

Область техники

Данное изобретение относится, прежде всего, к сухим смешанным составам для получения вязких жидкостей, предназначенных для обработки нефтяных месторождений. Более конкретно, оно относится к высокотемпературным стабилизаторам для таких жидкостей.

Предпосылки изобретения

При извлечении углеводородов из подземных формаций (пластов) обычно принято, особенно в случае образований с низкой проницаемостью, разламывать несущее углеводороды образование для получения улучшенных протоков. Полученные протоки позволяют нефти или газу достичь ствола скважины так, чтобы они могли быть выкачаны из нее. При проведении таких операций разрыва в ствол скважины гидравлически закачивают жидкость разрыва, проникающую в подземную формацию и действующую на нее под давлением. Под ее действием формация растрескивается и разламывается, и в разрыв вводят расклинивающий агент посредством перемещения вязкой жидкости, содержащей расклинивающий агент. Полученный разрыв с расклинивающим агентом обеспечивает улучшенный поток извлекаемого текучего вещества, т.е. нефти, газа или воды, в ствол скважины.

Жидкости гидроразрыва на основе воды включают, прежде всего, загущенный или гелированный водный раствор, получаемый в результате дозирования и объединения больших объемов жидкостей на поверхности, их смешивания в больших смешивающих устройствах и перемешивания с расклинивающим агентом перед закачиванием полученной жидкой смеси в забой скважины. Частицы расклинивающего агента, содержащиеся в жидкости разрыва, остаются в полученных трещинах, тем самым предотвращая их смыкание после снятия давления и начала работы скважины. Подходящие материалы для расклинивающего наполнителя включают песок, спеченный боксит и подобные им материалы. «Расклиненный» разрыв обеспечивает улучшенную, более высокую проницаемость, проток к стволу скважины, через который может протекать повышенное количество углеводородов, тем самым повышая производительность скважины.

Трудности, с которыми сталкиваются в промышленности при проведении разрывов, включают высокую стоимость, сложность операций и действие, оказываемое в результате образования и обработки трещин на окружающую среду. Высокая стоимость связана с хранением и содержанием большого количества многочисленных жидкостей в различных, иногда весьма удаленных частях света. Точная дозировка и смешивание большого количества компонентов, некоторые из которых могут представлять собой жидкости, а некоторые - твердые вещества, зачастую делает такие операции очень сложными. Кроме того, воздействие на окружающую среду утечек и относительно большого количества остатков жидкости на площадке создает все больше проблем для осуществляющих разрыв специалистов, поскольку утилизация жидкостей является особенно затруднительной в соответствии с новыми и более строгими требованиями по охране окружающей среды.

Жидкости гидроразрыва на основе воды могут содержать гидратируемый полимер, обеспечивающий загущение указанной жидкости, которые могут быть дополнительно загущены в результате химического сшивания. Такой полимер обычно получают в виде порошка или суспендируют в углеводороде, таком как углеводороды фракции дизельного топлива (далее - "дизельная фракция"), и гидратируют на поверхности, обычно путем жидкостей в периодическом режиме в специальных больших чанах в течение длительного периода времени, либо путем непрерывного смешивания в меньших чанах, а затем смешивают с другими различными жидкими добавками, применяя громоздкое и дорогостоящее оборудование. После гидратации полимер сшивают с целью дальнейшего загущения жидкости и улучшения ее вязкости при повышенной температуре, зачастую встречающейся в разрывах, с тем, чтобы она могла доставить расклинивающий агент в разрыв после ее закачивания в ствол скважины под поверхностью. Природные полимеры зачастую включают полисахариды, такие как гуар и его производные, например гидроксипропиловый гуар, карбоксиметилгидроксипропиловый гуар, карбоксиметиловый гуар или гидрофобно-модифицированный гуар. Обычно применяют содержащие борат, цирконий и титан сшивающие агенты. Как содержащие борат, так и металлоорганические сшивающие агенты, являются предпочтительными в зависимости от характеристик жидкости и требований к стоимости конкретной обработки разрыва.

Для придания соответствующих свойств жидкости к ней могут быть добавлены различные химические добавки, такие как антипенные присадки, кислоты или основания, либо иные химические соединения.

Давно было установлено, что большая экономия финансовых средств и удобство могут быть достигнуты в результате применения сухого смешанного состава (близкого по своей сути к «спекшейся смеси»), удобным образом упакованного для доставки по всему миру и содержащего по существу все химические компоненты, необходимые для приготовления жидкости разрыва, в одной сухой гранулированной упаковке. Однако, к сожалению, традиционные гранулированные композиции не обеспечивают нужной стойкости при хранении и свойств жидкости, необходимых в данной области промышленности, а также преимуществ, которые могут быть получены в результате осуществления вариантов данного изобретения.

