

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **201691274** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки
2016.12.30

(51) Int. Cl. **C09K 8/575 (2006.01)**

(22) Дата подачи заявки
2014.12.17

(54) **СВЯЗЫВАНИЕ ПРОПАНТА В ГИДРАВЛИЧЕСКИХ РАЗРЫВАХ**

(31) **1322756.6**

(32) **2013.12.20**

(33) **GB**

(86) **PCT/EP2014/078334**

(87) **WO 2015/091712 2015.06.25**

(71) Заявитель:
МЕРСК ОЛИЕ ОГ ГАС А/С (DK)

(72) Изобретатель:
Бансал Бхагван Дасс (DK)

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

(57) Способ связывания пропанта в геологической структуре (нефтеносном пласте) включает введение в эту структуру композиции, содержащей фермент и субстрат. Фермент и субстрат могут взаимодействовать необязательно в присутствии соединения, образующего осадок, с формированием твердого осадка на поверхности частиц пропанта и связыванием пропанта *in situ*, например, в одном или нескольких гидроразрывах, сформированных в пласте.

A1

201691274

201691274

A1

СВЯЗЫВАНИЕ ПРОППАНТА В ГИДРАВЛИЧЕСКИХ РАЗРЫВАХ

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ, К КОТОРОЙ ОТНОСИТСЯ ИЗОБРЕТЕНИЕ

Настоящее изобретение относится к способам и системам, предназначенным для связывании частиц проппанта в подземных разрывах, сформированных в геологических структурах.

ПРЕДПОСЫЛКИ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Гидравлический разрыв, именуемый также гидроразрывом, является известным способом, который позволяет создать разрывы от ствола скважины в геологическую структуру или пласт. Эта методика заключается в нагнетании гидравлической жидкости в ствол скважины под таким давлением и с такой скоростью, чтобы в геологической структуре (нефтеносном пласте) формировались разрывы. Эти разрывы действуют в качестве каналов, которые облегчают и увеличивают поступление углеводородов, например, нефти, из пласта в ствол скважины.

Для предотвращения закрытия или схлопывания этих разрывов в условиях, имеющих в пласте после снятия давления гидроразрыва, в технике известно введение в полученные разрывы твердых частиц, именуемых проппантами, либо во время либо после формирования разрыва. Проппанты «поддерживают» разрыв в открытом состоянии, после того, как гидроразрыв окончен.

В качестве проппантов можно применять целый ряд материалов, включая частицы песка, например, частицы природного песка и/или частицы песка с полимерным покрытием, керамические шарики, стеклянные шарики и т.п.

Проблемы, связанные с применением проппантов, заключаются в том, что при последующей разработке пласта, ток углеводородов и/или водных жидкостей способствует поступлению значительного количества проппанта обратно в ствол скважины, что вызывает потенциальную возможность повреждения оборудования и требует отделения проппанта от добываемых углеводородов.

Предпринимались многочисленные попытки поиска способов связывания проппантов в образовавшихся разрывах. Такие попытки были раскрыты, например, в GB 1 327 735 (Texaco Development Corp), US 6 582 819 (Borden Chemical Inc), US 7 044 224

(Halliburton Energy Services Inc), где описано применение цементной композиции для связывания проппантов в месте применения. Другие подходы были раскрыты, например, в US 2012/0261126 Halliburton Energy Services Inc., US 4,785,884 (Acme Resin Corp.), US 5,604,184 (Texaco Inc.), US 5,924,488 (Halliburton Energy Services Inc.), US 6,705,400 (Halliburton Energy Services Inc.), US 6,877,560 (Halliburton Energy Services Inc.), US 7,963,330 (Halliburton Energy Services Inc.), US 8,136,595 (Halliburton Energy Services Inc.), WO 2009/078745 (Schlumberger Holdings Limited) и WO 2009/088315 (Schlumberger Holdings Limited), в которых раскрыто применение полимерных смол для связывания проппанта на месте применения. Однако, проблема перечисленных выше способов известного уровня техники заключается в том, что связующий материал, независимо от того, является ли он цементом или полимерной смолой, значительно уменьшает проницаемость разрывов, тем самым снижая скорость подачи. Другая проблема заключается в том, что при неправильной закачке, такие связующие материалы нельзя удалить из скважины и они могут постоянно наносить ущерб скважине.

