



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

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
 ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2009121354/03, 05.06.2009

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 05.06.2009

(45) Опубликовано: 20.10.2010 Бюл. № 29

(56) Список документов, цитированных в отчете о
 поиске: RU 2219332 С1, 20.12.2003. RU 224103 С1,
 20.02.2004. RU 2192543 С1, 10.11.2002. RU
 2153065 С1, 20.07.2000. RU 2102589 С1,
 20.01.1998. US 4471839 А, 18.09.1984.

Адрес для переписки:
 119334, Москва, ул. Косыгина, 4, Учреждение
 Российской академии наук Институт
 биохимической физики им. Н.М. Эмануэля
 РАН (ИБХФ РАН), отдел интеллектуальной
 собственности и инноваций

(72) Автор(ы):

**Александров Евгений Николаевич (RU),
 Хисамов Раис Салихович (RU),
 Ибатуллин Равиль Рустамович (RU),
 Фролов Александр Иванович (RU),
 Петров Александр Леонидович (RU)**

(73) Патентообладатель(и):

**Открытое акционерное общество
 "Татнефть" им. В.Д. Шашина (ОАО
 "Татнефть") (RU),
 Учреждение Российской академии наук
 Институт биохимической физики им. Н.М.
 Эмануэля РАН (ИБХФ РАН) (RU)**

(54) СПОСОБ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НЕФТЯНОГО ПЛАСТА

(57) Реферат:

Изобретение относится к нефтедобывающей промышленности.

Технический результат - понижение взрывоопасности процесса, повышение эффективности стимулирования нефтеотдачи, расширение прогреваемой зоны пласта за счет сокращения времени ввода в пласт больших количеств тепла. В способе термохимической обработки нефтяного пласта, включающем раздельную закачку компонентов горюче-окислительного состава ГОС и инициатора горения ИГ по двум коаксиально расположенным относительно друг друга насосно-компрессорным трубам НКТ, при этом конец внешней НКТ опущен ниже конца внутренней НКТ на расстояние, достаточное для обеспечения времени контакта ГОС и ИГ в

реакционном объеме, ГОС подают в обрабатываемую зону нефтяного пласта через кольцевое пространство между внешней и внутренней НКТ, ИГ подают по внутренней НКТ; ГОС - водный раствор с водородным показателем рН 4-7, включающий, мас. %: селитру 5-25, карбамидно-аммиачную смесь КАС-32 - остальное; ИГ - водный раствор с рН 12-14, включающий, мас. %: нитрит щелочного металла 15-45, воду - остальное, или борогидрид щелочного металла 15-45, щелочь 3-45, воду - остальное, причем масса ИГ, содержащего нитрит щелочного металла, составляет 1-80% от массы ГОС, масса ИГ, содержащего борогидрид щелочного металла, составляет 1-30% от массы ГОС. Изобретение развито в зависимых пунктах. 4 з.п. ф-лы, 2 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.
E21B 43/22 (2006.01)
E21B 43/24 (2006.01)
C09K 8/524 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: **2009121354/03, 05.06.2009**

(24) Effective date for property rights:
05.06.2009

(45) Date of publication: **20.10.2010 Bull. 29**

Mail address:

**119334, Moskva, ul. Kosygina, 4, Uchrezhdenie
Rossijskoj akademii nauk Institut biokhimicheskoj
fiziki im. N.M. Ehmanuehlja RAN (IBKhF RAN),
otdel intellektual'noj sobstvennosti i innovatsij**

(72) Inventor(s):

**Aleksandrov Evgenij Nikolaevich (RU),
Khisamov Rais Salikhovich (RU),
Ibatullin Ravil' Rustamovich (RU),
Frolov Aleksandr Ivanovich (RU),
Petrov Aleksandr Leonidovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Otkrytoe aktsionernoje obshchestvo "Tatneft" im.
V.D. Shashina (OAO "Tatneft") (RU),
Uchrezhdenie Rossijskoj akademii nauk Institut
biokhimicheskoj fiziki im. N.M. Ehmanuehlja
RAN (IBKhF RAN) (RU)**

(54) PROCEDURE FOR THERMO-CHEMICAL TREATMENT OF OIL FORMATION

(57) Abstract:

FIELD: oil and gas production.