К примеру, в патенте США № 4505826 на имя Horton, описана смесь сухих ингредиентов, которые, как указано, в определенных условиях способны к сшиванию при температуре приблизительно от 27 до 54°C. В качестве сшивающего агента применяют ацетилацетонат циркония. Как указано в патенте, данный способ явно требует активизации сшивающего агента до завершения гидратирования гелеобразующей композиции. Отмечено, что если сшивание такой конкретной жидкостной системы начинается до завершения гидратирования гелеобразующей композиции, дальнейшая гидратация по существу прекращается и максимальная вязкость никогда не будет достигнута, что приводит к ухудшению жидкости.

До настоящего времени было широко распространено мнение о том, что гидратация и сшивание жидкого состава для разрыва не могут происходить одновременно, поскольку предполагалось, что система жидкости для разрыва не может стать достаточно вязкой в том случае, если она подвергнется «преждевременному» сшиванию до полной и окончательной гидратации гуара. Композиции, способы и устройства, описанные в патенте США № 5981446, права на который переданы правопреемнику настоящей заявки, и упоминаемые здесь во всей своей полноте в качестве ссылки, решают указанную проблему и обеспечивают получение эффективного сухого состава из твердых макрочастиц («сухая смесь»), образующего стабильную вязкую жидкость в тот момент и при той температуре, когда он может быть добавлен к водной жидкости на поверхности и превратиться в устойчивую вязкую жидкость после закачивания в горячее образование. Однако для обеспечения оптимальной стабильности при температуре выше около 93°C составы, описанные в указанном патенте, требуют включения фторида натрия (NaF) в сухую смесь из твердых макрочастиц. Сухой NaF при контакте вызывает сильное раздражение либо ожоги кожи или глаз и при вдыхании может вызвать серьезные повреждения дыхательных путей или легких. Следовательно, существует потребность в получении высокотемпературной сухой смеси, образующей гели, стабильные при температуре выше 93°C, но не содержащей NaF.

Краткое описание изобретения

В одном из вариантов изобретение представляет собой сухой смешанный состав, состоящий из твердых крупных частиц (макрочастиц) для обработки нефтяных месторождений, содержащий твердые макрочастицы гидратируемого полисахарида, твердые макрочастицы сшивающего агента на основе бората, способного эффективно сшивать композицию из гидратируемого полисахарида по существу без длительного наземного смешивания, твердые макрочастицы медленно высвобождающегося основания и твердые макрочастицы соли, анионы которой способны взаимодействовать с катионами твердых макрочастиц основания при растворении обоих в водной жидкости, в количестве, эффективном для повышения pH водной жидкости и стабилизации сшивания гидратируемого полисахарида. Вся сухая смесь, как правило, может быть подвергнута одновременной гидратации и сшиванию.

В соответствии с вариантами осуществления данного изобретения гидратируемый полисахарид выбирают из гуара и его производных, включая гидроксипропиловый гуар, карбоксиметиловый гуар, карбоксиметилгидроксипропиловый гуар, гидрофобно-модифицированный гуар, синтетические полимеры и гуарсодержащие соединения. Необязательно, может быть включена сухая буферная система, обеспечивающая pH, позволяющий быстро начать гидратацию. Также включен сшивающий агент в виде твердых макрочастиц, выбранный из боратов, цирконатов и титанатов. Сшивающий агент предпочтительно представляет собой закапсулированный борат, наиболее предпочтительно закапсулированный акриловой полимерной эмульсией. Также включены твердые макрочастицы оксида металла, предпочтительно - оксида магния, регулирующего pH и обеспечивающего начало сшивания, а также эффективное количество стабилизирующих твердых макрочастиц соли. Анион стабилизирующих твердых макрочастиц соли способен взаимодействовать с катионом твердых макрочастиц основания при растворении их обоих в водной жидкости, повышая pH водной жидкости и стабилизируя сшивание гидратируемого полисахарида с целью стабилизации композиции. Стабилизирующая гранулированная соль предпочтительно выбрана из группы соединений, включающих пирофосфаты натрия, калия и аммония, гидраты и смеси указанных солей, оксалаты натрия, калия и аммония, их гидраты, а также смеси указанных солей. Предпочтительной гранулированной солью является пирофосфат тетранатрия. Здесь и далее термин "гранулированный" используется в указанном выше смысле, т.е. означает "состоящий из твердых крупных частиц".

Необязательно, могут быть использованы высокотемпературные стабилизаторы, предотвращающие окислительную деструкцию полимера, включая тиосульфат натрия. Также могут присутствовать сухие агенты для понижения вязкости, такие как ферменты, закапсулированные окислители либо окислители, активирующиеся только при высокой температуре. В соответствии с другими вариантами сухая смесь может включать стабилизирующие глину соли, антипенные присадки, вспенивающие добавки, бактерициды и другие компоненты, обычно применяемые в жидкостях для обработки скважин. Жидкости, полученные из сухих смесей, могут быть вспенены или активизированы.