Кроме того, среди способов закупорки или герметизации подземных структур известно применение ферментных систем, под действием которых происходит осаждение карбоната кальция *in situ*, которое раскрыто, например, в WO 2008/119620 (Maersk), WO 2005/124099 (Statoil), US 2012/0269584 (Temasi AS), US 7,841,804 (Impermeable AS), WO 2009/008724 (Stichting Deltares), US 4,232,740 (Texaco Development Corp), US 5,088,555 (Mobil Oil Corp), US 5,101,901 (Mobil Oil Corp.), US 7,975,764 (Schlumberger Technology Corp.), US 8,124,571 (Cleansorb Limited). Однако в перечисленных документах раскрыто только применение таких ферментных систем для уменьшения поступления воды за счет уменьшения проницаемости пласта или для укрепления самого этого пласта.

СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Согласно первому аспекту настоящего изобретения, предложен способ связывания проппанта в геологической структуре (нефтеносном пласте), где способ включает введение в упомянутую

структуру композиции, включающей фермент и субстрат.

Как правило, взаимодействие фермента с субстратом приводит к осаждению материала, который может связывать проппант в пласте.

Способ по настоящему изобретению может включать связывание проппанта в пласте, содержащем разрывы, например, в одном или нескольких разрывах, сформированных в пласте.

Способ по настоящему изобретению может включать связывание проппанта *in situ*. Способ может включать взаимодействие фермента с субстратом *in situ*.

Авторы изобретения неожиданно обнаружили, что имеется возможность связывать проппанты *in situ*, применяя композицию, включающую фермент и субстрат, без значительного отрицательного влияния на скорость высвобождения углеводов из пласта. Как правило, уменьшение проницаемости структуры может быть меньше или равно примерно 95%, например, меньше или равно примерно 90%, например, меньше или равно примерно 75%, например, меньше или равно примерно 50%, например, меньше или равно примерно 40%, например, меньше или равно примерно 30%, например, меньше или равно примерно 20%.

Способ по настоящему изобретению может включать формирование разрывов в пласте. Способ может включать нагнетание в пласт разрывающей жидкости.

Способ по настоящему изобретению может включать введение проппанта, например, частиц проппанта, в пласт, например, пласт, в которой сформированы разрывы. Способ может включать введение проппанта во время формирования разрывов. Способ может включать введение проппанта после формирования разрывов.

Способ по настоящему изобретению может включать введение в пласт композиции, включающей фермент и субстрат после формирования разрывов в пласте и/или после введения в пласт проппанта. При этом условии проппант, например, по крайней мере некоторые частицы проппанта, могут связываться друг с другом *in situ*.

Способ по настоящему изобретению может включать связывание по крайней мере некоторых частиц проппанта.

В одном из вариантов осуществления, способ по настоящему изобретению может включать связывание некоторых из частиц пропанта. Способ может включать связывание частиц пропанта, расположенных в непосредственной близости от ствола скважины. Способ может включать связывание частиц пропанта в части разрыва, расположенной в непосредственной близости от ствола скважины. При реализации способа, если композицию вводят в пласт, способ может включать контакт с частицами пропанта, расположенными в части разрыва, находящейся в непосредственной близости от ствола скважины. При этом, связывание частиц пропанта в части разрыва, расположенного дальше всего от ствола скважины может не являться необходимым. Связывания частиц пропанта вблизи от ствола скважины может оказаться достаточно, чтобы предотвратить перемещение или вытеснение частиц пропанта в разрыве. Это может способствовать уменьшению количества композиции, необходимой для связывания частиц пропанта в разрыве.

В другом варианте осуществления, способ по настоящему изобретению может включать связывание большинства частиц пропанта, например, большинства частиц пропанта в разрыве. Способ может включать введение в контакт частиц пропанта с композицией практически во всем объеме разрыва.

Проппант может включать частицы пропанта, например, макроскопические частицы, такие как зерна, гранулы, шарики, сферы или подобные.

Проппант может включать или быть изготовлен из такого материала, как песок, керамика, стекло, металл(ы), сплав(ы) металлов или подобных.