SUBSTANCE: procedure for thermo-chemical treatment of oil formation consists in separate pumping components of combustible-oxidising composition COC and originator of combustion OC via two oil-well tubing OWT arranged coaxially relative to each other. Also an end of an external OWT is lowered below the end of the internal OWT at distance sufficient for time of contact of COC and OC in a reaction volume. COC is supplied into a treated zone of the oil formation via annular space between external and internal OWT. OC is supplied via an internal OWT. COC corresponds to a water solution with hydrogen index pH 4-7 including wt %:

nitre 5-25, carbamide-urea mixture CUM - 32 the rest, CO - water solution with pH 12 - 14 including wt %: alkali metal nitrite 15- 45, water - the rest or boron hydride of alkali metal 15-45, alkali 3 - 45, water - the rest. Notably, weight of CO containing nitrite of alkali metal is 1-80 % of weight COC, and weight of CO containing boron hydride of alkali is 1-30 % of COC weight.

EFFECT: reduced explosion hazard of process, increased efficiency of oil yield stimulation, and expanded heated zone of formation due to reduced time for introduction of big amount of heat into formation.

5 cl, 2 tbl

Изобретение относится к нефтедобывающей промышленности, в частности к способам термохимической обработки нефтяного пласта с использованием композиции на основе химических реагентов, и может быть использовано для активации или возобновления нефтяных скважин с высокой вязкостью нефти, продуктивность которых снижена из-за парафино-гидратных и асфальтосмолистых отложений, закупоривающих фильтрационные каналы и нарушающих связь скважины с флюидонесущим пластом, а также для регулирования процесса разработки и повышения нефтеотдачи неоднородных по проницаемости пластов.

Известен способ термохимической обработки призабойной зоны пласта и ствола скважины, включающий введение в скважину через колонну насосно-компрессорных труб (НКТ) водного раствора горюче-окислительного состава (ГОС), содержащего аммонийные соли органических или неорганических кислот, последующее введение в ГОС, по крайней мере, одного агента, инициирующего экзотермическую реакцию: гипохлориты щелочных металлов, соли азотистой кислоты, при этом введение инициатора и ГОС осуществляют раздельно: ГОС подают по НКТ в перфорированную зону, а инициатор горения (ИГ) подают в зону расположения ГОС по межтрубному пространству между НКТ и обсадной трубой (RU 2102589 C1, E21B 43/25, 1998).

Введение инициатора горения в ГОС через межтрубное пространство часто приводит к повреждению внешней поверхности НКТ, что ограничивает срок эксплуатации последних.

Известен способ термохимической обработки продуктивного пласта, включающий раздельную закачку в зону обработки горюче-окислительного состава и доставку в зону обработки инициатора горения, в качестве которого используют состав на основе борогидрида щелочного металла и метанола или диэтилового эфира в количестве 5-95 мас.%, или щелочи в количестве 5-25 мас.% и/или твердого изопропилкарборана в количестве 5-40 мас.%, а горюче-окислительный состав содержит комплексное соединение диамида щавелевой кислоты и азотной кислоты (18-36 мас.%), уксусный эфир салициловой кислоты (4-5 мас.%), перманганат калия (0,01-0,05 мас.%), изопропилкарборан (5-15 мас.%), воду (9-18 мас.%) и аммиачную селитру - остальное (RU 2153065 C1, E21B 43/24, 1999).

Доставку инициатора горения в известном изобретении осуществляют путем спуска герметизированного контейнера с инициатором горения в колонну насосно-компрессорных труб посредством промысловой лебедки и последующего разрушения контейнера путем взрыва шнуровой торпеды, установленной по всей длине контейнера, при соприкосновении при спуске контейнера контактов шнуровой лебедки и источника электроэнергии, установленного в башмаке колонны насосно-компрессорных труб.

Недостатком изобретения в части способа является его сложность и опасность осуществления обработки, в части состава недостатком является повышенная взрывоопасность ГОС, связанная с малым количеством воды в составе. Содержание воды (меньше, чем 22-23%) в водном растворе аммиачной селитры нетехнологично, т.к. при температуре ниже 30°C образуется суспензия, осложняющая закачку промысловыми насосами.