В другом варианте изобретение представляет собой способ разрыва, заполнения трещин жидкостью для разрыва или гравием, включающий стадии смешивания воды с сухим перемешанным составом из твердых макрочастиц и закачивание полученной жидкости в ствол скважины.

Краткое описание чертежей

Фиг. 1 показывает pH в зависимости от времени при добавлении сухих смесей, содержащих оксалат натрия, к воде;

фиг. 2 показывает pH в зависимости от времени при добавлении сухих смесей, содержащих стеарат натрия, к воде;

фиг. 3 показывает pH в зависимости от времени при добавлении сухих смесей, содержащих пирофосфат натрия, к воде;

фиг. 4 показывает вязкость в зависимости от времени при добавлении сухих смесей, содержащих пирофосфат натрия, к воде.

Подробное описание изобретения

Одним из ключевых аспектов концепции сухих смесей для получения сшитых полимерных гелей является тот факт, что высвобождение сшивающего агента из твердых макрочастиц бората и высвобождение основания из твердых макрочастиц управляются скоростями растворения частиц. Другим ключевым аспектом является тот факт, что качество сшитого полимерного геля может быть удовлетворительным даже в том случае, если полимер не гидратирован полностью до начала сшивания. Третий ключевой аспект заключается в том, что стабильность сшитого геля зависит от pH. По мере повышения температуры использования геля pH, необходимый для поддержания его стабильной структуры, также повышается. Данное применение связано, прежде всего, с указанным третьим аспектом.

Варианты осуществления настоящего изобретения описаны, прежде всего, в отношении разрыва при непрерывном смешивании, несмотря на то, что для получения сшитой гелированной жидкости может быть использовано периодическое смешивание, а полученная жидкость может быть использована и для других видов обработки месторождений. Одна из основных трудностей при разработке химических соединений и оборудования для проведения разрыва при непрерывном смешивании заключается в коротком сроке, в течение которого необходимо совершить все операции. К примеру, при обычном заполнении трещин в Южном Техасе скорость обработки зачастую составляет около 11 кг/мин. Такое количество потока жидкости очень велико, и при такой высокой скорости обработки обычная скорость дозирования гуара составляет около 55 кг/мин, а обычный расход расклинивающего агента может составлять свыше 5000 кг/мин. При разработке оборудования и обеспечении соответствующего количества энергии для смешивания время гидратирования становится существенным. Оборудование должно быть передвижным и должно отвечать требованиям дорожного транспорта к его весу и размерам. В высшей степени предпочтительной является быстрая гидратация.

Желательная последовательность операций включает очень быструю гидратацию, сшивание и закачивание в скважину жидкости разрыва. Поскольку вода месторождения зачастую имеет более высокий pH, в соответствии с подходящим вариантом в течение первых 20 с дополнительный буфер стабилизирует и снижает pH сочетания сухой смеси/воды до pH, предпочтительно составляющего приблизительно от 5 до 7, при котором полимер быстро гидролизует. После снижения pH, медленно высвобождающееся основание начинает повышать pH до уровня, обеспечивающего сшивание; данная стадия в соответствующем варианте происходит в течение приблизительно от 40 до 120 с. Наконец в жидкости начинается процесс сшивания задолго до завершения гидратации, приблизительно через 110 с согласно соответствующему варианту, и жидкость разрыва быстро смешивают с расклинивающим агентом и закачивают в забой скважины. Все указанные периоды времени могут быть иными. Основная последовательность операций заключается в том, что pH вначале снижают для облегчения развития ("раскручивания") и вытягивания полисахаридных цепей с последующей гидратацией, а вскоре после этого - сшиванием полисахаридных цепей. Это, возможно, частично обеспечивается небольшой задержкой способности основания к повышению pH с последующей несколько большей задержкой различных видов сшивания. Время является важным фактором при использовании сухих смесей. Системы обычно спроектированы таким образом, что большая часть гидратации и сшивания происходит в трубопроводе с использованием энергии смешивания, получаемой в результате перекачивания насосом.

Устройство и методика применения состава из сухой смеси описаны в патенте США № 5981446, права на который переданы правопреемнику настоящей заявки, упомянутого здесь во всей своей полноте в качестве ссылки. В указанном патенте составы, устройство и способы описаны для традиционного гидравлического разрыва, однако они также могут быть использованы для гидроразрыва с использованием реагента на водной основе для снижения поверхностного натяжения гидроразрыва с использованием сетчатого фильтра или гравийного фильтра. Данные составы также могут быть использованы для любых видов обработки, при которых требуется вязкая жидкость с высоким pH. Как станет очевидно специалисту в данной области техники, в рамках объема настоящего изобретения могут быть также использованы другие устройства и методики. В качестве примера, для получения трещин оператор может просто начать с сухой гранулированной смеси, смешать ее с водной жидкостью для получения жидкости разрыва, добавить расклинивающий агент и закачать полученную взвесь. В качестве другого примера, оператор может начать с сухой гранулированной смеси, смешать ее с первой водной жидкостью для получения диспергированного концентрата жидкости разрыва, а затем смешать диспергированный концентрат указанной жидкости со второй водной жидкостью для получения жидкости разрыва, после чего закачать взвесь в ствол скважины. В качестве следующего примера, оператор может получить взвесь сухой смеси в подходящем углеводороде, таком как дизельная фракция, минеральное масло или нетоксичное природное или синтетическое масло. Такая взвесь может быть получена задолго до обработки, даже в другом

