

Уровень техники

Изобретение относится к жидкостям для обработки подземных пластов, через которые проходит скважина, и, более конкретно, к жидкостям для гидроразрыва пласта на основе сшиваемых полимеров, в которые включены оксиды металлов, регулирующие сшивки.

Утверждения, приводимые в данном разделе, просто дают дополнительную информацию, которая относится к настоящему изложению и, возможно, не является предшествующим уровнем техники.

Для повышения добычи нефти и газа при извлечении углеводородов из подземных пластов, особенно для пластов с низкой проницаемостью, принято осуществлять гидроразрыв углеводородсодержащего пласта (т.е. создавать трещины или пути меньшего сопротивления для флюидов пласта). В таких операциях гидроразрыва пласта в скважину, которая проходит через подземный пласт, гидравлически закачивают жидкость разрыва, в которой можно суспендировать расклинивающий агент. Жидкость разрыва нагнетают в слои пласта под давлением, достаточным для того, чтобы жидкость разрыва открыла трещину в пласте. Указанное давление затем поддерживают во время закачивания жидкости разрыва со скоростью, достаточной для дополнительного расширения трещины в пласте. По мере принудительного растрескивания и раскалывания пласта в трещину вводят расклинивающий агент путем перемещения вязкой жидкости, содержащей расклинивающий агент, в трещину в породе. После понижения давления трещина закрывается на расклинивавшем агенте, таким образом предотвращается полное закрытие трещины. Полученная трещина с расклинивающим агентом в ней обеспечивает улучшенный поток извлекаемого флюида, т.е. нефти, газа или воды, поступающего в скважину.

Природные полимеры, такие как гуар и его производные, широко используют в качестве гелеобразователей для получения вязких жидкостей разрыва для обработки пластов гидроразрывом. Указанные полимеры представляют собой растворимые в воде или «гидратируемые» полимеры. Для таких обработок полимер объединяют с водной жидкостью таким образом, что полимер гидратируется и дает раствор линейного геля, затем гель подвергают сшивке и получают вязкий раствор геля. Сшивка может происходить мгновенно или ее можно задержать до тех пор, пока жидкость не поступит в нужное место.

Наиболее распространенная жидкая система, которую используют в настоящее время, включает, в основном, природный гуар в качестве гелеобразователя и борную кислоту, которую активируют основанием с высокой растворимостью, таким как гидроксид натрия (NaOH). Количество NaOH, используемого с целью поддержания соответствующего pH жидкости для устойчивости, зависит от температуры пласта. Например, для температуры пласта 100°C обычно прибавляют NaOH для доведения pH исходных жидкостей до 11 или 12.

Более высокие температуры обычно приводят к понижению pH в растворах сшитого полимера. Когда pH понижается слишком сильно, процесс гелеобразования может пойти в обратную сторону, и в результате вязкость уменьшается. Следовательно, более высокое значение pH используют для того, чтобы обеспечить устойчивость жидкости при более высоких температурах. При pH 10-12, который часто используют в таких жидкостях, система со сшитым полимером обычно обладает повышенной устойчивостью в условиях высокой температуры. Такие жидкости с высоким значением pH, однако, обладают более продолжительным восстановлением после сдвига, которое может длиться несколько минут.

Следовательно, существует потребность в создании композиций и способов, которые обеспечивают усовершенствования в данных областях техники.

Краткое описание чертежей

Для более полного понимания настоящего изобретения и его преимуществ сделаны ссылки на следующее ниже описание и сопровождающие его фигуры, среди которых:

фиг. 1 представляет собой график, показывающий время восстановления вязкости при сдвиге для различных растворов полимера с различными количествами сшивающих агентов на основе борной кислоты и буфера для регулирования pH на основе оксида кальция при температуре 60°C;

фиг. 2 представляет собой график, показывающий вязкость различных растворов полимера с различными количествами сшивающих агентов на основе борной кислоты и буфера для регулирования pH на основе оксида кальция при температуре 95°C;

фиг. 3 представляет собой график, показывающий вязкость различных растворов полимера с различными количествами боратных сшивающих агентов и в присутствии буфера для регулирования pH на основе оксида кальция и в отсутствие такого буфера при различных температурах в интервале от 80 до 95°C в динамике со временем;

фиг. 4 представляет собой график, показывающий вязкость различных растворов полимера с различными количествами боратных сшивающих агентов и буфера для регулирования pH на основе гидроксида кальция при различных температурах в интервале от 80 до 95°C в динамике со временем;

фиг. 5 представляет собой график, показывающий вязкость различных растворов полимера с различными количествами боратных сшивающих агентов и буфера для регулирования pH на основе гидроксида кальция при различных температурах 95 и 102°C;

фиг. 6 представляет собой график, показывающий вязкость различных растворов полимера с различными количествами боратного сшивающего агента и буфера для регулирования pH на основе гидроксида кальция при 95 и 102°C в динамике со временем;

фиг. 7 представляет собой график, показывающий время восстановления вязкости при сдвиге для различных растворов полимера при использовании различных количеств сшивающего агента - борной кислоты и $0,35 \text{ кг/м}^3$ буфера для регулирования pH на основе гидроксида кальция при температуре 60°C .

Подробное описание изобретения

Изобретение теперь будет более полно описано в более ограниченных аспектах подробных вариантов его осуществления, включая ряд примеров, которые следует рассматривать только в качестве иллюстраций концепции изобретения. Должно быть понятно, что такое описание и примеры никаким образом не ограничивают объем притязаний описанного изобретения.

Описание и примеры представлены только для иллюстрирования предпочтительных вариантов осуществления изобретения, и их не следует толковать как ограничения объема притязаний и применимости изобретения. Хотя композиции по настоящему изобретению описаны в данном документе как содержащие некоторые вещества, следует понимать, что композиция может необязательно включать два или несколько веществ, отличающихся химически. Кроме того, композиция может также включать некоторые компоненты, отличающиеся от уже упомянутых. В разделе «сущность изобретения» и в подробном описании каждое их численное значение следует понимать, как модифицированное термином «около, примерно» (если это уже не указано), и затем рассматривать снова, как не измененное таким образом, если в контексте не указано иное. Также в разделе «сущность изобретения» и в подробном описании следует понимать, что интервал концентраций, указанный или описанный как применимый, подходящий или аналогичный, подразумевает, что любая и каждая концентрация в интервале, включающем конечные точки, считается установленной. Например, «интервал от 1 до 10» следует понимать как указывающий на каждое возможное число интервала от примерно 1 и до примерно 10. Таким образом, даже если конкретные точки на графике в указанном интервале или даже при отсутствии точек на графике внутри интервала идентифицированы или относятся только к немногим конкретным точкам, следует считать, что авторы изобретения понимают, что любые и все точки на графике в данном интервале рассматриваются как установленные, и что изобретение охватывает весь интервал и все точки на графике внутри интервала.

При гидроразрыве подземного пласта жидкостям разрыва, которые обычно представляют собой водные жидкости, можно придать вязкость, достаточную для того, чтобы переносить или суспендировать расклинивающие вещества, предотвращать утечку жидкости и т.п. С целью получения более высокой вязкости водных жидкостей разрыва к ним часто прибавляют водорастворимые или гидратируемые полимеры. Эти гидратируемые полимеры подвергаются сшивке с помощью сшивающих агентов, таких как ионы металлов, чтобы создать полимерную сетку, что увеличивает вязкость жидкости до нужной величины.

Для жидкостей, которые переносят расклинивающие агенты, особенно те, которые используют для переноса частиц расклинивающих агентов большего размера, например 12/18 меш (1,68 мм/1 мм) или больше, следует обеспечить вязкость, которая сохраняется во время обработки, чтобы расклинивающий агент оставался суспендированным, когда взвесь расклинивающего агента поступает в перфорационное отверстие или трещину. Однако температуры, которые обычно встречаются в скважине, могут уменьшать вязкость при гидроразрыве. Так, особенно полезны жидкости разрыва, которые сохраняют достаточную вязкость при температурах, с которыми сталкиваются во время обработки.

Температуры, которые имеют место, когда жидкость входит в перфорационное отверстие, обычно ниже, чем статическая температура в забое. После того как жидкость поступает в трещину, выгодно поддерживать высокую вязкость жидкости во время закачивания при статической температуре забоя для того, чтобы действительно сохранять трещину открытой и для развития трещины.