Как правило, пропанты могут включать пески или частицы песка, керамические гранулы, такие как Carbolite™, и/или стеклянные гранулы.

Проппант может включать покрытие, например, полимерное покрытие. В одном из вариантов осуществления, пропант может включать частицы с полимерным покрытием, например, частицы песка с полимерным покрытием. В другом варианте осуществления, пропант может включать керамические гранулы с полимерным

покрытием, например, Carbolite™ с полимерным покрытием. Это покрытие может включать термочувствительный полимер, например, термоотверждаемый полимер. В одном из вариантов осуществления, покрытие может включать меламин-формальдегидную смолу.

Частицы проппанта могут иметь размер, например, диаметр, в диапазоне примерно 100-2000 мкм, как правило, 300-1700 мкм. Частицы проппанта могут иметь размер, соответствующий 10-40 меш.

Фермент может включать уреазу и/или ее источник.

Как правило, фермент может быть водорастворимым. Композиция может находиться в форме раствора или дисперсии.

Фермент может являться термофильным или термостабильным.

Фермент может извлекаться из любого растительного, животного, бактериального или грибкового источника. Фермент может включать муку, изготовленную из растения, например, муку из растения семейства Leguminosae (бобовые), например, муку из бобов канавалии мечевидной и/или муку из соевых бобов. Предпочтительно, фермент может включать фермент, который можно получить из бобов канавалии мечевидной, например, уреазу канавалии мечевидной (*Canavalia ensiformis*).

Применение муки из бобов канавалии мечевидной и/или соевых бобов может обеспечить экономичный источник уреазы, например, по сравнению с очищенной уреазой. Применение муки из бобов канавалии мечевидной может обеспечить увеличение выходов реакции по сравнению с другими формами уреазы и/или ее источниками, такими как экстракты канавалии мечевидной. Не желая ограничиваться каким-либо объяснением, считается, что мука из бобов канавалии мечевидной может обеспечить повышенную активность и/или стабильность фермента по сравнению с другими формами уреазы и/или ее источниками, такими как экстракт канавалии мечевидной.

Способ по настоящему изобретению может включать смешивание фермента с субстратом до введения в пласт.

Способ по настоящему изобретению может включать смешивание фермента с субстратом во время введения или непосредственно перед введением, не более, чем за 1 час, например, не более,

чем за 30 минут, например, не более, чем за 10 минут до введения. Таким образом можно избежать преждевременного осаждения связующего материала.

Способ по настоящему изобретению может включать помол и/или измельчение бобов, например, бобов канавалии мечевидной перед смешиванием и/или перед введением композиции. Способ может включать помол и/или измельчение бобов, например, бобов канавалии мечевидной не более, чем за 6 месяцев, например, не более, чем за 3 месяца, например, не более, чем за 1 месяц, как правило, не более, чем за 1 неделю до смешивания и/или до введения композиции. При этом мука канавалии мечевидной может демонстрировать повышенную активность и/или стабильность, и/или способ по настоящему изобретению может обеспечить повышенную эффективность и/или выход.

Активность фермента может превышать 1 Ед/л композиции, как правило, находится в диапазоне от примерно 1 до примерно 1 000 000 единиц, например, от приблизительно 500 до приблизительно 600 000 единиц, например, от приблизительно 1000 до приблизительно 300 000 единиц, например, от приблизительно 2000 до приблизительно 100 000 единиц, например, от приблизительно 5000 до приблизительно 40 000 единиц на литр композиции.

Композиция может включать фермент в количестве или концентрации в диапазоне 10-30 г/л, например, 10-25 г/л.

Субстрат может включать мочевины.

Как правило, реакция фермента с мочевиной, играющей роль субстрата, может включать взаимодействие по схеме (1):



Композиция по настоящему изобретению может включать субстрат в количестве или концентрации в диапазоне 1-1000 г/л, например, 50-250 г/л, обычно 50-150 г/л.

Композиция может дополнительно включать по крайней мере одно соединение, образующее осадок.

Это как минимум одно соединение, образующее осадок, может включать одну или несколько солей металлов.