месте, либо она может быть приготовлена прямо на рабочей площадке непосредственно перед использованием. Полученную безводную взвесь затем добавляют к безводной жидкости, получая жидкость разрыва, добавляют к ней расклинивающий агент, после чего шлам закачивают в ствол скважины.

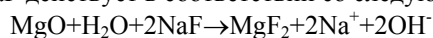
Подходящий полимер представляет собой гранулированный гидратируемый полисахарид, образованный отдельными частицами и подвергаемый непрерывному перемешиванию для получения вязкой композиции жидкости разрыва. Подходящие гидратируемые полисахариды выбраны из гуара и его производных, включая гидроксипропиловый гуар, карбоксиметилловый гуар, карбоксиметилгидроксипропиловый гуар, гидрофобно-модифицированный гуар, синтетические полимеры и гуарсодержащие соединения. Гидратируемые полимеры обычно быстро и легко гидратируются только при определенных значениях pH. Любому специалисту в данной области техники известна нужная величина pH для данного полимера и соответствующие буферы для получения такого pH. Может быть необязательно включена сухая буферная система для быстрого получения величины pH, обеспечивающей начало гидратации.

Подходящий сшивающий агент представляет собой гранулированный сшивающий агент, эффективно сшивающий состав гидратируемого полисахарида по существу без продолжительного наземного смешивания. Сшивающий агент предпочтительно выбран из боратов, цирконатов и титанатов. На гранулированный сшивающий агент необязательно нанесено покрытие, растворимое при значениях pH выше 8. Одним из наиболее подходящих способов нанесения покрытия, известных в данной области техники и пригодных для перекачивания, является процесс Вурстера (Wurster), в соответствии с которым на частицы, суспендированные в движущемся вверх воздушном потоке, покрытие наносят распылением. Данный процесс является одним из предпочтительных способов для капсулирования или нанесения покрытия с целью осуществления вариантов настоящего изобретения. Для получения закапсулированных частиц также могут быть использованы методы разбрызгивания поверх "кипящего" слоя. Такие способы могут быть использованы для капсулирования сшивающего агента и гранулированного основания. Материал для капсулирования выбран из группы, включающей акриловые смолы, акриловые полиолы, акриловые полимеры, модифицированные стиролом акриловые полимеры, дающие коллоидные растворы или эмульсии стирол-акриловые полимеры, поливинилиденхлорид, гидроксипропилметилцеллюлозы, этилцеллюлозы, полимеры из этилена и акриловой кислоты, карбоотвержденные акриловые смолы и политетрафторэтилены.

Добавление борной кислоты без капсулирования также может повлиять на время высвобождения. Поэтому сухая смесь также может включать незакапсулированный борат для получения нужного периода времени сшивания жидкостей (либо скорости процесса развития вязкости). В том случае если требуется длительная задержка сшивания, может быть нанесено толстое покрытие. Если требуется более короткая задержка или более раннее повышение вязкости, может быть нанесено более тонкое покрытие (либо более толстое покрытие в сочетании с незакапсулированным боратом). При добавлении незакапсулированного бората к сухой смеси время сшивания жидкости сокращается, однако при добавлении слишком большого количества незакапсулированного бората к сухой смеси гидратация полимера ингибируется, что приводит к низкой вязкости. Таким образом, правильный состав является вопросом баланса.

Подходящие, медленно высвобождающиеся гранулированные основания включают оксиды металлов, особенно гранулированные оксиды магния, оксиды кальция, оксиды стронция и оксиды металлов группы 11а, особенно предпочтительно - гранулированный оксид магния. Скорость растворения основания может быть отрегулирована различными хорошо известными способами, такими как выбор самого основания, выбор размера частиц (либо распределения размера частиц) основания, спекание основания или покрытие основания агентом, не являющимся легко растворимыми, к примеру, капсулирование основания материалом, не растворяющимся легко до тех пор, пока pH не достигнет по меньшей мере приблизительно 8. Медленно высвобождающееся основание может также представлять собой смесь оснований; обычная смесь представляет собой смесь двух различных оксидов магния, растворяющихся с различной скоростью.

