2 .

Известен способ термохимической обработки пласта (авторское свидетельство SU №1816854 А1, кл. E21B 43/27, опубл. Бюл. №19, 23.05.1993 г.), основанный на взаимодействии минеральных солей гидразина или гидроксиламина (хлориды, нитраты, сульфаты) с нитритом натрия NaNO_2 (6, 7) или калия KNO_2 .





Указанные реагенты закачивают совместно в виде суспензии в углеводородной жидкости. При контакте суспензии реагентов на забое скважины или в пласте с водой происходит переход реагентов из углеводородной фазы в водную фазу, где они растворяются и вступают в экзотермическую реакцию.

Недостатками данного способа является следующее.

1) Взрывоопасность и токсичность солей гидразина и гидроксилamina, а также их высокая стоимость.

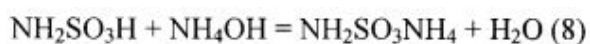
2) Термохимическая реакция минеральных солей гидразина или гидроксилamina с нитритом натрия или калия не поддается регулированию, поскольку процессы перехода и растворения кристаллических солей данных веществ из углеводородной фазы в воду растянуты во времени и зависят от наличия на забое скважины и в пласте воды и эффективности смешения углеводородной дисперсии реагентов с водной фазой.

Известен состав для удаления асфальтеносмолопарафиновых отложений (АСПО) из нефтепромыслового оборудования, трубопроводов и резервуаров (патент РФ №2215866, кл. E21B 37/06, опубл. 10.11.2003 г.). Водные растворы состава имеют следующее соотношение компонентов, мас. %:

Раствор А - сульфаминовая кислота $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ (3-30 мас.%), технический водный аммиак NH_4OH (18-70 мас.%), остальное - H_2O .

Раствор Б - гипохлорит натрия NaOCl (7-20 мас. %), остальное - H_2O .

В заявляемом составе избыток аммиака нейтрализует сульфаминовую кислоту (8) и переводит рН раствора из кислой в щелочную среду. Гипохлорит натрия взаимодействует с сульфаминовой кислотой, нейтрализованной аммиаком (сульфамат аммония $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{NH}_4$) (9), а также с избытком аммиака (10), в результате чего выделяется большое количество тепла.



кДж/моль (9)



Преимуществом способа является большой тепловой эффект реакции - 1700 кДж/моль.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому эффекту является способ термохимического воздействия на призабойную зону пласта (патент РФ №2224884, кл. E21B 43/25, E21B 37/06, опубл. 27.02.2004 г.). Технология заключается в последовательном закачивании на забой скважины двух составов, представляющих собой горюче-окислительную систему, в которой первый состав содержит: аммиачную селитру NH_4NO_3 (15-65%), карбамид $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (2-18%), азотнокислый никель $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (0,0005-0,05%), остальное - вода. Второй состав содержит нитрит натрия NaNO_2 (15-65%), остальное - вода.

Недостатком способа-прототипа является то, что интенсивное протекание реакции между нитритом натрия, карбамидом и нитратом аммония, сопровождающееся выделением тепла, начинается при разогреве реакционной порции порядка 60°C , поэтому использование такой технологии для скважин с пластовой температурой ниже 60°C не представляется возможным.

Решаемая задача и ожидаемый технический результат заключаются в создании

способа термохимической обработки призабойной зоны пласта, позволяющего эффективно удалять АСПО за счет выделения большого количества тепла, без образования в ходе химических превращений труднорастворимых соединений и продуктов реакции, вызывающих коррозию нефтепромыслового оборудования, причем используемые компоненты должны вступать между собой в химическую реакцию при стандартных условиях ($T=20^{\circ}\text{C}$, $P=101$ кПа).