Как минимум одно соединение, образующее осадок, может

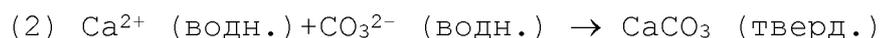
включать одну или несколько солей одного или нескольких металлов, выбранных из перечня, состоящего из алюминия, бария, кадмия, кальция, хрома, кобальта, меди, железа, свинца, магния, марганца, ртути, никеля, стронция, серебра, олова и/или цинка.

Как минимум одно соединение, образующее осадок, может формировать осадок карбоната при реакции с водным раствором карбоната, образующегося при реакции между ферментом и субстратом, т.е. мочевиной.

Упомянутое как минимум одно соединение, образующее осадок, может включать по крайней мере одну соль кальция, например, нитрат кальция и/или хлорид кальция.

Предпочтительно, как минимум одно соединение, образующее осадок, может включать хлорид кальция. Авторы изобретения неожиданно обнаружили, что применение хлорида кальция в качестве соединения, образующего осадок, обеспечивает повышенные выходы и более крупный размер частиц карбоната кальция по сравнению с альтернативными соединениями, например, нитратом кальция.

Как правило, реакция, например, осаждения, карбоната, образующегося при реакции между ферментом и мочевиной в качестве субстрата, с солью металла например, кальция, может включать взаимодействие по схеме (2):



Композиция по настоящему изобретению может включать соединение, образующее осадок, в количестве или концентрации в диапазоне 100–300 г/л, например, 100–250 г/л.

Способ по настоящему изобретению может включать взаимодействие компонентов композиции с образованием твердого осадка, например, осадка карбоната кальция. Действие этого твердого осадка может заключаться в связывании пропанта, например, по крайней мере некоторых частиц пропанта, друг с другом. Твердый осадок может формировать структуру и/или решетку осадка на поверхности частиц пропанта. Твердый осадок может включать твердые частицы или кластеры, например, твердые частицы или кластеры карбоната кальция.

Если осадок включает твердые частицы, осажденные частицы, например, частицы карбоната кальция, могут иметь размер, например, диаметр в диапазоне примерно 20-200 мкм, как правило, 50-200 мкм, например, 50-100 мкм.

Далее, композиция может включать как минимум один активатор агрегации. Добавление как минимум одного активатора агрегации может увеличивать скорость осаждения, выход и/или количество выпавшего в осадок карбоната, например, карбоната кальция.

Указанный как минимум один активатор агрегации может действовать как инициатор образования центров кристаллизации, активируя осаждение и/или увеличивая выход при образовании осадка. Как минимум один активатор агрегации может способствовать увеличению размера частиц осадка, улучшению структуры и/или кристаллической решетки осадка, например, на поверхности частиц пропанта, по сравнению с аналогичными осадками, сформировавшимися в отсутствие какого-либо активатора агрегации. Это может повысить прочность связанной структуры и/или структуры осадка, сформировавшейся при реакции фермента с субстратом.

Упомянутый как минимум один активатор агрегации может включать силикаты, например, глины. Как правило, по крайней мере один активатор агрегации может включать бентонитовые соединения, например, бентонит и/или катионный бентонит.

Как минимум один активатор агрегации может применяться в форме мелких частиц и/или частиц, например, микрочастиц.

Композиция по настоящему изобретению может включать активатор агрегации в количестве или концентрации в диапазоне 1-100 г/л, например, 10-50 г/л, обычно 10-25 г/л.

Композиция по настоящему изобретению может дополнительно включать как минимум один упрочняющий материал.

Указанный как минимум один упрочняющий материал может включать как минимум один волокнистый материал.

Упомянутый как минимум один упрочняющий материал может включать полимерный волокнистый материал, например, целлюлозный волокнистый материал, например, волокна целлюлозы;

неорганический волокнистый материал, например, стекловолокно; или подобные материалы.

Как правило, упомянутый как минимум один упрочняющий материал может включать стекловолокно. Стекловолокно может демонстрировать хорошую совместимость и/или адгезию с осажденным соединением, например, карбонатом кальция.