Оксид магния (MgO) способен регулировать pH, превращать борную кислоту в борат и стабилизировать вязкий сшитый гель, образующийся в водной жидкости под действием сухой смеси до температуры около 93°C. Однако было установлено, что выше указанной температуры один MgO не способен играть такую роль. При более высокой температуре требуется другая добавка, называемая здесь высокотемпературным стабилизатором. Она еще больше повышает значение pH. В патенте США № 5981446 в качестве высокотемпературного стабилизатора был предложен NaF. Не имея в виду быть ограниченными теорией, авторы полагают, что NaF действует в соответствии со следующим уравнением:



Молекулярная масса MgO составляет 40,3 г/моль, а молекулярная масса NaF составляет 42 г/моль, поэтому MgO вызовет осаждение приблизительно в 2 раза большей массы NaF в виде MgF₂ и высвободит приблизительно 2 моль основания на каждый моль MgO. К сожалению, NaF является токсичным, поэтому желательно его заменить. Подходящей альтернативой была бы гранулированная соль, растворяющаяся в воде, в то время как остальная часть системы сухой смеси растворяется с целью высвобождения аниона, взаимодействующего с Mg⁺⁺ для осаждения нерастворимого соединения магния. Важно

предотвратить осаждение $Mg(OH)_2$. Также важно, чтобы осадок при его применении оказывал как можно меньшее влияние, к примеру, на расклинивающую набивку или на саму формацию. Поэтому существует мнение о том, что осадок не должен иметь намного больший объем, чем получаемое количество MgF_2 . Также важно, чтобы гранулированная соль, ее ионы и содержащий магний осадок было совместимы со всеми другими компонентами сухой смеси и жидкости. Осаждения магния и образования гидроксида недостаточно; некоторые гранулированные соли того же действия не образуют вязких жидкостей, стойких при высокой температуре. Они неблагоприятно влияют на надлежащее действие других компонентов сухой смеси или на свойства жидкости.

Было установлено, что подходящими стабилизирующими гранулированными солями являются такие соединения, как пирофосфаты натрия, калия и аммония, гидраты и смеси указанных солей; оксалаты натрия, калия и аммония, их гидраты, а также смеси указанных солей. Основными факторами, влияющими на количество используемой стабилизирующей гранулированной соли, являются количество других компонентов, присутствующих в сухой смеси; конечная температура, при которой будет использована жидкость; температурный профиль жидкости при ее нагревании до конечной температуры; и время, необходимое для развития должной вязкости («время сшивания» или «время задержки сшивания»). Время задержки сшивания фактически может быть отрегулировано варьированием количества гранулированного солевого стабилизатора. Типичные величины концентрации типичных составов сухих смесей указаны в примерах. Простые эксперименты, такие как эксперименты, описанные в примерах, могут быть использованы для оптимизации величины концентрации гранулированного солевого стабилизатора в рамках вариантов осуществления данного изобретения. Операторы, как правило, могут провести подобные эксперименты для оптимизации величин концентрации полимера, сшивающего агента и других компонентов.

Жидкости, получаемые из сухого смешанного состава по изобретению, могут быть подвергнуты вспениванию или активизации, предпочтительно - с применением азота или двуокиси углерода. Методы, устройства и подходящие вспенивающие агенты хорошо известны.

Несмотря на то, что способы были описаны здесь для получения углеводородов и наиболее часто применяются с данной целью, они также могут быть использованы в скважинах-хранилищах и в нагнетательных скважинах, равно как и для получения других жидкостей, таких как вода или насыщенные солевые растворы.

Эксперимент I.

Иллюстративный состав 100 г системы высокотемпературной сухой смеси представлен в табл. 1.

Таблица 1

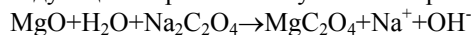
Химическое название	Граммы
Бактерицид	1,53
KCl	32,62
Твердая противовспенивательная присадка (полипропиленгликоль)	5,15
Гуар	25,05
Оксид магния (MagChem 20)	6,26
Тиосульфат натрия	7,83
NaF	11,74
Борная кислота с покрытием из 7% SCX1530	4,50
Ацетат натрия (безводный)	2,83
Лимонная кислота	2,49

В соответствии с примерами на закапсулированный борат с покрытием из 7% SCX1530 наносят покрытие при помощи промышленной машины для нанесения покрытий, применяя процесс Вурстера. SCX1530 представляет собой акриловую полимерную эмульсию, выпускаемую SC Johnson Polymer, 1525 Howe Street, Racine, WI, 53403 USA. MgO получают от Martin Marietta Magnesia Specialists, Inc., 195 Chesapeake Park Plaza, Suite 200, Baltimore, MD 21220, в виде MagChem 20.