Поставленная задача решается тем, что предлагаемый способ термохимической обработки призабойной зоны пласта, включающий закачку на забой скважины двух водных растворов, первый из которых содержит нитрат аммония, а второй - нитрит натрия, отличается тем, что первый раствор содержит дополнительно кислоту лимонную и карбонат натрия при соотношении компонентов, мас. %:

Нитрат аммония NH_4NO_3	48-54
Кислота лимонная $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	2,9-3,4
Карбонат натрия Na_2CO_3	2,3-3,0
Вода пресная	остальное

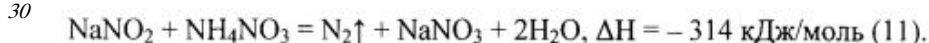
а второй раствор содержит, мас. %:

Нитрит натрия NaNO_2	40-45
Вода пресная	остальное

причем закачку указанных растворов осуществляют параллельно или последовательно в объемах, обеспечивающих стехиометрическое взаимодействие нитрита натрия с нитратом аммония и лимонной кислотой.

Целесообразно использование насыщенных растворов NaNO_2 и NH_4NO_3 , так как в более разбавленных растворах с увеличением доли воды в растворе, уменьшается температурный эффект (т.е. уменьшается прирост температуры за счет снижения концентрации реагирующих веществ).

Реакция между NaNO_2 и NH_4NO_3 , стехиометрическое взаимодействие которых упомянуто выше, протекает по уравнению (11):



Температурный барьер начала протекания реакции (11) имеет величину порядка 73°C . Для достижения этой температуры авторы использовали тепловой эффект параллельно протекающей реакции взаимодействия нитрита натрия с кислотой (12). В качестве кислоты было предложено использовать лимонную кислоту $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$.



Реакция между NaNO_2 и лимонной кислотой $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, стехиометрическое взаимодействие которых также упомянуто выше, обеспечивает температуру начала протекания реакции (11).

Выделение диоксида азота NO_2 , образующегося при взаимодействии кислоты и нитрита натрия NaNO_2 (при pH раствора $\leq 4,0$) удалось избежать путем дополнительного введения карбоната натрия Na_2CO_3 в раствор NH_4NO_3 . Дополнительно введенный в состав карбонат натрия Na_2CO_3 образует с лимонной кислотой $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ цитратный буферный раствор. Изменением концентрации лимонной кислоты и количества цитрата натрия $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ можно получить растворы с различным pH.

В результате экспериментов удалось найти оптимальное соотношение реагентов, при котором наблюдается максимальный температурный эффект реакционной массы,

все продукты реакции хорошо растворимы в воде, отсутствует выделение вызывающих коррозию газов.

Способ термохимической обработки призабойной зоны пласта заключается в последовательной или параллельной закачке в призабойную зону пласта нитрата аммония (NH_4NO_3), лимонной кислоты ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$), нитрита натрия (NaNO_2) и карбоната натрия (Na_2CO_3) в виде двух концентрированных, насыщенных водных растворов, один из которых содержит нитрат аммония, лимонную кислоту и карбонат натрия (раствор №1 или Компонент А), другой содержит нитрит натрия (раствор №2 или Компонент Б), при следующем соотношении:

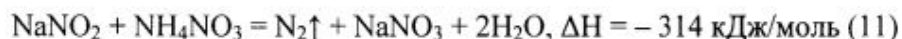
Раствор	Химические реагенты	Массовые %
№1 (Компонент А)	Нитрат аммония NH_4NO_3	48 – 54
	Кислота лимонная $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	2,9 – 3,4
	Карбонат натрия Na_2CO_3	2,3 – 3,0
	Вода пресная	Остальное
№2 (Компонент Б)	Нитрит натрия NaNO_2	40 – 45
	Вода пресная	Остальное

При смешивании на забое скважины данных растворов они реагируют с выделением большого количества теплоты и газообразных продуктов реакции.

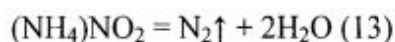
ОПИСАНИЕ ЛАБОРАТОРНЫХ ЭКСПЕРИМЕНОВ

Для проведения эксперимента были взяты следующие реактивы: нитрит натрия (NaNO_2) технический, нитрат аммония (NH_4NO_3) технический, лимонная кислота ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) квалификации "ч" (чистая), карбонат натрия (сода кальцинированная, Na_2CO_3), вода дистиллированная.