Не ограничиваясь каким-либо объяснением, упомянутый как минимум один упрочняющий материал может обеспечивать структурную основу и/или каркас для осадка. Так, например, включение как минимум одного упрочняющего материала может повысить прочность и/или гибкость связанной структуры и/или структуры осадка, сформированного при взаимодействии фермента с субстратом, по сравнению с аналогичной связанной структурой и/или структурой осадка, сформированной в отсутствие какого-либо упрочняющего материала. Это может дополнительно уменьшить или остановить поток проппанта в ствол скважины при разработке пласта, при сохранении надлежащего потока углеводородов.

Композиция по настоящему изобретению может включать упомянутый как минимум один упрочняющий материал в количестве или концентрации в диапазоне 1-10 г/л, например, 1-5 г/л, как правило 2-3 г/л.

В одном из вариантов осуществления, способ по настоящему изобретению может включать введение в пласт композиции, включающей как минимум один активатор агрегации и как минимум один упрочняющий материал. Комбинация как минимум одного активатора агрегации и как минимум одного упрочняющего материала может повышать прочность, гибкость и размер связанной структуры и/или структуры осадка, сформированного при реакции фермента с субстратом, что может обеспечить особенно эффективный способ связывания частиц проппанта.

В одном из вариантов осуществления, способ может включать закачивание в пласт композиции, содержащей фермент, который можно получить из муки бобов канавалии мечевидной, мочевины, хлорид кальция и, необязательно, как минимум один упрочняющий материал, например, стекловолокно, и/или как минимум один активатор агрегации, такой как бентонит, например, катионный

бентонит.

Указанный способ может включать закачивание композиции при температуре в диапазоне от примерно 20°C до примерно 100°C, как правило, от 20°C до 80°C в условиях, существующих в пласте.

Способ может включать доведение рН композиции до определенного значения, например, в диапазоне примерно от 7 до 9, например, от 7,5 до 8,5, обычно примерно 8. В этом случае композиция может включать компонент, регулирующий рН. Указанное регулирование рН может помочь оптимизировать взаимодействие между ферментом и субстратом и/или может повысить выход реакции.

Согласно второму аспекту настоящего изобретения, разработан способ формирования разрыва в пласте, включающий:

введение проппанта в пласт; и

введение в пласт композиции, включающей фермент и субстрат для связывания проппанта *in situ*.

Этот способ может дополнительно включать формирование разрыва в пласте. Способ может включать нагнетание в пласт разрывающей жидкости. Способ может включать гидроразрыв пласта перед введением композиции, включающей фермент и субстрат.

Способ может включать введение проппанта при формировании гидроразрыва. Способ может включать введение проппанта после формирования гидроразрыва.

Элементы изобретения, описанные выше в связи со способом по первому аспекту изобретения, могут применяться в отношении способа по второму аспекту настоящего изобретения, и в силу этого не описаны повторно в тексте заявки для краткости изложения.

Согласно третьему аспекту настоящего изобретения, предложена композиция для связывания проппанта, где указанная композиция включает фермент и субстрат.

Фермент может включать уреазу и/или ее источник.

Фермент, как правило, может быть водорастворимым. Композиция может иметь форму раствора или дисперсии.

Фермент может являться термофильным или термостабильным.

Фермент может извлекаться из любого растительного, животного, бактериального или грибкового источника. Фермент может включать муку, изготовленную из растения, например, муку из растения семейства Leguminosae (бобовые), например, муку из бобов канавалии мечевидной и/или муку из соевых бобов. Предпочтительно, фермент может включать фермент, который можно получить из бобов канавалии мечевидной, например, уреазу канавалии мечевидной (*Canavalia ensiformis*).

Применение муки из бобов канавалии мечевидной и/или соевых бобов может обеспечить экономичный источник уреазы, например, по сравнению с очищенной уреазой. Применение муки из бобов канавалии мечевидной может обеспечить увеличение выходов реакции по сравнению с другими формами уреазы и/или ее источниками, такими как экстракты канавалии мечевидной. Не желая ограничиваться каким-либо объяснением, считается, что мука из бобов канавалии мечевидной может обеспечить повышенную активность и/или стабильность фермента по сравнению с другими формами уреазы и/или ее источниками, такими как экстракт канавалии мечевидной. Считается, что хранение экстракта канавалии мечевидной связано с определенными трудностями, и этот экстракт склонен к потере ферментной активности с течением времени, тогда как хранение бобов канавалии мечевидной является относительно легким, и при хранении канавалии мечевидной в виде бобов, а не экстракта, не наблюдается или наблюдается минимальная потеря ферментной активности.