Жидкость разрыва от поверхности к перфорационному отверстию обычно подвергается действию более высоких скоростей сдвига, чем скорости сдвига внутри трещины. Выгодно, если жидкость, которая разжижается при сдвиге, восстанавливает свою высокую вязкость так быстро, насколько возможно, после того как она проходит через перфорационные отверстия, особенно во время стадий закачивания расклинивающего агента. Так как на этой стадии температура жидкости обычно близка к температурам в скважине, которые в основном намного ниже статических температур в забое, желательным является восстановление вязкости после сдвига при температурах, близких к температурам в скважине.

Было отмечено, что жидкости с низким pH примерно от 8,5 до около 9,5 склонны иметь увеличенное восстановление вязкости при более низких температурах, которые могут составлять от около 30 до около 60°C . Однако жидкости разрыва с низким pH также склонны быть неустойчивыми при более высоких температурах от около 85°C или выше. Это может быть обусловлено, по меньшей мере частично, дополнительным уменьшением pH при повышенных температурах. Путем сохранения (поддерживая) pH как при температурах вблизи ствола скважины, так и при температурах внутри трещины можно добиться восстановления вязкости после сдвига и термической устойчивости во время процесса обработки.

В настоящем изобретении гидратируемые полимеры, применимые для настоящего изобретения, могут включать любые способные к гидратации полимеры, известные тем, кто работает в отрасли обслуживания скважин, в качестве растворимых в воде и способных сшиваться ионами металлов, например, поливалентными ионами металлов, которые реагируют с полимерами, образуя композиции с вязкостью,

подходящей или необходимой для конкретных операций. Некоторые примеры подходящих способных гидратироваться полимеров включают, но не обязательно ограничиваются ими, галактоманновые смолы, глюкоманновые смолы, гуары, производные гуаров, целлюлозу, производные целлюлозы и многие другие подходящие полимеры. Неограничивающие примеры включают гуаровые смолы, высокомолекулярные полисахариды, состоящие из звеньев сахаров маннозы и галактозы, или производные гуара, такие как гидропропилгуар (HPG), карбоксиметилгуар (CMG) и карбоксиметилгидроксипропилгуар (СМНPG). Можно также использовать производные целлюлозы, такие как гидроксиэтилцеллюлоза (HEC) или гидроксипропилцеллюлоза (HPC) и карбоксиметилгидроксиэтилцеллюлоза (СМНЕС). Любой из применимых полимеров можно использовать или в шитом виде, или без сшивателя в виде линейного полимера. Было показано, что применимы три биополимера: ксантан, диутан и склероглюкан. Обычно для применения при высоких температурах используют синтетические полимеры, такие как полиакриламид и полимеры и сополимеры полиакрилатов (но не ограничиваются ими). Также можно использовать ассоциированные полимеры, вязкость которых повышается соответствующими поверхностно-активными веществами, и гидрофобно модифицированные полимеры, например, такие как в случаях, где заряженный полимер в присутствии поверхностно-активного вещества, имеющего заряд, противоположный заряду заряженного полимера, причем поверхностно-активное вещество способно образовывать ассоциированную ионную пару с полимером, что приводит к образованию гидрофобно модифицированного полимера, содержащего множество гидрофобных групп, как описано в опубликованной заявке на патент США № 2004209780, Harris et al.

В некоторых предпочтительных вариантах осуществления изобретения способный гидратироваться полимер представляет собой гуаровый полимер. В некоторых других полимер представляет собой полимер замещенного гидроксилалкилгалактоманнана. Примеры применимых полимеров гидроксилалкилгалактоманнана включают (но не ограничиваются ими) гидрокси-С₁-С₄алкилгалактоманнаны, такие как гидрокси-С₁-С₄алкилгуары. Предпочтительные примеры таких гидроксилалкилгуаров включают гидроксиэтилгуар (HE гуар), гидроксипропилгуар (HP гуар) и гидроксипропилгуар (HP гуар) и смешанные С₂-С₄, С₂/С₃, С₃/С₄ или С₂/С₄ гидроксилалкилгуары. В любом из указанных веществ также могут содержаться гидроксиметильные группы.

Использованные здесь полимеры замещенных гидроксилалкилгалактоманнанов могут быть получены как замещенные производные гидрокси-С₁-С₄алкилгалактоманнанов, которые включают:

(1) гидрофобно модифицированные гидроксилалкилгалактоманнаны, например, С₁-С₁₈алкилзамещенные гидроксилалкилгалактоманнаны, например, такие, в которых количество алкилзамещенных групп составляет предпочтительно около 2 мас.% или меньше гидроксилалкилгалактоманнанов; и

(2) поли(оксиалкилен)привитые галактоманнаны (см., например, A. Bahamdan & W.H. Daly, in Proc. 8PthP Polymers for Adv. Technol. Int'l Symp. (Budapest, Hungary, Sep. 2005) (PEG- и/или PPG-прививки иллюстрированы, хотя применены здесь к карбоксиэтилгуару, а не непосредственно к галактоманнану)). Их поли(оксиалкилен)привитые компоненты могут содержать два или несколько оксиалкиленовых остатков; и оксиалкиленовые остатки могут представлять собой С₁-С₄оксиалкилены. Полимеры смешанного замещения, содержащие алкильные и поли(оксиалкилен)овые замещающие группы, на гидроксилалкилгалактоманнанах также применимы. В различных вариантах замещенных гидроксилалкилгалактоманнанов отношение числа алкильных и/или поли(оксиалкилен)овых замещающих групп к числу маннозильных звеньев главной цепи может составлять около 1:25 или меньше, т.е. по меньшей мере один заместитель на молекулу гидроксилалкилгалактоманнана; отношение может быть по меньшей мере или около 1:2000, 1:500, 1:100 или 1:50; или до или около 1:50, 1:40, 1:35 или 1:30. Можно также использовать комбинации полимеров галактоманнана согласно настоящему описанию.

Галактоманнаны, используемые здесь, содержат в качестве главной цепи полиманнозу, к которой присоединены остатки галактозы в качестве ответвлений, причем среднее отношение числа галактозных ответвлений к числу звеньев маннозы составляет от 1:1 до 1:5. Предпочтительные галактоманнаны содержат в качестве главной цепи 1→4-связанную β-D-маннопиранозу, которая 1→6-связана с ответвлениями α-D-галактопиранозы. Галактозные ответвления могут содержать от 1 до примерно 5 галактозильных остатков; в различных вариантах осуществления изобретения средняя длина ответвлений может составлять от 1 до 2 или от 1 до примерно 1,5 остатков. Предпочтительными ответвлениями являются моногалактозильные ответвления. В различных вариантах осуществления изобретения отношения ответвлений галактозы к звеньям маннозы главной цепи могут составлять в среднем приблизительно от 1:1 до 1:3, от 1:1,5 до 1:2,5 или от 1:1,5 до 1:2. В различных вариантах осуществления изобретения галактоманнан может содержать линейную главную цепь полиманнозы. Галактоманнан может быть природным или синтетическим. Природные галактоманнаны, применимые здесь, включают растительные или микробные (например, грибковые) галактоманнаны, из которых предпочтительными являются растительные галактоманнаны. В различных вариантах осуществления изобретения можно использовать галактоманнаны семян бобовых растений, примеры которых включают (но не ограничены ими) смолу цезальпинии колючей (например, из семян *Cesalpinia spinosa*) и гуаровую смолу (например, из семян *Suamopsis tetragonoloba*). Кроме того, хотя варианты осуществления настоящего изобретения могут быть описаны или

пояснены ссылкой на гуары, например, ссылкой на гидроксид-С₁-С₄алкилгуары, такие описания в равной степени применимы также и к другим галактоманнанам.

При введении способный гидратироваться полимер может присутствовать в любой подходящей концентрации. В различных вариантах осуществления изобретения количество способного гидратироваться полимера может составлять от около 1 до по меньшей мере примерно 60 фунтов на тысячу галлонов жидкости (или около 0,01 до по меньшей мере около 0,72 мас.% для целей конверсии), или от около 15 до менее чем примерно 40 фунтов на тысячу галлонов, от около 15 до около 35 фунтов на тысячу галлонов, от около 15 до около 25 фунтов на тысячу галлонов или даже от около 17 до около 22 фунтов на тысячу галлонов. Количество гидратируемого полимера составляет предпочтительно от около 10 до менее 50 или до примерно 50 фунтов на тысячу галлонов жидкой фазы, причем нижний предел содержания полимера не меньше чем примерно 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18 или 19 фунтов на тысячу галлонов жидкой части, и верхний предел составляет меньше чем примерно 50 фунтов на тысячу галлонов, не более чем 59, 54, 49, 44, 39, 34, 30, 29, 28, 27, 26, 25, 24, 23, 22, 21 или 20 фунтов на тысячу галлонов жидкости. В некоторых вариантах осуществления изобретения содержание полимеров может составлять около 40 фунтов на тысячу галлонов.