В основе технического решения, как указано выше, лежит реакция, протекающая между насыщенными растворами NaNO_2 и NH_4NO_3 (11).



Реакция (11) начинается при температуре выше 70°C и протекает с выделением газообразного азота, выделяющегося при разложении неустойчивого промежуточного продукта реакции - нитрита аммония ($(\text{NH}_4)\text{NO}_2$), разлагающегося в воде при $60-70^\circ\text{C}$ (13) [1].

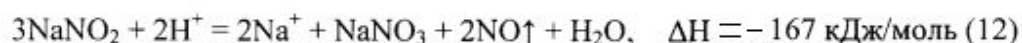


Температурный барьер начала протекания реакции (11) определен экспериментальным методом путем смешивания насыщенных растворов NaNO_2 и NH_4NO_3 , термостатированных при различных температурах.

Исходя из растворимости нитрита натрия (NaNO_2) - 83 г при 20°C в 100 г воды [2], нитрата аммония (NH_4NO_3) - 192 г при 20°C в 100 г воды [3], были приготовлены растворы, насыщенные этими солями. В 30 мл воды растворили 40,5 г NH_4NO_3 , в 42 мл воды растворили 35 г NaNO_2 . Получилось 54 мл раствора NaNO_2 (плотность $\rho=1,345$

г/мл) и 58 мл раствора NH_4NO_3 (плотность $\rho=1,265$ г/мл). Авторы использовали именно насыщенные растворы NaNO_2 и NH_4NO_3 , так как в более разбавленных растворах с увеличением доли воды в растворе, уменьшается температурный эффект (т.е. уменьшается приrost температуры за счет снижения концентрации реагирующих веществ). Результаты, представляющие практический интерес, получаются при общем содержании в реагирующих растворах воды 48,4-54,4% (таблица 1 ниже в разделе «Лабораторные эксперименты», фиг. 1 - зависимость максимальной температуры (T_{max} , °C) реагирующих растворов №1 и №2 от общего содержания воды (H_2O , %)).

Чтобы инициировать протекание реакции (11), необходимо разогреть реакцию массу до $T=73^\circ\text{C}$. Для достижения этой температуры авторы использовали тепловой эффект указанной выше параллельно протекающей реакции взаимодействия нитрита натрия с кислотой (12). В качестве кислоты использовали лимонную кислоту $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$.



Количество лимонной кислоты подбиралось экспериментальным путем, таким образом, чтобы в результате взаимодействия ее с нитритом натрия выделилось достаточное количество тепла для поднятия температуры в объеме реагирующих растворов выше 70°C .

Выделение диоксида азота NO_2 , образующегося при взаимодействии кислоты и NaNO_2 (при pH раствора $\leq 4,0$), удалось избежать путем дополнительного введения карбоната натрия Na_2CO_3 в раствор нитрата аммония.

Экспериментально было установлено, что при $\text{pH}>4$ диоксид азота NO_2 не образуется.

Дополнительно введенный в состав карбонат натрия Na_2CO_3 образует с лимонной кислотой $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ цитратный буферный раствор (регулятор pH*). (*Концентрация ионов водорода (pH) в растворе лимонной кислоты зависит от ее концентрации и степени диссоциации. Степень диссоциации $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ в растворе понизится, если добавить к раствору соль этой кислоты - цитрат натрия $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$. Чем выше концентрация соли, тем меньше pH. Таким образом, изменением концентрации лимонной кислоты и количества цитрата натрия $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (образуется при добавлении к раствору лимонной кислоты карбоната натрия) можно получить растворы с различным pH). Результаты, представляющие практический интерес, получаются при значении $\text{pH}=4,1-4,5$ (таблица 2 ниже в разделе «Лабораторные эксперименты»).

ЛАБОРАТОРНЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТЫ

Лабораторный эксперимент №1.

Приготовлены растворы:

Раствор №1 (47 мл) - (32 г NH_4NO_3 + 2,0 г $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ + 0,4 г Na_2CO_3 + 24,8 мл H_2O)

Раствор №2 (46 мл) - (28,4 г NaNO_2 + 34 мл H_2O)

Растворы смешивались в соотношении: 9,4 мл раствора №1 + 9,2 мл раствора №2 + N мл H_2O , максимальное значение температуры фиксировалось ртутным лабораторным термометром. Результаты, представляющие практический интерес, получаются при общем содержании в реагирующих растворах воды от 48,4% до 54,4% (опыты №№1-5, таблица 1), причем максимальная температура разогрева реакционной смеси составляет от 93°C в опыте с содержанием воды 54,4% до 104°C в опыте с содержанием воды 48,4%. Соответственно максимальная температура разогрева реакционной массы от 93°C

обеспечивается содержанием NH_4NO_3 в первом растворе от 48 мас.% до 54 мас.% и NaNO_2 во втором растворе от 40 мас.% до 45 мас.% (округлено до целых единиц процентов).

5 **Таблица 1.** Зависимость максимальной температуры разогрева (T_{max} , °C) реагирующих растворов № 1 и № 2 от дополнительно введенного количества воды ($N \text{ H}_2\text{O}$).

№ опыта	Р-р № 1, мл	Р-р № 2, мл	$N \text{ H}_2\text{O}$, мл	Р-р № 1, NH_4NO_3 , мас. %	Р-р № 2, NaNO_2 , мас. %	Общее сод. H_2O , мас. %	Т-ра разогр., T_{max} , °C
10 1	9,4	9,2	0	54,1	45,5	48,4	104
2	9,4	9,2	4,0	52,3	44,1	50,0	102
3	9,4	9,2	8,0	50,6	42,8	51,5	100
4	9,4	9,2	12,0	49,1	41,5	53,0	96
15 5	9,4	9,2	16,0	47,6	40,3	54,4	93
6	9,4	9,2	20,0	46,2	39,2	55,6	81
7	9,4	9,2	24,0	44,9	38,2	56,9	76

Лабораторный эксперимент №2.

20 Приготовлены растворы:

Раствор №1' - (32 г NH_4NO_3 + 2 г $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ + 25 мл H_2O)

Раствор №1'' - (2,0 г Na_2CO_3 + 10 мл H_2O)

Раствор №2 - (28 г NaNO_2 + 34 мл H_2O)

25 В раствор №1' при непрерывном перемешивании магнитной мешалкой, из бюретки добавлялся раствор №1''. Значения pH раствора №1' измерялись стеклянным электродом. При значении pH=1,9-3,9 в растворе №1' взаимодействие его с раствором №2 сопровождалось выделением NO_2 (таблица 2, опыты №№1-7). Результаты, представляющие практический интерес, получаются при значении pH=4,1-4,5 (таблица 30 2, опыты №№8-9); в этом диапазоне pH наблюдается интенсивное протекание реакции без выделения NO_2 . При дальнейшем повышении pH скорость реакции значительно уменьшается и при pH>5 наблюдается лишь слабое газовыделение без существенного разогрева реакционной массы (таблица 2, опыты №№10-11).

35 Таким образом, с учетом установленного в лабораторном эксперименте №1 диапазона разбавления реагирующих растворов (таблица 1), оптимальное содержание лимонной кислоты лежит в диапазоне от 2,9 мас.% (в растворе с содержанием H_2O 48 мас.%) до 3,4 мас.% (в растворе с содержанием H_2O 41 мас.%), оптимальное содержание карбоната натрия лежит в диапазоне от 2,3 мас.% (минимальное его содержание в растворе NH_4NO_3 с содержанием H_2O 48 мас.%) до 3,0 мас.% (максимальное его содержание в растворе 40 NH_4NO_3 с содержанием H_2O 41 мас.%).