Добавление 14,20 г полученной из сухих компонентов смеси к 1 л воды делает состав эквивалентным составу с приблизительно 3,83 г/л гуара, первоначально содержащему 1,80 г/л NaF. В обычном лабораторном эксперименте сухую смесь помещают в смеситель Waring с 1 л воды, а скорость устанавливают на уровне 2100 об./мин. После перемешивания в течение 1 мин жидкость закачивают в контролируемую мешалку с большими сдвиговыми усилиями, в которой жидкость вращают с усилием сдвига со скоростью 1300 об./мин в течение 5 мин, имитируя условия смешивания для жидкости, закачиваемой через трубопровод диаметром 7,30 см со скоростью около 2385 л/мин в течение 5 мин. Затем жидкость перекачивают непосредственно в чашку Fann 50 и измеряют долгосрочную реологию.

С целью сравнения других возможных высокотемпературных стабилизирующих гранулированных солей с NaF готовят сухие смеси таким образом, чтобы все компоненты, за исключением NaF, присутствовали в таких же относительных количествах, как и в сухой смеси, представленной в табл. 1. Затем добавляют различное количество разных возможных гранулированных солей, получая сухую смесь для каждого эксперимента. Определенное количество полученных сухих смесей затем добавляют к воде таким образом, чтобы конечное количество гуара, присутствующего в каждом эксперименте в примерах I и II, было эквивалентно приблизительно 3,83 г/л гуара, но количество рассматриваемой гранулированной соли изменяют.

Первой солью, исследуемой для возможного применения, является оксалат натрия, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Взаимодействие с MgO происходит следующим образом с получением нерастворимого оксалата магния:



Определенное количество сухой смеси, содержащей оксалат натрия, добавляют к воде таким образом, чтобы полученная жидкость содержала 3,83 г/л гуара и, первоначально, около 1,44, 4,31 и 5,75 г/л оксалата натрия. Фиг. 1 показывает pH жидкостей в зависимости от времени при температуре около 24°C после добавления к воде указанных трех сухих смесей и сухой смеси в соответствии с табл. 1. Изменение pH с оксалатом натрия оказалось достаточно близким к изменению, вызываемому NaF, за исключением изменения при наивысшей концентрации оксалата натрия, при которой pH увеличивался немного дольше после приблизительно 1 мин. Это может несколько ингибировать гидратацию гуара. Затем полученные с применением указанных составов жидкости подвергают исследованию в реометре Fann 50 при температуре около 121°C, как указано в табл. 2, показывающей вязкость в сП при скорости сдвига 100 с^{-1} .

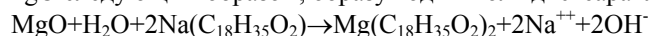
Таблица 2

Время (мин.)	5,75 г/л оксалата Na	4,31 г/л оксалата Na	1,44 г/л оксалата Na	1,80 г/л NaF
3	66	63	211	377
20	38	118	31	308
50	110	111	10	220
80	81	65	8	216
110	81	41	8	259

Приведенные данные четко показывают, что оксалат натрия при указанных концентрациях не является предпочтительным стабилизатором для геля, получаемого с использованием данного сухого смешанного состава. Однако проведенный эксперимент не исключает применения оксалата натрия (или иного элемента) при другой концентрации или при более низкой температуре, либо в ситуации, когда нет необходимости обеспечивать полную вязкость до тех пор, пока жидкость не достигнет района обрабатываемого ствола скважины, в котором требования к вязкости должны быть выполнены в течение короткого периода времени, например при заполнении гравием.

Эксперимент II.

В качестве стабилизатора исследуют стеарат натрия, $\text{Na}(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2)$. Предполагается, что стеарат натрия взаимодействует с MgO следующим образом, образуя один моль дистеарата магния на моль MgO:



Молекулярная масса MgO составляет 40,3 г/моль, при этом потребуется 2 моль стеарата натрия, по 307 г/моль каждого, для осуществления стехиометрической реакции. Предполагали, что это потребовало бы слишком много добавки и привело бы к образованию слишком большого объема осадка, поэтому количество стеарата натрия выбирали меньшим, чем стехиометрическое.

Определенное количество сухой смеси, содержащей стеарат натрия, добавляют к воде таким образом, чтобы полученная жидкость содержала 3,83 г/л гуара и изначально около 1,83, 7,67 и 13,78 г/л стеарата натрия. Фиг. 2 показывает pH жидкостей в зависимости от времени при температуре около 24°C после добавления к воде указанных трех сухих смесей и сухой смеси в соответствии с табл. 1. При добавлении всего лишь 3,83 г/л стеарата натрия pH снижается и остается более низким, чем при добавлении 1,80 г/л NaF. При добавлении большего количества стеарата натрия pH быстро поднимается намного выше pH, наблюдаемого при добавлении NaF; это не дает гуару достаточно времени, чтобы должным образом гидратироваться для получения хорошего геля. Несмотря на полученные результаты, жидкости, полученные с использованием указанных составов затем подвергают исследованию в реометре Fann 50 при температуре около 121°C, как указано в табл. 3, в которой показана вязкость в сП при скорости сдвига 100 с^{-1} .