В настоящем изобретении используют первоначально твердую борную кислоту и/или боратный сшивающий агент, который применяют в комбинации с твердым агентом для регулирования pH на основе оксида или гидроксида металла, который имеет ограниченную растворимость в воде. Указанные вещества могут быть использованы в сухом виде или в виде неводной взвеси. Вещества можно смешивать на поверхности и затем закачивать в скважину для создания регулируемого замедления сшивки, чтобы обеспечить повышенную устойчивость и восстановление после сдвига.

Твердый боратный сшивающий агент может включать бораты щелочно-земельных и бораты щелочных металлов и их смеси. Указанные бораты могут иметь ограниченную растворимость в водном растворе полимера при заданных температурах. Конкретно, растворимость боратов в воде при 22°C может составлять менее 10 кг/м³. Кроме того, скорость растворения боратов может быть такой, что при 22°C меньше 50 мас.% бора в борате растворяется в воде в течение 15 мин для концентраций, используемых в растворах полимеров. При более высоких температурах, таких как температуры выше 85°C, растворимость может только слегка увеличиваться. Бораты можно использовать в гидратированном виде, или их можно дегидратировать. Неограничивающие примеры подходящих боратных сшивающих агентов могут включать вещества, описанные в патенте США № 4619776, который полностью включен в данное изобретение путем ссылки.

Борную кислоту и/или боратный сшивающий агент обычно используют в количестве от 0,5 кг/м³ до около 10 кг/м³ композиции, более конкретно от около 1 до около 5 кг/м³. Если применяют неводную взвесь, указанный диапазон может быть другим.

Борную кислоту или боратный сшивающий агент можно использовать в виде частиц разных размеров. При увеличении размера частиц замедляется растворение твердого сшивающего агента. Для многих приложений применимы частицы размером 0,15 мм (~100 меш) или меньше. В настоящем изобретении можно использовать частицы, размер которых составляет 0,075 мм (~200 меш), 0,038 мм (~400 меш) или меньше. Можно использовать гранулированные частицы, если их нужно прибавлять в сухом виде в процессе закачки на буровой площадке.

Буферные агенты на основе оксида или гидроксида металла облегчают регулирование pH или буферирование pH для получения требуемого значения pH (или интервал значений) для раствора полимера. Твердый буферный агент для регулирования pH имеет ограниченную растворимость в водном растворе полимера. Конкретно, растворимость твердого агента для регулирования pH на основе оксида или гидроксида металла в воде при 20°C может составлять менее 100, менее 50, менее 10 или менее 1 кг/м³ или ниже. Скорость растворения может быть такой, что буферный агент для регулирования pH не растворяется слишком быстро в течение первых нескольких минут для того, чтобы pH оставался низким до поступления жидкости в пласт. Затем твердый оксид или гидроксид металла можно легко растворить для повышения pH при более высоких температурах, таких как статическая температура забоя, или близких к ней.

Примеры подходящих оксидов металлов и гидроксидов металлов для применения в настоящем изобретении могут включать гидроксид кальция (Ca(OH)₂), оксид кальция (CaO), гидроксид магния (Mg(OH)₂), оксид магния (MgO), гидроксид алюминия (Al(OH)₃), оксид алюминия (Al₂O₃) и силикатные оксиды и гидроксиды, такие как (Mg, Fe)₂SiO₄ или Ca₂(Fe, Mg)₅Si₈O₂₂(OH)₂. Показано, что для определенных видов применения оксид кальция может особенно хорошо подходить для использования в комбинации с борной кислотой в качестве сшивающего агента, тогда как гидроксид кальция может особенно хорошо подходить для использования в сочетании с боратными сшивающими агентами. Оксид магния из-за его низкой растворимости, возможно, менее эффективен для определенных видов применения.

Буферный агент для регулирования pH на основе оксида или гидроксида металла можно использовать в количестве от 0,1 до 1 кг/м³ композиции. Более конкретно буферный агент для регулирования pH используют в количестве от 0,2 до около 0,5 кг/м³. Количество используемого буферного агента для регулирования pH может зависеть от количества сшивающего агента. Конкретно, буферный агент может

быть использован в количестве от около 5 до около 30 мас.% количества борной кислоты или боратного сшивающего агента, более конкретно от около 7,5 до около 20 мас.% количества сшивающего агента. Размер частиц твердого оксида или гидроксида металла можно также варьировать. Когда жидкость используют при повышенных температурах, размер частиц как буферного агента, так и сшивающего агента может быть больше. Во многих случаях для твердого буферного агента, регулирующего pH, подходит размер частиц 0,035 мм (~400 меш) или больше. В настоящем изобретении размер частиц буферного агента на основе оксида или гидроксида металла может составлять 0,050 мм (~300 меш) или 0,075 мм (~200 меш) или больше. Буферный агент для регулирования pH на основе оксида или гидроксида металла может также быть в виде гранулята в чистом виде и в виде смеси со сшивающим агентом, например, для прибавления в сухом состоянии в процессе работы.

Наряду с системой борная кислота/боратный сшивающий агент и буферным агентом для регулирования pH, содержащим ионы металла, в жидкой системе полимеров можно использовать замедлитель или хелатообразующий агент. Замедлитель может включать такие вещества, которые обеспечивают хелатообразующее действие на сшивающий агент, ограничивая таким образом в некоторой степени химические взаимодействия сшиватель-полимер, которые, в противном случае, создают повышенную вязкость. Сшивание полимера состоит в присоединении двух цепей полимера посредством химического связывания таких цепей с общим элементом или химической группой. Хелатообразующий агент может быть лигандом, который действительно образует комплексы со сшивающим агентом. Можно использовать любой хелатообразующий агент, известный специалистам в данной области. Примеры подходящих хелатообразующих агентов включают (но необязательно ограничиваются ими) полиолы, глюконаты, сорбиты, манниты, карбонаты или их смеси. Примером подходящего хелатообразующего агента является глюконат натрия. Количество хелатообразующего агента может составлять до 0,4 мас.% общей массы композиции, более конкретно от около 0,02 до около 0,3 мас.% общей массы композиции, еще более конкретно от около 0,02 до около 0,2 мас.% общей массы композиции. Хелатообразующий агент можно прибавлять в виде твердого вещества или в виде отдельного жидкого потока или предварительно смешивать с водой с образованием композиции для гидроразрыва.

Водная среда, которую используют, чтобы гидратировать полимеры, может представлять собой воду или рассол. В тех вариантах осуществления изобретения, где водная среда представляет собой рассол, рассол может включать неорганическую соль или органическую соль. Примеры неорганических солей включают галогениды щелочных металлов, например хлорид калия. Рассол как фаза-носитель может также содержать соль органической кислоты, например, формиат натрия или калия. Примеры неорганических солей двухвалентных металлов включают галогениды кальция, хлорид кальция, бромид кальция. Можно также использовать бромид натрия, бромид калия или бромид цезия. Соль может быть выбрана по причинам совместимости. Например, когда в композиции для бурения пласта используют особую фазу рассола, выбирают фазу рассола в качестве композиции для заканчивания/очистки для того, чтобы использовать ту же фазу.

Сшивающий агент и твердый буферный агент для регулирования pH, содержащий ионы металлов, и необязательно хелатообразующий агент, могут быть использованы в сухом виде, каждый можно прибавлять по отдельности или в виде сухой смеси к водной жидкости на поверхности, к которой уже прибавлен полимер, или до прибавления полимера. Кроме того, указанные компоненты можно объединить и изготовить из них гранулы, такие, например, как описано в публикации патента США № 2006/0205605. Альтернативно, твердый сшивающий агент, буферный агент для регулирования pH и необязательно хелатообразующий агент можно суспендировать в неводной среде, например, в дизельном топливе, нефти и т.п. до смешивания с водной жидкостью и закачивания в пласт. Суспензия может дополнительно включать вещество для улучшения суспендирования, например, гидроксипропилцеллюлозу в растворителе (простом эфире гликоля). Другие добавки можно прибавлять в процессе закачивания в виде жидкости или предварительно приготовленной смеси с водой.