Композицию по настоящему изобретению можно получать путем смешивания фермента с субстратом перед введением в пласт.

Композицию можно получать путем помола и/или измельчения бобов, например, бобов канавалии мечевидной, перед смешиванием и/или перед введением композиции. Композицию можно получать путем помола и/или измельчения бобов, например, бобов канавалии мечевидной, не более, чем за 6 месяцев, например, не более, чем за 3 месяца, например, не более, чем за 1 месяц, как правило, не более, чем за 1 неделю до смешивания и/или до введения композиции. При этом мука канавалии мечевидной может проявлять повышенную активность и/или стабильность, и/или способ по

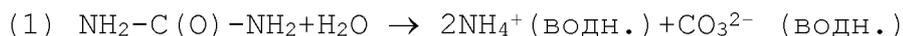
настоящему изобретению может обеспечить повышенную эффективность и/или выход.

Активность фермента может составлять более 1 Ед/л композиции, как правило, находится в диапазоне от примерно 1 до примерно 1 000 000 единиц, например, от приблизительно 500 до приблизительно 600 000 единиц, например, от приблизительно 1000 до приблизительно 300 000 единиц, например, от приблизительно 2000 до приблизительно 100 000 единиц, например, от приблизительно 5000 до приблизительно 40 000 единиц на литр композиции.

Композиция может включать фермент в количестве или концентрации в диапазоне 10-30 г/л, например, 10-25 г/л.

Субстрат может включать мочевины.

Как правило, реакция фермента с мочевиной, играющей роль субстрата, может включать взаимодействие по схеме (1):



Композиция по настоящему изобретению может включать количество или концентрацию субстрата в диапазоне 1-1000 г/л, например, 50-250 г/л, обычно 50-150 г/л.

Композиция может дополнительно включать по крайней мере одно соединение, образующее осадок.

Это как минимум одно соединение, образующее осадок, может включать одну или несколько солей металлов.

Как минимум одно соединение, образующее осадок, может включать одну или несколько солей одного или нескольких металлов, выбранных из перечня, состоящего из алюминия, бария, кадмия, кальция, хрома, кобальта, меди, железа, свинца, магния, марганца, ртути, никеля, стронция, серебра, олова и/или цинка.

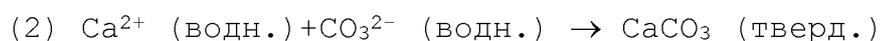
Как минимум одно соединение, образующее осадок, может формировать осадок карбоната при реакции с водным раствором карбоната, образующегося при реакции между ферментом и субстратом, т.е. мочевиной.

Упомянутое как минимум одно соединение, образующее осадок, может включать по крайней мере одну соль кальция, например, нитрат кальция и/или хлорид кальция. Предпочтительно, как

минимум одно соединение, образующее осадок, может включать хлорид кальция.

Авторы изобретения неожиданно обнаружили, что применение хлорида кальция в качестве соединения, образующего осадок, обеспечивает повышенные выходы и более крупный размер частиц карбоната кальция по сравнению с альтернативными соединениями, например, нитратом кальция.

Как правило, реакция, например, осаждения карбоната, образующегося при реакции между ферментом и мочевиной в качестве субстрата, с солью металла например, кальция, может включать взаимодействие по схеме (2):



Композиция по настоящему изобретению может включать соединение, образующее осадок, в количестве или концентрации в диапазоне 100–300 г/л, например, 100–250 г/л.

Компоненты композиции могут взаимодействовать с образованием твердого осадка, например, осадка карбоната кальция. Действие этого твердого осадка может заключаться в связывании пропанта, например, частиц пропанта друг с другом. Твердый осадок может формировать структуру осадка и/или решетку на поверхности частиц пропанта. Твердый осадок может включать твердые частицы, например, твердые частицы карбоната кальция.