Таблица 2. Зависимость pH в растворе № 1' от содержания Na_2CO_3 .

№ опыта	Р-р №1", мл	Na_2CO_3 , г	Р-р №1', pH	Содержание компонентов, мас. %	
				$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	Na_2CO_3
1	1,0	0,2	1,9		
2	2,0	0,4	2,1	от	2,9
3	3,0	0,6	2,7	до	3,4
4	4,0	0,8	3,1		
5	5,0	1,0	3,4		
6	6,0	1,2	3,7		
7	7,0	1,4	3,9		
8	8,0	1,6	4,1		
9	9,0	1,8	4,5		
10	10,0	2,0	5,0		
11	11,0	2,2	5,5		

Лабораторный эксперимент №3.

Для определения эффективности состава на поверхность стальной пластины площадью 10 см^2 равномерным слоем нанесли 2 г АСПО с температурой плавления $50-70^\circ\text{C}$ поместили ее в стеклянный цилиндр. Затем в него внесли раствор №1 (NH_4NO_3 47,6%, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ 2,9%, Na_2CO_3 2,3%, H_2O 47,2%) и №2 (NaNO_2 40,3%, H_2O 59,7%) в объемах, обеспечивающих стехиометрическое взаимодействие реагентов. В ходе реакции (в течение 5-10 мин) происходила очистка стальной пластины от АСПО. После завершения реакции взвешивали пластину для определения массы оставшегося АСПО. Результаты эффективности удаления АСПО представлены в таблице 3.

Таблица 3. Эффективность удаления АСПО.

№ опыта	Р-р № 1, мл	Р-р № 2, мл	Нанесенный АСПО, г	Удаленный АСПО, %
1	2,5	2,4	2,0	30
2	5	4,9	2,0	75
3	10	9,8	2,0	100

Из таблицы 3 можно сделать вывод: для эффективного удаления АСПО на 1 м^2 загрязненной поверхности требуется 0,8 л термохимического состава, получаемого при смешении растворов №1 и №2 (опыты №№1-3 проведены при атмосферных условиях).

Лабораторный эксперимент №4 - по прототипу.

Приготовлены растворы:

Раствор №1 - в мас. %: NH_4NO_3 48,7%, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 13,3%, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 0,03%, H_2O 38%.

Раствор №2 - в мас. %: NaNO_2 45,5%, H_2O 54,5%.

Массы реагентов рассчитаны исходя из стехиометрических соотношений уравнений реакций взаимодействия нитрита натрия NaNO_2 с нитратом аммония NH_4NO_3 и карбамидом $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Растворы приготовлены с учетом растворимости компонентов в 100 г воды при 20°C .

Раствор №1, взятый в объеме 1,3 мл, и раствор №2, взятый в объеме 2 мл, термостатировались при различных температурах, затем смешивались. Визуально наблюдалось протекание реакции между растворами (газовыделение), максимальное значение температуры в ходе реакции фиксировалось ртутным лабораторным термометром (таблица 4).

Таблица 4. Экспериментальные результаты по прототипу.

№ опыта	Объем растворов, мл		Т °С термостатирования	Т °С (максимальная в ходе реакции)	Визуальное наблюдение за ходом реакции
	Р-р №1	Р-р №2			
1	Р-р №1	1,3	50	-	Слабое газовыделение
	Р-р №2	2,0			
2	Р-р №1	1,3	60	61	Слабое газовыделение. $\Delta T = 1\text{ °C}$ за 30 мин
	Р-р №2	2,0			

Продолжение таблицы 4

3	Р-р №1	1,3	70	71,5	Газовыделение
	Р-р №2	2,0			
4	Р-р №1	1,3	80	88,5	Газовыделение и разогрев
	Р-р №2	2,0			
5* прототип	Р-р №1	1,3	60	68,2	Бурное газовыделение, $\Delta T = 8,2\text{ °C}$ за 5 мин
	Р-р №2	2,0			
	+ 0,2 г $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$				