Композиции по изобретению могут включать электролит, который может представлять собой органическую кислоту, соль органической кислоты или неорганическую соль. Смеси вышеуказанных веществ конкретно рассматриваются как охватываемые объемом настоящего изобретения. Электролиты обычно присутствуют в незначительных количествах (например, меньше, чем примерно 15 мас.% общей массы композиции). Органическая кислота обычно представляет собой сульфоновую кислоту или карбоновую кислоту, и в солях органических кислот анионом-противоионом обычно является сульфонат или карбоксилат. Представители таких органических молекул включают ароматические сульфонаты и карбоксилаты, такие как пара-толуолсульфонат, нафталинсульфонат, хлорбензойная кислота, салициловая кислота, фталевая кислота и им подобные соединения, в которых противоионы растворимы в воде. Наиболее предпочтительными органическими кислотами являются муравьиная кислота, лимонная кислота, 5-гидрокси-1-нафтойная кислота, 6-гидрокси-1-нафтойная кислота, 7-гидрокси-1-нафтойная кислота, 1-гидрокси-2-нафтойная кислота, 3-гидрокси-2-нафтойная кислота, 5-гидрокси-2-нафтойная кислота, 7-гидрокси-2-нафтойная кислота, 1,3-дигидрокси-2-нафтойная кислота и 3,4-дихлорбензойная кислота.

Неорганические соли, которые являются особенно подходящими, включают (но не ограничиваются перечисленными ниже) растворимые в воде соли калия, натрия и аммония, такие как хлорид калия, хло-

рид аммония и соли тетраэтиламмония. Кроме того, можно также использовать хлорид магния, хлорид кальция, галогенид цинка, карбонат натрия и бикарбонат натрия. Неорганические соли могут способствовать увеличению вязкости, что характерно для предпочтительных жидкостей. Кроме того, неорганическая соль может способствовать сохранению устойчивости в геологической формации, на которую действует жидкость. Устойчивость формации и, конкретно, устойчивость глин (за счет ингибирования гидратации глины, например) достигается при уровне концентрации несколько процентов (мас.), и как такая плотность жидкости не изменяется существенно из-за наличия неорганической соли, если только плотность жидкости не становится важной, и тогда можно использовать более тяжелые неорганические соли. В предпочтительном варианте осуществления изобретения электролит представляет собой хлорид калия. Электролит предпочтительно используют в количестве от около 0,01 до около 15,0 мас.% общей массы композиции и более предпочтительно от около 1,0 до около 8,0 мас.% общей массы композиции.

Растворы полимера, содержащие сшивающий агент и буферный агент для регулирования рН на основе оксида или гидроксида металла, приготавливают для получения растворов полимера с величиной рН, соответствующей любой точке вдоль континуума от около 8 до около 11 и более конкретно рН от около 8,5 до около 9,5; 9,6; 9,7; 9,8; 9,9; 10 или 10,5. Первоначальная величина рН на поверхности может составлять от 8,5 до 10. Путем подбора твердого сшивающего агента и твердого буферного агента для регулирования рН, имеющего ограниченную растворимость, можно поддерживать величину рН в указанном интервале от 30 мин до 3 ч или больше при температурах скважины, которые могут составлять от 80 до 105°C или выше. Указанный интервал значений рН способствует повышенной устойчивости в условиях высоких температур, а также восстановлению вязкости жидкости после сдвига. Это достигается медленным растворением сшивающего агента и буферного агента для регулирования рН, которое способствует увеличению рН при повышенных температурах. Скорость растворения, как ранее обсуждалось, можно также увеличивать или уменьшать путем выбора размера частиц указанных веществ, причем более медленное растворение имеет место в случае частиц большего размера. В обычно используемых растворах сшитых полимеров рН жидкости обычно уменьшается при повышении температуры, что приводит к уменьшению вязкости. Эта характеристика относится к термической стабильности жидкости. Как указано выше, более высокие уровни рН от 10 до 12 обычно применяют для обеспечения термической устойчивости раствора полимера. Такие более высокие уровни рН приводят, однако, к более длительному восстановлению жидкости при сдвиге.

Конкретно, растворы полимеров, полученные согласно изобретению, могут иметь вязкость по меньшей мере 400 сП при сдвиге 100 с⁻¹ при температурах от 80°C и выше в течение по меньшей мере 30 мин. Кроме того, растворы полимеров могут обладать временами восстановления после сдвига менее 5 мин или даже 1 мин или меньше, когда подвергаются повышенному сдвигу. Такое восстановление после сдвига может проявляться при температурах, близких к температурам в скважине (обычно от около 30 до около 60°C), которые могут составлять приблизительно 50% статической температуры в забое или меньше. Например, при скорости сдвига приблизительно 270 с⁻¹ жидкость может иметь время восстановления 5 мин или меньше или даже 1 мин и меньше до повышенной вязкости, составляющей по меньшей мере 400 сП или больше при 100 с⁻¹.

Растворы полимеров применимы также в качестве жидкостей-носителей расклинивающих агентов. Из-за их повышенной вязкости композиции по изобретению имеют конкретное применение для случаев использования расклинивающего агента с частицами больших размеров около 1 мм (~18 меш), около 1,7 мм (~12 меш) или больше. Расклинивающие агенты могут быть веществами, которые, по существу, нерастворимы в растворе полимеров и/или флюидах пласта. Частицы расклинивающего агента, внесенные композицией при гидроразрыве, остаются в созданной трещине, оставляя трещину открытой после сбрасывания давления разрыва и ввода скважины в эксплуатацию. Подходящие расклинивающие материалы включают (но не ограничиваются ими) песок, скорлупу грецких орехов, спеченный боксит, стеклянную дробь, керамические материалы, материалы, встречающиеся в природе или аналогичные материалы. Смеси расклинивающих агентов также могут быть использованы. Примеры материалов, встречающихся в природе и подходящих для применения в качестве расклинивающих агентов, включают измельченную или дробленую скорлупу орехов, таких как грецкий орех, кокосы, орех-пекан, миндаль, плод фителефаза, бразильский орех и т.п.; измельченные или дробленые оболочки семян плодов (включая косточки плодов), таких как сливы, оливы, персики, вишни, абрикосы и т.п.; измельченные или дробленые оболочки семян других растений, таких как кукуруза (например, зерно, початки или цельнозерновая кукуруза) и т.п.; переработанные древесные материалы, такие как материалы, полученные из древесины, например, древесины дуба, пекана (масличного ореха), грецкого ореха, тополя, красного дерева и т.п., включая такие древесные материалы, которые переработаны дроблением, рубкой или другими видами измельчения, переработки и т.п.

Концентрация расклинивающего агента в композиции может быть любой, которая подходит для проведения конкретной необходимой обработки. Например, расклинивающий агент можно использовать в количестве до примерно 3 кг расклинивающего агента, прибавляемого на литр композиции. На любые частицы расклинивающего агента может быть нанесено покрытие из смолы, чтобы потенциально улучшить прочность, способность к агрегации и характеристики выноса расклинивающего агента из трещины

в скважину.

В композиции по изобретению может быть включен волокнистый компонент с целью улучшения множества свойств, в том числе для улучшения суспендирования частиц, способности переносить частицы и повышения устойчивости пены. Используемые волокна могут быть гидрофильными или гидрофобными. Волокна могут быть любым волокнистым материалом, таким как (но необязательно ограничиваются ими) натуральные органические волокна, измельченные растительные материалы, синтетические полимерные волокна (неограничивающими примерами являются полиэфир, полиарамид, полиамид или полимер типа новолоида), фибриллированные синтетические органические волокна, керамические волокна, неорганические волокна, металлические волокна, металлические нити, углеродные волокна, стекловолокно, керамические волокна, природные полимерные волокна и любые их смеси. Особенно полезными волокнами являются полиэфирные волокна, с нанесенным на них покрытием для придания высокой гидрофильности, такие как волокна DACRON® из полиэтилентерефталата (PET), выпускаемые Invista Corp., Wichita, Kans., USA, 67220 (но не ограничиваются ими). Другие примеры применимых волокон включают (но не ограничиваются ими) полиэфирные волокна на основе полимолочной кислоты, полиэфирные волокна на основе полигликолевой кислоты, волокна на основе поливинилового спирта и им подобные. Когда волокнистый компонент используют в композициях по изобретению, его концентрация может составлять от около 1 до около 15 г на литр композиции, более конкретно концентрация волокон может составлять от около 2 до около 12 г на литр композиции и более конкретно от около 2 до около 10 г на литр композиции.