Известен горюче-окислительный состав для термохимической обработки призабойной зоны пласта, содержащий исходные компоненты при следующем соотношении, мас.%: селитра 2,0-25,0; комплексное соединение алканоламина с азотной кислотой до 100, при этом в качестве алканоламина ГОС содержит, по

крайней мере, один из ряда: этаноламин, диэтанолламин, триэтанолламин, преимущественно этаноламин, связанный с азотной кислотой в эквимольном соотношении, а в качестве селитры ГОС содержит аммиачную, калиевую, натриевую, кальциевую, преимущественно аммиачную селитру. Дополнительно ГОС может
5 содержать не более 3,0% от массы основных компонентов целевых добавок, таких как перманганат калия, изопропилметакарборан, уксусная кислота (RU 2192543 C1, E21B 43/22, E21B 43/25, 10.11.2002).

Известное изобретение обладает достаточно высокой пожаро- и
10 взрывобезопасностью. Однако изобретение имеет существенный недостаток - комплексное соединение органических аминов промышленность в настоящее время не производит, а нитрование (азотирование) органических аминов в условиях промыслов не всегда осуществимо.

Наиболее близким к заявляемому является способ термохимической обработки
15 продуктивного пласта, включающий раздельную закачку через колонну насосно-компрессорных труб в зону обработки пласта композиции реагирующих компонентов, включающих горюче-окислительный состав, содержащий комплексное органическое соединение с азотной кислотой, селитру, воду и инициатор горения, при
20 этом вначале осуществляют закачку ГОС, а затем доставку в зону расположения ГОС инициатора горения из ряда борогидридов щелочного металла, при этом в ГОС в качестве комплексного соединения вводят этаноламиннитрат, а инициатор горения вводят в количестве 2-50% от массы горюче-окислительного состава в виде спрессованного в таблетки порошка борогидрида, покрытые парафином или
25 канифолью, при следующем соотношении компонентов композиции, мас. %:

Горюче-окислительный состав:

Этаноламиннитрат	40-82
Селитра	1,0-20
Вода	15,0-50

Инициатор:

Борогидрид щелочного металла, преимущественно борогидрид натрия	2,0-10,0
--	----------

(RU 2219332 C1, E21B 43/22, E21B 43/25, 20.12.2003).

Дополнительно в состав ГОС может быть введено не более 10 мас. % одной из кислот: азотная, уксусная, фосфорная.

Недостатком известного решения является указанная выше необходимость
40 получения этаноламиннитрата в полевых условиях. Недостатком также является использование твердых борогидридов щелочных металлов, опускаемых в скважину в капсулах на каротажном кабеле и способных при раскапсулировании инициировать разложение относительно небольшой порции ГОС, закаченной в скважину напротив
45 продуктивного пласта.

В известных изобретениях при стандартном разовом инициировании слоя ГОС, помещенного в скважине напротив продуктивного пласта, масса столба из
50 соображений безопасности обычно не превышает 1 тонны. Разовое инициирование осуществляют импульсом тепла, выделившегося в среде предварительно подготовленного в скважине столба ГОС. Импульс тепла возникает после спуска в скважину на геофизическом кабеле зарядов из пороха, или капсул с твердым химическим инициатором, разрушаемых взрывом детонационного шнура.

После разложения порции ГОС массой 1-2 тонны повторяют операцию доставки в зону продуктивного пласта новой порции ГОС и спуска нового инициирующего заряда. При глубине скважины 2-3 км описанная схема позволяет в течение суток сжечь в скважине несколько тонн ГОС.

Такой способ периодической доставки жидкого ГОС и твердого ИГ на забой не может обеспечить достаточно быструю подачу тепла в пласт.

Ниже приведены аббревиатуры (сокращения): БС, ГОС и ИГ.

БС - бинарные смеси - водные растворы химреагентов, которые закачиваются по двум отдельным каналам и реагируют напротив продуктивного пласта под пакером, выделяя газ и тепло, ускоренно уходящие в пласт под давлением, создаваемым самой реакцией.