* Эксперимент по прототипу - с добавлением 0,2 г нитрата никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Таким образом, из экспериментальных данных можно сделать заключение, что при указанном в патенте-прототипе соотношении реагентов в смешиваемых растворах, даже после термостатирования до 80°C, реакция между ними протекает без существенного разогрева реакционной массы, а дополнительное введение нитрата никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (таблица 4, опыт №5 - прототип), действительно, увеличивает скорость реакции и температурный эффект; но и при введении нитрата никеля необходимо предварительное термостатирование смешиваемых растворов.

В отличие от прототипа, предлагаемый способ обеспечивает вступление реагентов в химическую реакцию при стандартных условиях ($T=20\text{ °C}$, $P=101\text{ кПа}$ - лабораторные эксперименты №№1, 2, 3); соответственно, обеспечивается термохимическая обработка призабойных зон скважин с более низкой пластовой температурой, в том числе, ниже 60°C. Эффективное удаление АСПО происходит за счет выделения большого количества тепла, без образования в ходе химических превращений труднорастворимых соединений и продуктов реакции, вызывающих коррозию нефтепромыслового оборудования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. Реакции неорганических веществ: справочник / 2-е изд., перераб. и доп. - М.: Дрофа, 2007.
2. Рабинович В.А., Хавин В.Я. Краткий химический справочник / 3-е изд. перераб. и доп. - Л.: Химия, 1991.
3. Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. Константы неорганических веществ: справочник / 3-е изд., стереотип. - М.: Дрофа, 2008.

Формула изобретения

Способ термохимической обработки призабойной зоны пласта, включающий закачку на забой скважины двух водных растворов, первый из которых содержит нитрат аммония, а второй - нитрит натрия, отличающийся тем, что первый раствор содержит дополнительно кислоту лимонную и карбонат натрия при соотношении компонентов, мас. %:

	Нитрат аммония NH_4NO_3	48-54
10	Кислота лимонная $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	2,9-3,4
	Карбонат натрия Na_2CO_3	2,3-3,0
	Вода пресная	остальное

а второй раствор содержит, мас. %:

	Нитрит натрия NaNO_2	40-45
15	Вода пресная	остальное

причем закачку указанных растворов осуществляют параллельно или последовательно в объемах, обеспечивающих стехиометрическое взаимодействие нитрита натрия с нитратом аммония и лимонной кислотой.

20

25

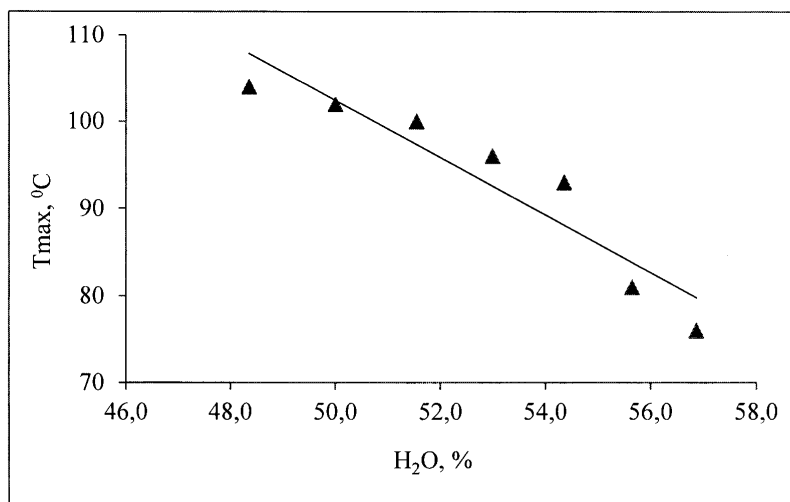
30

35

40

45

Способ термохимической обработки ПЗП



Фиг. 1

Мамыкин А.А. и др.