Композиции могут также включать «разрушитель» - вещество, понижающее вязкость. Цель введения этого компонента состоит в «разрушении» флюида или уменьшении его вязкости таким образом, что этот флюид легче извлекается из пласта в процессе очистки. Для уменьшения вязкости можно использовать окислители, ферменты или кислоты. Разрушители (кислоты, окислители, ферменты или их некоторые комбинации) уменьшают молекулярную массу полимера, действуя на полимер. В случае гелей, сшитых боратом, увеличение pH и, следовательно, увеличение эффективной концентрации активного сшивателя, борат-аниона, обратимо создает сшивки боратом. Понижение pH может точно так же легко ликвидировать связи борат/полимер путем уменьшения количества борат-анионов, имеющихся в растворе, и/или делает возможным полный гидролиз полимера.

Варианты осуществления изобретения могут дополнительно содержать другие добавки и химикаты, которые, как известно, обычно используют специалисты в данной области техники на нефтяных промыслах. Такие добавки включают (но не обязательно ограничиваются ими), например, поверхностно-активные вещества, вещества, понижающие вязкость, высокотемпературные стабилизаторы жидкости, раскислители (скавенжеры), спирты, ингибиторы образования отложений, ингибиторы коррозии, добавки для снижения водоотдачи, бактерициды, реагенты, предотвращающие набухание глин, и т.п. Сурфактанты или поверхностно-активные вещества можно прибавлять к жидкости для регулирования поверхностного натяжения расклинивающего агента, чтобы способствовать очистке рабочей жидкости после обработки. Поверхностно-активное вещество может быть включено также для оптимизации вязкости или минимизации образования стабильных эмульсий, которые содержат компоненты сырой нефти или полисахарид или химически модифицированный сахарид, полимеры, такие как целлюлоза, производные целлюлозы, гуаровую смолу, смолу производных гуара, ксантановую камедь или синтетические полимеры, такие как полиакриламиды и сополимеры полиакриламидов, окислители, такие как персульфат аммония и бромат натрия, и биоциды, такие как 2,2-дибром-3-аминопропионитрил. В случае высокой статической температуры забоя (>95°C) можно прибавить дополнительный высокотемпературный стабилизатор для предотвращения окисления или радикальной реакции, которые могут привести к уменьшению вязкости жидкости.

Композиции по изобретению могут быть вспененными и активированными жидкостями для обработки скважин, содержащими «пенообразователи», которые могут включать поверхностно-активные вещества или смеси поверхностно-активных веществ, облегчающие дисперсию газа в композиции с образованием небольших пузырьков или капелек и придающие устойчивость дисперсии путем замедления коалесценции или рекомбинации таких пузырьков или капелек. Вспененные и активированные жидкости обычно описывают качеством их пены, т.е. отношением объема газа к объему пены. Если качество пены составляет от 52 до 95%, жидкость обычно называют вспененной жидкостью, и жидкость с качеством пены ниже 52% - активированной жидкостью. Следовательно, композиции по изобретению могут включать ингредиенты, которые образуют пены или активированные жидкости, такие как (но необязательно ограничены ими) пенообразующие поверхностно-активные вещества или смеси поверхностно-активных веществ и газ, который фактически образует пену или активированную жидкость. Подходящие примеры таких газов включают диоксид углерода, азот или любые их смеси.

В большинстве случаев жидкости по изобретению используют в операциях по гидроразрыву пласта. Гидроразрыв состоит в закачивании композиции, не содержащей расклинивающего агента, в скважину быстрее, чем композиция может просочиться в пласт, таким образом, что давление повышается и порода разрывается, создавая искусственные трещины и/или увеличивая существующие трещины. Затем к композиции прибавляют частицы расклинивающего агента с образованием взвеси, которую закачивают в

трещину, чтобы не допустить ее закрытия, когда прекращают закачивание, и давление гидроразрыва падает. Способность суспендировать расклинивающий агент и несущая способность основной композиции для разрыва обычно зависят от вязкости жидкости. Методики гидроразрыва подземного пласта известны людям, имеющим среднюю квалификацию в данной области техники, и включают закачивание жидкости разрыва в ствол скважины и из нее в окружающий пласт. Давление жидкости выше минимального напряжения в породах *in situ*, поэтому в пласте возникают или увеличиваются трещины. [См. Stimulation Engineering Handbook, John W. Ely, Pennwell Publishing Co., Tulsa, Okla. (1994), U.S. Pat. № 5,551,516 (Normal et al.), «Oilfield Applications», Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, vol. 10, p. 328-366 (John Wiley & Sons, Inc. New York, N.Y., 1987) и ссылки, приведенные в данной книге].

В операции гидроразрыва композиции по настоящему изобретению могут быть использованы в обработке без расклинивающего агента, на стадии с участием расклинивающего агента или на обеих стадиях. Компоненты смешивают на поверхности. Альтернативно, композицию можно приготовить на поверхности и закачивать в колонну в то время, когда газовый компонент, например диоксид углерода или азот, можно закачивать в кольцевое пространство и смешивать в скважине или наоборот, с образованием пены или активированной композиции жидкости.

В еще одном варианте осуществления изобретения композиции могут быть использованы для заполнения скважинного фильтра гравием. В качестве композиции для заполнения скважинного фильтра она может содержать гравий или песок или включать, наряду с прочими, другие необязательные добавки, такие как реагенты для очистки фильтрационной корки, например, хелатообразующие агенты, упомянутые выше, или кислоты (например, хлористо-водородную, фтористо-водородную, муравьиную, уксусную, лимонную кислоты), ингибиторы коррозии, ингибиторы образования отложений, биоциды, реагенты для регулирования утечки. Для такого применения обычно используют подходящий гравий или песок, имеющий номер сита (размер отверстий сита) от 0,2 мм (~70 меш) и 2,4 мм (~8 меш).

Нижеследующие примеры служат дополнительной иллюстрацией изобретения.

Примеры

Испытания на восстановление после сдвига и термическую стабильность проводят на различных жидкостях с помощью вискозиметра «Chandler Model 5550». Если не оговорено иное, количества, указанные в примерах, даны в кг/м^3 . Как представлено на фигурах, «DT» указывает время задержки перед испытанием, измеряемое в минутах и секундах.

Пример 1.

Различные растворы полимера готовят с гуаровым полимером ($3,6 \text{ кг/м}^3$), который имеется в продаже под названием Гуар DV 7463 (от Rhodia, Cranbury, NJ), в дистиллированной воде. К полученным растворам прибавляют различные количества (приводятся в кг/м^3) твердой борной кислоты-сшивающего агента, который включает 60 мас.% глюконата натрия. Средний размер частиц борной кислоты составляет 2 мм. К раствору прибавляют различные количества (приводятся в кг/м^3) твердого оксида кальция (CaO), средний размер частиц которого составляет 0,1 мм. Кроме того, к раствору полимера также прибавляют раствор тетраметиламмонийхлорида в количестве 2 л/м^3 и поверхностно-активное вещество в количестве 1 л/м^3 . Жидкость нагревают примерно до 60°C . Испытания проводят при скорости сдвига 270 с^{-1} в течение приблизительно 5 мин. Затем скорость сдвига уменьшают до 100 с^{-1} в течение приблизительно 10 мин. Процесс повторяют, причем результаты показаны на фиг. 1. Как можно видеть на фиг. 1, все образцы, кроме образца А, содержащего $0,7 \text{ кг/м}^3$ CaO, показывают мгновенное восстановление вязкости после сдвига.

Пример 2.

Готовят различные растворы гуарового полимера ($3,6 \text{ кг/м}^3$) в дистиллированной воде. К полученным растворам прибавляют различные количества (приводятся в кг/м^3) твердой борной кислоты-сшивающего агента, который включает 60 мас.% глюконата натрия. Средний размер частиц борной кислоты составляет 2 мм. К раствору прибавляют различные количества (приводятся в кг/м^3) твердого оксида кальция (CaO), средний размер частиц которого составляет 0,1 мм. Кроме того, к раствору полимера также прибавляют раствор тетраметиламмонийхлорида в количестве 2 л/м^3 и поверхностно-активное вещество в количестве 1 л/м^3 . Жидкость нагревают до примерно 95°C . Испытания проводят при скорости сдвига 100 с^{-1} в течение приблизительно от 15 мин до 2 ч в зависимости от устойчивости жидкости. Как можно видеть на фиг. 2, наилучшую устойчивость показывают образцы с более высокой концентрацией CaO и борной кислоты и при весовом соотношении 1:4.