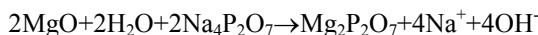
Таблица 3

Время (мин.)	13,78 г/л стеарата Na	7,67 г/л стеарата Na	3,83 г/л стеарата Na	1,80 г/л NaF
3	330	147	435	377
20	155	5	21	308
50	29	4	9	220
80	16	5	7	216
110	8	4	7	259

Приведенные данные показывают, что стеарат натрия не способен стабилизировать жидкость в том случае, когда температура повышается до высокого уровня, выше приблизительно 93°C. При двух более низких концентрациях стеарата натрия вязкость снижается очень быстро, когда температура достигает 121°C. При нежелательно высокой концентрации, как указано выше, вязкость остается приемлемой в течение 20 мин, но затем быстро снижается. Более того, оказалось, что в конце тестов жидкости содержат воскообразные твердые частицы. Стеарат натрия является неприемлемым.

Эксперимент III.

В качестве стабилизатора исследуют пирофосфат натрия, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Предполагается, что пирофосфат натрия взаимодействует с MgO следующим образом, образуя 1 моль нерастворимого пирофосфата магния на моль MgO :



Очевидно, что 1 моль пирофосфата натрия (266 г/моль) взаимодействует с 2 моль MgO с получением 4 моль основания. Определенное количество сухой смеси, содержащей пирофосфат натрия, добавляют к воде таким образом, чтобы конечная жидкость содержала 4,79 г/л гуара, содержание всех других компонентов такое же, как в примерах I и II, и изначально 0,00 и около 1,80, 2,10, 2,40 и 3,00 г/л пирофосфата натрия. Фиг. 3 показывает pH жидкостей в зависимости от времени при температуре около 24°C после добавления к воде указанных пяти сухих смесей. Добавление приблизительно от 1,80 до 2,10 г/л пирофосфата натрия к указанной сухой смеси повышает первоначальный pH до величины приблизительно от 6,5 до 7 и проявляет тенденцию к замедлению дальнейшего увеличения pH, что приводит к задержке сшивания жидкости при температуре 24°C. Не имея в виду быть ограниченной теорией, предполагают, что подобная задержка может быть вызвана покрытием пирофосфатом натрия поверхности MgO либо сложным буферным взаимодействием между пирофосфатом натрия и буфером, присутствующим уже в составе сухой смеси. При добавлении большего количества пирофосфата натрия (3,00 г/л) pH жидкости повышается быстрее, чем pH жидкости, полученной из сухой смеси без добавления гранулированного солевого стабилизатора.

Фиг. 4 показывает развитие вязкости жидкостей, представленных на фиг. 3. Тенденции указанного развития сходны с тенденциями, наблюдаемыми на фиг. 3, вследствие связи задержки времени сшивания с изменением величины pH. Представленные данные показывают, что время задержки сшивания может быть отрегулировано в широком диапазоне. Это обеспечивает возможность использования сухой смеси с пирофосфатом натрия с широким спектром времени пребывания в оборудовании для смешивания путем регулирования количества используемого пирофосфата натрия.

Табл. 4 показывает результаты реологического исследования при нагревании. Вязкость измеряют с применением реометра Fann 50 при скорости сдвига, составляющей 100 c^{-1} .

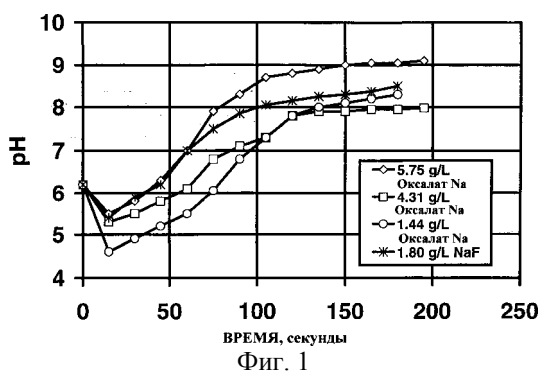
Таблица 4

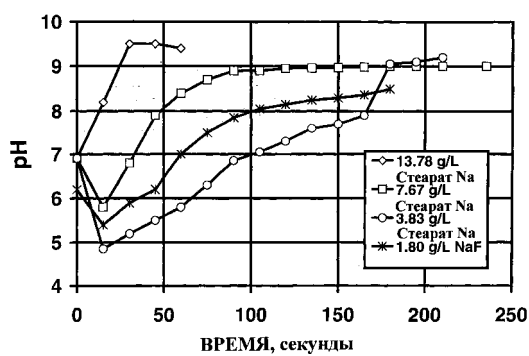
Температура, °C	121	135	149	163
Минуты до достижения температуры	34	40	40	20
г/л гуара	3,83	4,19	5,39	5,99
г/л пирофосфата натрия	1,50	1,64	2,11	2,34
г/л закапсулированной борной кислоты	0,81	0,98	1,36	1,61
Вязкость, 5 мин. (сП)	>1000	>1000	400	75
Вязкость, 10 мин. (сП)	500	525	400	300
Вязкость, 15 мин. (сП)	325	525	400	400
Вязкость, 20 мин. (сП)	300	500	400	325
Вязкость, 30 мин. (сП)	285	350	400	300
Вязкость, 60 мин. (сП)	225	250	400	300
Вязкость, 90 мин. (сП)	275	325	400	200
Вязкость, 120 мин. (сП)	275	325	400	100
Вязкость, 180 мин. (сП)	285	310	400	

Очевидно, что жидкости являются очень стабильными.