ГОС - горюче-окислительный состав - первый (основной) компонент БС, выделяющий тепло в реакции разложения (горения) при взаимодействии с инициатором горения.

ИГ - инициатор горения - второй компонент БС, инициирующий начало реакции разложения (горения) ГОС.

Задачей изобретения является усовершенствование способа за счет нового состава композиции для быстрой подачи тепла в скважину с целью термохимической обработки призабойной зоны пласта (ПЗП) и способ непрерывной подачи большой массы жидких растворов ГОС и ИГ по разным каналам, которые при слиянии и смешивании реагируют, выделяя тепло и газ, уходящие в пласт за счет давления, создаваемого реакцией.

Техническим результатом изобретения является понижение взрывоопасности процесса, повышение эффективности стимулирования нефтеотдачи, расширение прогреваемой зоны пласта и ее глубины за счет сокращения времени ввода в пласт больших количеств тепла.

Указанный технический результат достигается тем, что способ термохимической обработки нефтяного пласта включает отдельную закачку компонентов горюче-окислительного состава ГОС и инициатора горения ИГ по двум коаксиально расположенным относительно друг друга насосно-компрессорным трубам НКТ, при этом конец внешней НКТ опущен ниже конца внутренней НКТ на расстояние, достаточное для обеспечения времени контакта ГОС и ИГ в реакционном объеме. ГОС подают в обрабатываемую зону нефтяного пласта через кольцевое пространство между внешней и внутренней НКТ, ИГ подают по внутренней НКТ, ГОС - водный раствор с рН 4-7, включающий, мас. %: селитру 5-25, карбамидно-аммиачную смесь КАС-32 - остальное, ИГ - водный раствор с рН 12-14, включающий, мас. %: нитрит щелочного металла 15-45, воду остальное, или борогидрид щелочного металла 15-45, щелочь 5-45, воду - остальное, причем масса ИГ, содержащего нитрит щелочного металла, составляет 1-80% от массы ГОС, масса ИГ, содержащего борогидрид щелочного металла, составляет 1-30% от массы ГОС.

Физико-химические характеристики КАС-32 приведены в табл. 1

Таблица 1	
Массовая доля азота N, %	31,7-32,3
Массовое соотношение между карбамидом и аммиачной селитрой	0,74-0,80
Щелочность в пересчете на свободный аммиак, %	0,02-0,1
рН жидких азотных удобрений КАС	7,0
Плотность, кг/см ³ , при 20°С	1306-1337
Температура кристаллизации, °С	-2

В качестве селитры используют аммиачную, калиевую или натриевую, преимущественно аммиачную, в качестве щелочного раствора для компонентов инициатора горения используют раствор соответствующего гидроксида металла, преимущественно гидроксида натрия. В состав горюче-окислительного состава дополнительно может быть введено не более 20 мас.% азотной, фтористоводородной или фосфорной кислоты. В состав горюче-окислительного состава дополнительно может быть введено не более 5 мас.% водорастворимой соли металла из ряда, включающего $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, KMnO_4 , K_2MnO_4 , K_2CrO_4 , Na_2CrO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_3$, NH_4VO_3 , NaVO_3 , KVO_3 . Масса ИГ, содержащего нитрит щелочного металла, по отношению к массе ГОС составляет от 1 до 80%, масса ИГ, содержащего борогидрид щелочного металла, по отношению к массе ГОС составляет от 1 до 30%, предпочтительно 10%.

Все реагенты, используемые в предлагаемом способе, доступны для применения и выпускаются отечественной промышленностью. Так, водный КАС-32 выпускается в большом объеме в качестве жидкого удобрения. В качестве добавок, улучшающих энерговыделение, ГОС содержит аммиачную, калиевую или натриевую, преимущественно аммиачную селитру (до 25 мас.%), а также кислоты - соляную, фтористоводородную, азотную или фосфорную - не более 20 мас.%).

В качестве щелочного водного раствора для растворения компонентов ИГ используют гидроксид щелочного металла.