Пример 3.

Готовят различные растворы полимера гуара ($3,0 \text{ кг/м}^3$), имеющегося в продаже, в дистиллированной воде. К полученным растворам прибавляют различные количества взвеси улексит боратного сшивающего агента в сырой нефти. Средний размер частиц бората составляет приблизительно 0,1 мм. К раствору прибавляют различные количества твердого оксида кальция (CaO), средний размер частиц которого составляет приблизительно 0,1 мм. Кроме того, к раствору полимера также прибавляют раствор тетраметиламмонийхлорида в количестве 2 л/м^3 и поверхностно-активное вещество в количестве 1 л/м^3 . Вязкость измеряют при сдвиге 100 с^{-1} в то время, когда жидкость нагревают при различных температурах в интервале от приблизительно 80 до 95°C . Результаты показаны на фиг. 3. Прибавление оксида кальция

в сочетании с боратным сшивающим агентом по-видимому не улучшает характеристики жидкости, что, возможно, обусловлено чрезмерной сшивкой.

Пример 4.

Готовят различные растворы полимера гуара ($3,0 \text{ кг/м}^3$), имеющегося в продаже, в дистиллированной воде. К полученным растворам прибавляют различные количества взвеси улексит боратного сшивающего агента в сырой нефти. Средний размер частиц бората составляет приблизительно $0,1 \text{ мм}$. К раствору прибавляют различные количества твердого гидроксида кальция ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), средний размер частиц которого составляет приблизительно $0,1 \text{ мм}$. Кроме того, к раствору полимера также прибавляют раствор тетраметиламмонийхлорида в количестве 2 л/м^3 и поверхностно-активное вещество в количестве 1 л/м^3 . Вязкость каждой жидкости измеряют со временем при сдвиге 100 с^{-1} в то время, когда жидкость нагревают при различных температурах в интервале от приблизительно 80 до 95°C . Результаты показаны на фиг. 4. Как видно из фиг. 4 прибавление гидроксида кальция в сочетании с боратным сшивающим агентом дает в результате хорошую термическую устойчивость образцов, причем в большинстве случаев достигается вязкость 400 сП или выше даже при повышенных температурах.

Пример 5.

Готовят различные растворы полимера гуара ($3,0 \text{ кг/м}^3$), имеющегося в продаже, в воде из Западной Сибири. К полученным растворам прибавляют различные количества взвеси боратного сшивающего агента в сырой нефти (приводятся в л/м^3) (для этой взвеси л/м^3 можно превратить в кг/м умножением значения на величину $1,14$, которая представляет собой плотность взвеси). Средний размер частиц бората составляет около $0,1 \text{ мм}$. Различные количества твердого гидроксида кальция со средним размером частиц $0,1 \text{ мм}$ прибавляют к раствору, чтобы сохранить соотношение массы бората к массе гидроксида кальция равным примерно $10:1$. Кроме того, к раствору полимера также прибавляют раствор тетраметиламмонийхлорида в количестве 2 л/м^3 и поверхностно-активное вещество в количестве 1 л/м^3 . Жидкость нагревают в одном образце до 102 и до 95°C в остальных образцах. Испытания проводят при скорости сдвига 100 с^{-1} в течение приблизительно 2 ч . Результаты показаны на фиг. 5.

Пример 6.

Готовят различные растворы полимера с $3,0 \text{ кг/м}^3$ гуарового полимера, имеющегося в продаже, в различных образцах воды из Западной Сибири. К полученным растворам прибавляют или $3,5$ и $4,0 \text{ л/м}^3$ боратного сшивающего агента в виде взвеси в сырой нефти. Средний размер частиц бората составлял около $0,1 \text{ мм}$. К раствору полимера прибавляют также смесь раствора хлорида тетраэтиламмония и поверхностно-активного вещества в количестве 3 л/м^3 . К раствору прибавляют частицы твердого гидроксида кальция ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) в количестве $0,35$ и $0,4 \text{ кг/м}^3$ со средним размером частиц $0,1 \text{ мм}$. Испытания проводят при скорости сдвига 100 с^{-1} в то время, когда жидкость постепенно нагревают до примерно 102°C . Образец D, возможно, не применим из-за загрязнений.

Пример 7.

Готовят различные растворы полимера с $3,0 \text{ кг/м}^3$ гуарового полимера, имеющегося в продаже, в дистиллированной воде. К ним прибавляют или $3,5$ и $4,0 \text{ л/м}^3$ боратного сшивающего агента в виде взвеси в сырой нефти. Средний размер частиц бората составлял около $0,1 \text{ мм}$. К раствору прибавляют частицы твердого гидроксида кальция ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) в количестве $0,35$ и $0,4 \text{ кг/м}^3$ со средним размером частиц $0,1 \text{ мм}$. К раствору полимера прибавляют также смесь раствора хлорида тетраэтиламмония и поверхностно-активного вещества в количестве 3 л/м^3 . Жидкость нагревают до примерно 60°C . Испытания проводят при скорости сдвига 270 с^{-1} в течение приблизительно 5 мин . Затем скорость сдвига уменьшают до 100 с^{-1} в течение приблизительно 10 мин . Процесс повторяют, причем результаты показаны на фиг. 7. За исключением образца В, приготовленного с озерной водой, все представленные жидкости обладают, по существу, постоянным восстановлением вязкости после сдвига.

Хотя изобретение продемонстрировано только в нескольких его вариантах, специалистам в данной области должно быть очевидно, что оно не ограничивается ими, но допускает различные изменения и модификации, охватываемые объемом притязаний изобретения. Соответственно, целесообразно широко толковать прилагаемую формулу изобретения способом, который согласуется с объемом притязаний изобретения.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ обработки подземного пласта, через который проходит скважина, заключающийся в том, что готовят и вводят в скважину водный раствор способного сшиваться гидратированного полимера в комбинации с твердой борной кислотой или боратным сшивающим агентом и твердым оксидом металла или гидроксидом металла, выбранным из по меньшей мере одного из веществ: оксида кальция (CaO), гидроксида кальция ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), силикатных оксидов и гидроксидов, причем растворимость твердого оксида металла или гидроксида металла в растворе полимера при 20°C составляет менее 100 кг/м^3 , и оксид металла или гидроксид металла обеспечивает величину рН раствора от 8 до 11 по мере того, как оксид металла или гидроксид металла сольбилизируется в растворе.

2. Способ по п.1, в котором твердый оксид металла или гидроксид металла является оксидом каль-

ция (СаО) или гидроксидом кальция (Са(ОН)₂).

3. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором дополнительно вводят в раствор замедлитель шивки, выбранный из полиола, глюконата, сорбита, маннита, карбоната или их смесей.

4. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором твердый оксид металла или гидроксид металла используют в комбинации со сшивающим агентом в количестве, составляющем от около 5 до около 30 мас.% сшивающего агента.

5. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором до объединения с раствором полимера сшивающий агент и твердый оксид металла или гидроксид металла суспендируют в неводной жидкости.

6. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором рН от около 8,5 до около 10,5 создают после объединения сшивающего агента и твердого оксида металла или гидроксида металла.

7. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором гидратируемый полимер выбран из гуара, гидроксипропилгуара, карбоксиметилгуара, карбоксиметилгидроксипропилгуара, синтетического полимера и соединений, содержащих гуар.

8. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором борат представляет собой борат щелочно-земельного или щелочного металла.

9. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором размер частиц твердого сшивающего агента составляет около 0,2 мм или меньше.

10. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором размер частиц твердого оксида металла или гидроксида металла составляет около 0,075 мм или больше.

11. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором размер частиц по меньшей мере одного из твердых боратных сшивающих агентов и твердых оксидов металла или гидроксидов металла составляет около 0,038 мм или меньше.

12. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором твердый боратный сшивающий агент и твердый оксид металла или гидроксид металла до объединения с раствором полимера находятся в неводной среде.

13. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором вязкость раствора полимера, содержащего сшивающий агент и твердый оксид металла или гидроксид металла, составляет 400 мПа·с при температурах от 80°C и выше в течение по меньшей мере 30 мин.