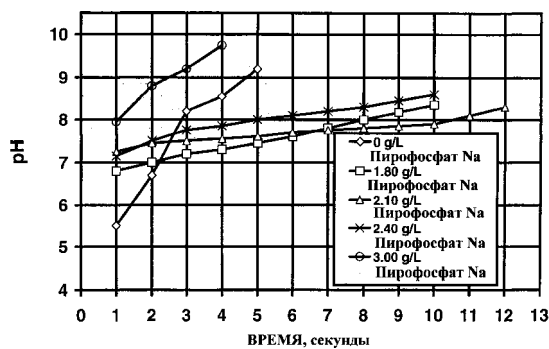
ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Сухой смешанный гранулированный состав для обработки скважин, включающий
 - a) гранулированный гидратируемый полисахарид,
 - b) гранулированный сшивающий агент,
 - c) гранулированное основание и
 - d) гранулированную соль, выбранную из группы, включающей пирофосфаты натрия, калия и аммония, гидраты и смеси указанных солей, оксалаты натрия, калия и аммония, их гидраты, а также их смеси.
2. Сухой смешанный гранулированный состав по п.1, в котором гидратируемый полисахарид выбирают из группы, включающей гуар, гидроксипропилгуар, карбоксиметилгуар, карбоксиметилгидроксипропилгуар, гидрофобно модифицированный гуар, синтетические полимеры и их смеси.
3. Сухой смешанный гранулированный состав по любому из предыдущих пунктов, в котором гранулированное основание представляет собой медленно высвобождаемое основание, обеспечивающее при добавлении указанного состава к водной жидкости, задержку в повышении за счет основания уровня pH до уровня, необходимого для осуществления сшивания.
4. Сухой смешанный гранулированный состав по любому из предыдущих пунктов, дополнительно включающий гранулированный буфер, способный быстро довести pH состава до уровня, необходимого для гидратации полисахарида.
5. Сухой смешанный гранулированный состав по любому из предыдущих пунктов, в котором гранулированный сшивающий агент выбран из группы, включающей гранулированный борат, гранулированный цирконат и гранулированный титанат.
6. Сухой смешанный гранулированный состав по п.5, в котором гранулированный борат представляет собой закапсулированный борат с нанесенным на него покрытием, при этом указанное покрытие растворимо при значениях pH выше приблизительно 8 после добавления указанного состава к водной жидкости.
7. Сухой смешанный гранулированный состав по любому из предыдущих пунктов, в котором гранулированное основание представляет собой оксид металла.
8. Сухой смешанный гранулированный состав по любому из предыдущих пунктов, смешанный с углеводородом для получения взвеси.
9. Сухой смешанный гранулированный состав по любому из предыдущих пунктов, в котором гранулированная соль выбрана из группы, включающей пирофосфат тетранатрия, пирофосфат динатрия, декагидрат пирофосфата тетранатрия и пирофосфат тетракалия.
10. Сухой смешанный гранулированный состав по п.9, в котором гранулированная соль представляет собой пирофосфат тетранатрия.
11. Способ обработки подземной формации, сквозь которую проходит ствол скважины, с использованием жидкости, быстро гидратируемой на площадке скважины при использовании в качестве исходного ингредиента сухого смешанного гранулированного состава по любому из предыдущих пунктов, включающий
 - a) получение водной жидкости,
 - b) получение сухого смешанного гранулированного состава,
 - c) смешивание водной жидкости и сухого смешанного гранулированного состава с получением жидкости для обработки и
 - d) закачивание полученной жидкости для обработки в ствол скважины.

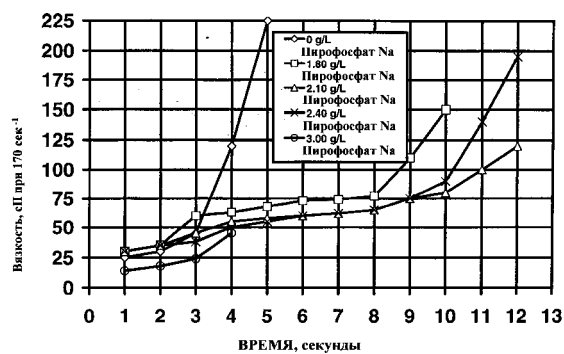




Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2/6