Скорость подачи реагентов рассчитывают с учетом времени контакта и особенностей обрабатываемой скважины (местоположения пакера, глубины зумпфа, допустимого нагрева цементного камня и т.п.). Следует учитывать также, что энерговыделение при разложении ГОС становится стабильным после разогрева до температуры 100-200°C стенок реактора.

Реактором является объем внешней НКТ, находящийся ниже конца внутренней трубы, из которой должен выходить поток ИГ. ГОС, как правило, должен закачиваться по кольцевому зазору между трубами. При создании потока нужно, чтобы конец внутренней трубы находился выше конца внешней трубы (или конец внешней трубы должен быть ниже конца внутренней трубы) на расстоянии, достаточном для обеспечения времени контакта в реакторе ГОС и ИГ не менее 15-20 секунд.

Способ применения композиции, по возможности, должен включать использование стандартного промыслового и геофизического оборудования:

- конструкцию из соосных двух или трех насосно-компрессорных труб (НКТ, обсадная труба, колтюбинг-гибкая труба);
- обратные клапаны, выключающие подачу БС при повышении до опасного уровня давления и температуры в зоне реакции (под пакером);
- прибор для оптимизации химического процесса и непрерывного контроля нагрева НКТ вблизи пакера, например, с помощью термопарного кабеля КТМФ-1М.

Использование известных веществ в новой комбинации с использованием устройства для закачки реагентов ГОС и ИГ по отдельным каналам позволяет в представленной совокупности признаков формулы обеспечить оптимизированный режим устойчивого горения с повышенным объемом газовой выработки. Реагенты ИГ, а также соли растворимых в воде металлов усиливают окислительный потенциал компонентов ГОС. Данные соединения выполняют роль регуляторов горения, управляя и модифицируя кинетику процесса, и являются активными переносчиками радикалов, способными внедряться в естественный процесс разложения ГОС.

Раствор ИГ - это вещества, стабилизирующие процесс горения, вступающие при встрече с ГОС в активную реакцию тепло- и газовыделения. Вещества ИГ настолько активны в реакции с ГОС, что при подаче по центральному каналу (по НКТ, или по гибкой трубе) создают постоянно работающий «фитиль», обеспечивающий стабильное поддержание процесса разложения ГОС при закачке его по кольцевому зазору в конструкции «труба в трубе», ось которой, как правило, совпадает с осью обсадной трубы.

Таким образом, реакция разложения (горения) ГОС управляется контролируемой подачей веществ, инициирующих и стабилизирующих процесс реакции, который сопровождается выделением тепла и газа в стволе скважины напротив продуктивного пласта.

Экспериментально обнаружено, что с повышением тепловыделения и, соответственно, температуры горения меняется сам режим реакции: вместо преимущественного образования CO_2 , H_2O и N_2 начинают в заметных количествах образовываться (выделяться) также NO , CO и в малых количествах H_2 . После достижения стабильного режима разложения ГОС, т.е. после разогрева стенок реактора до температуры $100\text{-}150^\circ\text{C}$, можно в несколько раз снизить скорость подачи ИГ и перейти в режим более дешевого тепловыделения, т.к. из трех основных реагентов - борогидрида натрия, нитрита натрия и КАС самым дешевым является КАС.

Заявленная совокупность признаков формулы, в отличие от известных решений, позволяет осуществить непрерывную реакцию путем закачки ГОС и ИГ промышленными насосами со скоростью 2-4 литров ГОС в секунду. Скорость закачки ИГ по отношению к скорости закачки ГОС составляет от 1 до 10% в случае использования борогидрида и от 10 до 100% - в случае использования нитрита.

Стандартная промышленная техника может применяться также для подачи реагентов с малой объемной скоростью, например 0,1-0,5 л/с. Для этого при закачке используются тройники с гнездами для калиброванных шайб и байпасами, обеспечивающими разделение потоков в нужном соотношении. Таким образом, можно ожидать, что предложенное сочетание компонентов ГОС и ИГ в пределах приемистости продуктивного пласта может обеспечить быструю закачку реагентов и прогрев зоны пласта, окружающей скважину.