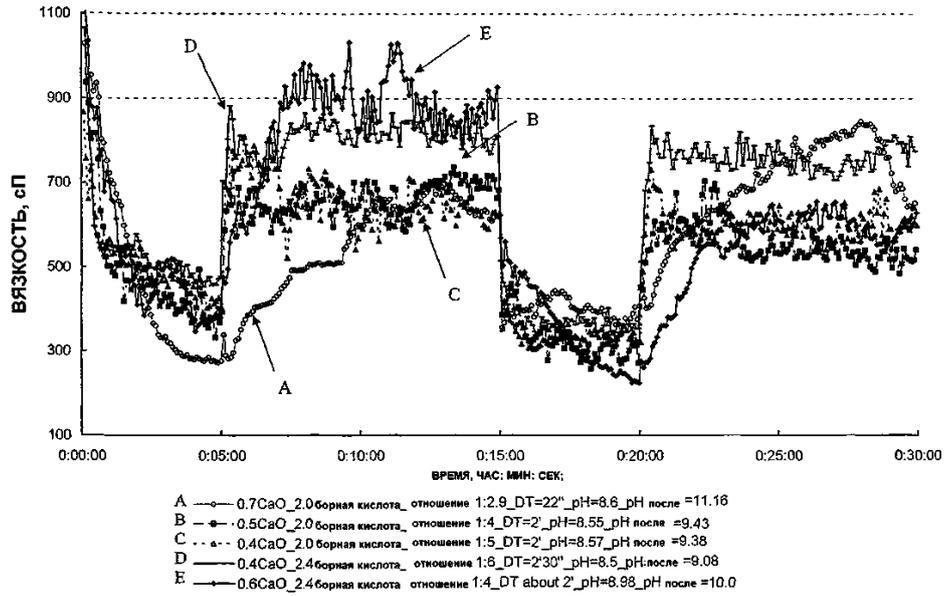
14. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором раствор полимера, содержащий сшивающий агент и твердый оксид металла или гидроксид металла, имеет время восстановления вязкости после сдвига менее 5 мин, при повышенном сдвиге при температурах от около 30 до 60°C и минимальной вязкости около 400 мПа·с, когда скорость сдвига уменьшается от 270 до 100 с⁻¹.

15. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором раствор вводят в скважину под давлением, достаточным для разрыва подземного пласта.

16. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором раствор дополнительно содержит расклинивающий агент.

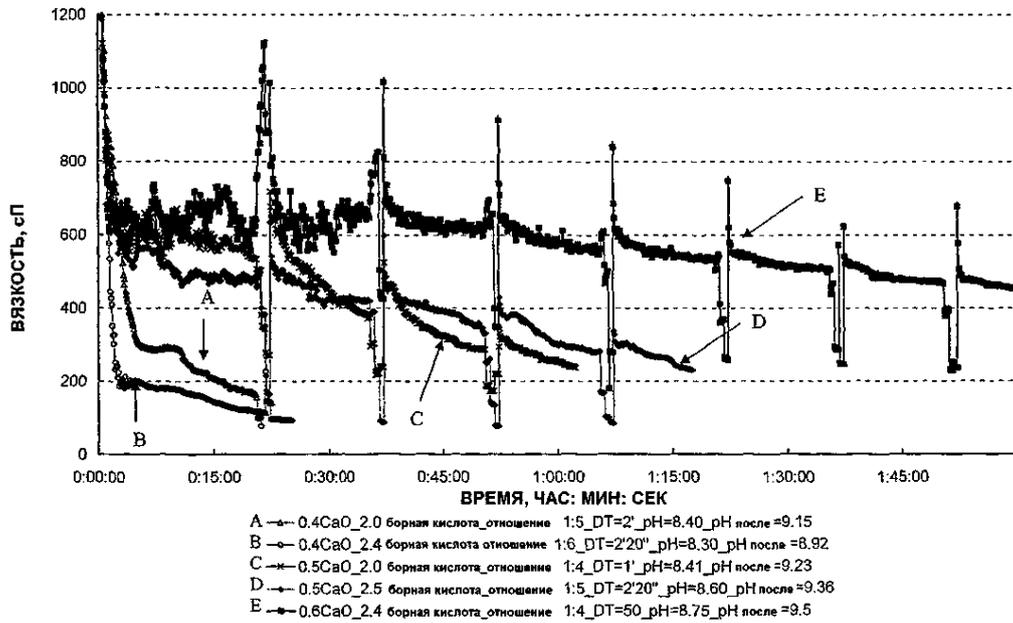
17. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором сшивающий агент и твердый оксид металла или гидроксид металла объединяют и формируют из них гранулы.

ИСПЫТАНИЕ НА НАПРЯЖЕНИЕ СДВИГА
3,6 КГ/М³ ГУАРА ПРИ 60°С
ИСТОЧНИК ВОДЫ: ПРАВЫЙ БЕРЕГ, ЗАПАДНАЯ СИБИРЬ



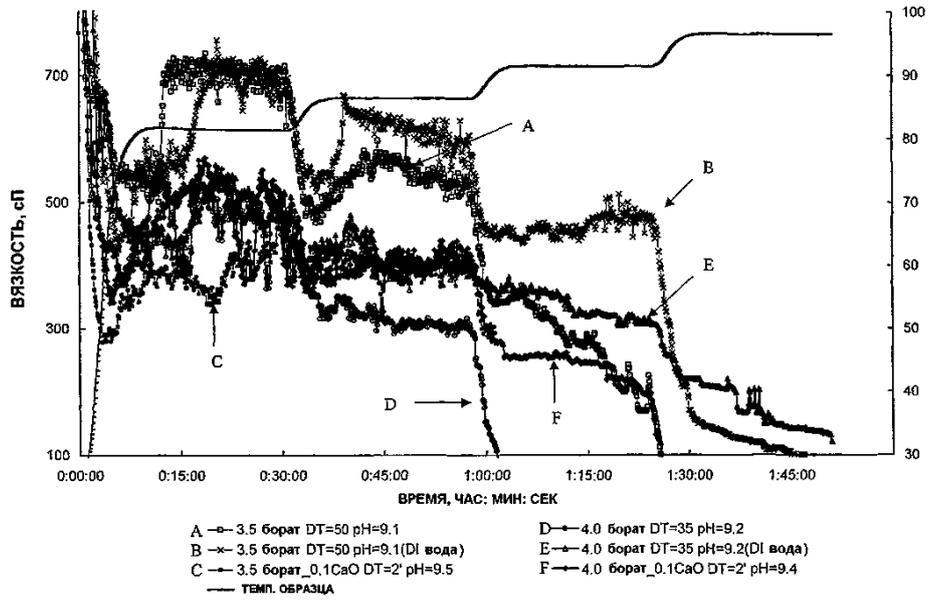
Фиг. 1

ИСПЫТАНИЕ НА СТАБИЛЬНОСТЬ
3,6 КГ/М³ ГУАРА ПРИ 95°С
ИСТОЧНИК ВОДЫ: ПРАВЫЙ БЕРЕГ, ЗАПАДНАЯ СИБИРЬ



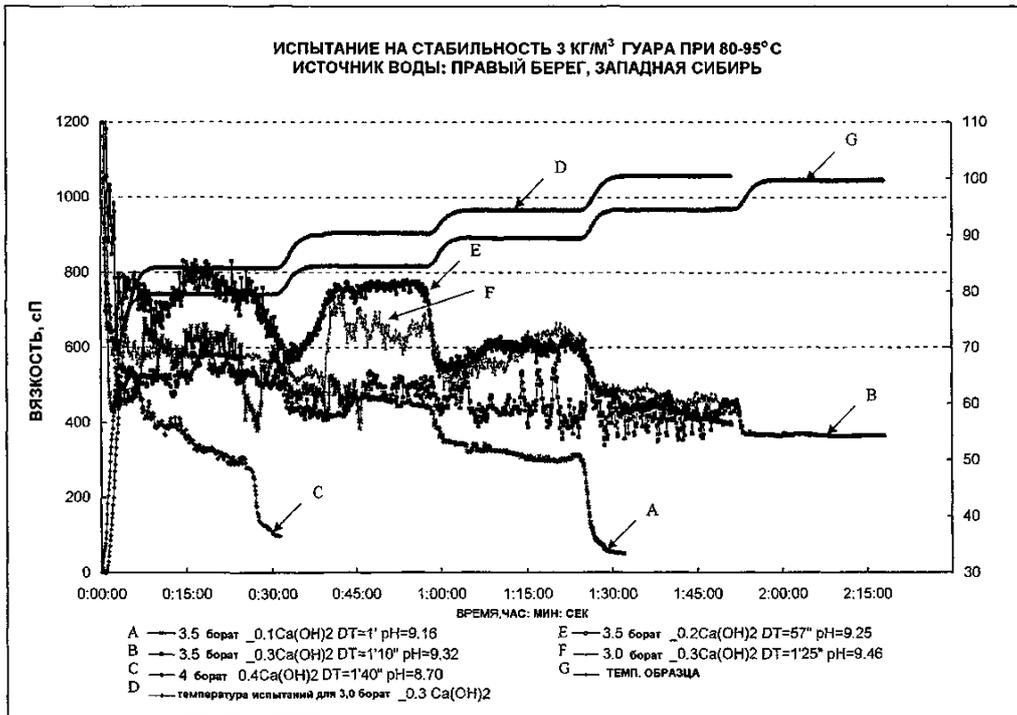
Фиг. 2

ИСПЫТАНИЕ НА СТАБИЛЬНОСТЬ 3,0 КГ/М³ ГУАРА ПРИ 80-95°С
 ИСТОЧНИК ВОДЫ: ПРАВЫЙ БЕРЕГ, ЗАПАДНАЯ СИБИРЬ,
 ЕСЛИ НЕ УКАЗАНО ИНОЕ



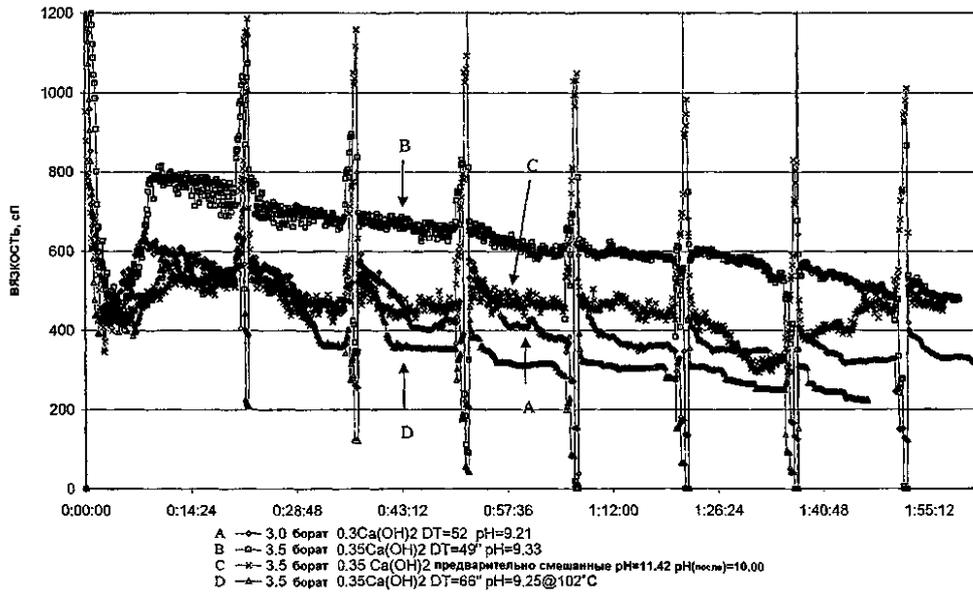
Фиг. 3

ИСПЫТАНИЕ НА СТАБИЛЬНОСТЬ 3 КГ/М³ ГУАРА ПРИ 80-95°С
 ИСТОЧНИК ВОДЫ: ПРАВЫЙ БЕРЕГ, ЗАПАДНАЯ СИБИРЬ



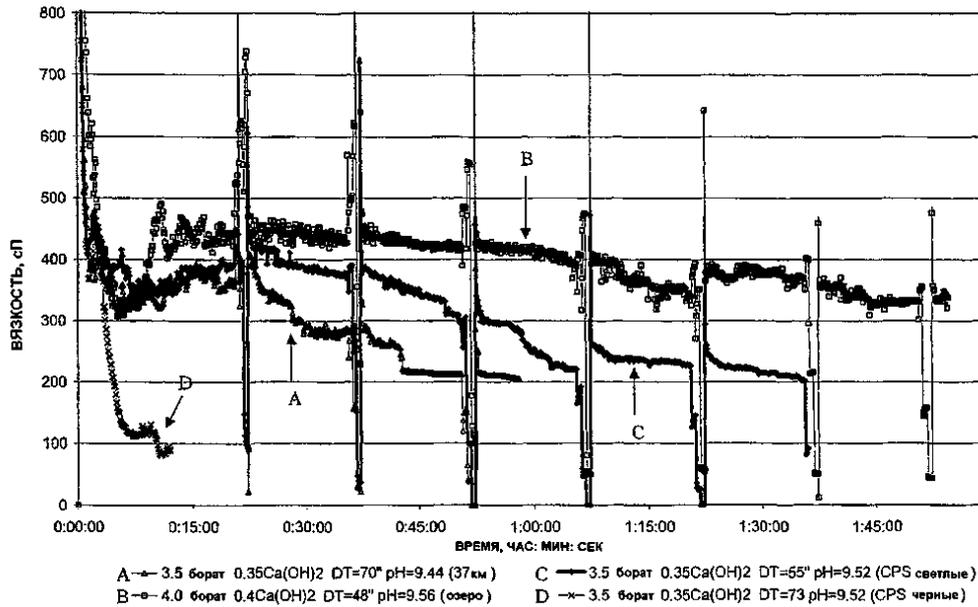
Фиг. 4

ИСПЫТАНИЕ НА СТАБИЛЬНОСТЬ 3,0 КГ/М³ ГУАРА ПРИ 102°С
ИСТОЧНИК ВОДЫ: ПРАВЫЙ БЕРЕГ, ЗАПАДНАЯ СИБИРЬ



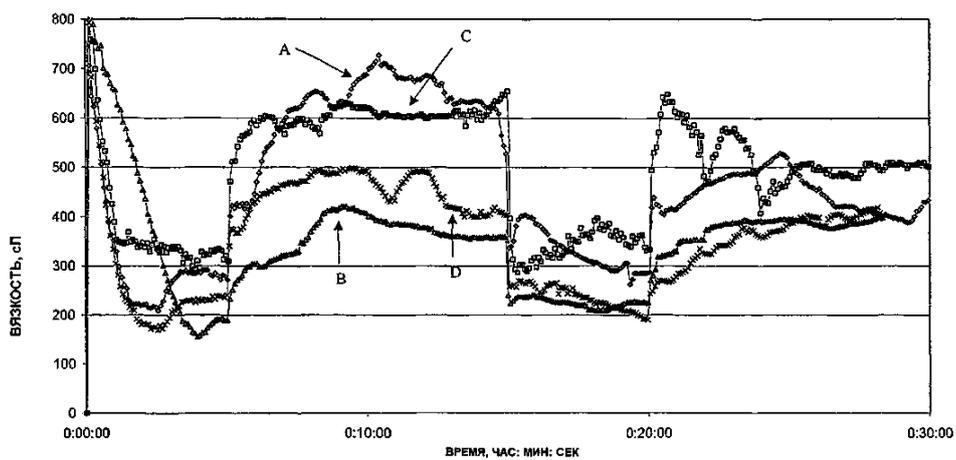
Фиг. 5

ИСПЫТАНИЕ НА СТАБИЛЬНОСТЬ 3,0 КГ/М³ ГУАРА ПРИ 102°С
ИСТОЧНИК ВОДЫ: НИАГАН, ЗАПАДНАЯ СИБИРЬ



Фиг. 6

ИСПЫТАНИЕ НА НАПРЯЖЕНИЕ СДВИГА 3,0 КГ/М³ ГУАРА ПРИ 60°C
 ИСТОЧНИК ВОДЫ: НИАГАН, ЗАПАДНАЯ СИБИРЬ



A → 3.5. борат 0.35Ca(OH)₂ DT=78° pH=9.76 (37км) C → 3.5. борат 0.35Ca(OH)₂ DT=54° pH=9.52 CPS(светлые)
 B → 4.0 борат 0.4Ca(OH)₂ DT=48° pH=9.56 (озеро) D → 3.5. борат 0.35Ca(OH)₂ DT=78° pH=9.55 (CPS черные)

Фиг. 7



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

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