Растворы доставляют на место использования в емкостях, приспособленных для перевозки. Предлагаемая композиция имеет высокую энергетику и способность поддерживать высокую температуру ПЗП (в среднем до $150\text{-}200^\circ\text{C}$ и, в случае необходимости, до 300°C).

Отличительной особенностью предлагаемых составов композиций является интенсивное выделение газа при обработке скважин. Это позволяет рассчитывать на усиление газлифта, т.к. при закачке БС реагируют без образования конденсированной фазы и являются, в основном, газообразующими.

Для улучшения энергобаланса при обработке сложных скважин в состав ГОС может быть введено не более 5 мас.% технологических добавок из ряда водорастворимых солей металлов, указанных в формуле.

Таким образом, состав композиции в предлагаемом способе является технологически безопасным, не теряет своих характеристик при перевозке и в совокупности с приемами способа позволяет осуществлять контролируемую термохимическую обработку любых (терригенных, карбонатных, сложных) нефтегазовых пластов.

В таблице 2 приведены примеры составов композиций ГОС и ИГ с указанием их характеристик.

Таблица 2						
5	Наименование компонентов композиции	Количественное соотношение компонентов композиции по примерам, мас.%				
		1	2	3	4	5
ГОС						
10	Карбамидно-аммиачная смесь КАС-32	89	80	75	70	60
	Аммиачная селитра*	5	10	15	16	25
	Азотная кислота**	5	10	10	10	10
	Водорастворимые соли металлов	Fe(NO ₃) ₃	-	-	KMnO ₄	K ₂ Cr ₂ O ₇
ИГ						
15	Нитрит натрия	45				30
	Вода	55				70
	Борогидрид натрия		40	30	20	
	Гидроксид натрия***		10	5	5	
	Вода		50	65	75	
20	Количество ИГ по отношению к ГОС	40	10	5	3	80
Свойства композиций по примерам						
	Температура горения (расчетная), °С	200-300	150-250	150-200	150-200	150-200
	pH ГОС	4	5	5	5	6
25	pH ИГ	14	13	12,5	12	12
*В случае необходимости могут быть использованы в тех же соотношениях натриевая или калиевая селитры.						
**В случае необходимости азотная кислота может быть заменена на соляную, фтористоводородную или фосфорную кислоту.						
***В случае необходимости могут быть использованы гидроксиды других щелочных металлов.						

30

Формула изобретения

1. Способ термохимической обработки нефтяного пласта, включающий отдельную закачку компонентов горюче-окислительного состава ГОС и инициатора горения ИГ по двум коаксиально расположенным относительно друг друга насосно-компрессорным трубам НКТ, при этом конец внешней НКТ опущен ниже конца внутренней НКТ на расстояние, достаточное для обеспечения времени контакта ГОС и ИГ в реакционном объеме, ГОС подают в обрабатываемую зону нефтяного пласта через кольцевое пространство между внешней и внутренней НКТ, ИГ подают по внутренней НКТ, ГОС - водный раствор с водородным показателем pH 4-7, включающий, мас. %: селитру 5-25, карбамидно-аммиачную смесь КАС-32 остальное, ИГ - водный раствор с pH 12-14, включающий, мас. %: нитрит щелочного металла 15-45, воду остальное, или борогидрид щелочного металла 15-45, щелочь 3-45, воду остальное, причем масса ИГ, содержащего нитрит щелочного металла, составляет 1-80% от массы ГОС, масса ИГ, содержащего борогидрид щелочного металла, составляет 1-30% от массы ГОС.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве селитры используют аммиачную, калиевую или натриевую селитру.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что в ГОС дополнительно вводят азотную, соляную, фтористоводородную или фосфорную кислоту в количестве не более 20 мас. %.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что в ГОС дополнительно вводят водорастворимую соль металла из ряда, включающего железо, марганец, хром,

кобальт, ванадий, в количестве не более 5 мас. %.

5. Способ по п.5, отличающийся тем, что в качестве водорастворимой соли указанных металлов используют $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{SO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, KMnO_4 , K_2MnO_4 , K_2CrO_4 , Na_2CrO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Co}(\text{MO}_3)_3$, NH_4VO_3 , NaVO_3 , KVO_3 .

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50