Если осадок включает твердые частицы, осажденные частицы, например, частицы карбоната кальция могут иметь размер, например, диаметр в диапазоне примерно 20–200 мкм, как правило, 50–200 мкм, например, 50–100 мкм.

Далее, композиция может включать как минимум один активатор агрегации. Добавление как минимум одного активатора агрегации может увеличивать скорость осаждения, выход и/или количество выпавшего в осадок карбоната, например, карбоната кальция.

Указанный как минимум один активатор агрегации может действовать как инициатор образования центров кристаллизации, активируя осаждение и/или увеличивая выход при образовании осадка. Как минимум один активатор агрегации может

способствовать увеличению размера частиц осадка, улучшению структуры и/или кристаллической решетки осадка, например, на поверхности частиц проппанта, по сравнению с аналогичными осадками, сформировавшимися в отсутствие какого-либо активатора агрегации. Это может повысить прочность связанной структуры и/или решетки, сформированной при реакции фермента с субстратом.

Упомянутый как минимум один активатор агрегации может включать силикаты, например, глины. Как правило, по крайней мере один активатор агрегации может включать бентонитовые соединения, например, бентонит и/или катионный бентонит.

Как минимум один активатор агрегации может применяться в форме мелких частиц и/или частиц, например, микрочастиц.

Композиция по настоящему изобретению может включать активатор агрегации в количестве или концентрации в диапазоне 1-100 г/л, например, 10-50 г/л, обычно 10-25 г/л.

Композиция по настоящему изобретению может дополнительно включать как минимум один упрочняющий материал.

Указанный как минимум один упрочняющий материал может включать как минимум один волокнистый материал.

Упомянутый как минимум один упрочняющий материал может включать полимерный волокнистый материал, например, целлюлозный волокнистый материал, например, волокна целлюлозы; неорганический волокнистый материал, например, стекловолокно; или подобные материалы.

Как правило, как минимум один упрочняющий материал может включать стекловолокно. Стекловолокно может демонстрировать хорошую совместимость и/или адгезию с осажденным соединением, например, карбонатом кальция.

Не ограничиваясь каким-либо объяснением, упомянутый как минимум один упрочняющий материал может обеспечивать структурную подложку и/или каркас для осадка. Так, например, включение как минимум одного упрочняющего материала может повысить прочность и/или гибкость связывающей структуры и/или структуры осадка, сформированного при взаимодействии фермента с субстратом, по сравнению с аналогичной связывающей структурой

и/или структурой осадка, сформированной в отсутствие какого-либо упрочняющего материала. Это может дополнительно уменьшить или остановить поток проппанта в ствол скважины во время разработки пласта, при сохранении надлежащего потока углеводородов.

Композиция по настоящему изобретению может включать упомянутый как минимум один упрочняющий материал в количестве, находящемся в диапазоне 1-10 г/л, например, 1-5 г/л, как правило 2-3 г/л.

В одном из вариантов осуществления, композиция по настоящему изобретению может включать как минимум один активатор агрегации и как минимум один упрочняющий материал. Комбинация как минимум одного активатора агрегации и как минимум одного упрочняющего материала может повышать прочность, гибкость и размер связанной структуры и/или структуры осадка, сформированного при реакции фермента с субстратом, что может обеспечить особенно эффективный способ связывания частиц проппанта.

В одном из вариантов осуществления, композиция может включать фермент, который можно получить из муки бобов канавалии мечевидной, мочевины, хлорид кальция и, необязательно, как минимум один упрочняющий материал, например, стекловолокно, и/или как минимум один активатор агрегации, например, бентонит.

Элементы изобретения, описанные выше в связи со способом по первому аспекту или второму аспекту изобретения, могут применяться в отношении композиции по третьему аспекту настоящего изобретения, и в силу этого не описаны повторно в тексте заявки для краткости изложения.

Согласно четвертому аспекту настоящего изобретения, разработано применение композиции для связывания проппанта, где указанная композиция включает фермент и субстрат.

Это применение может включать связывание проппанта в геологической структуре (пласте). Применение может включать связывание проппанта *in situ*. Применение может включать взаимодействие фермента с субстратом *in situ*.

Элементы изобретения, описанные выше в связи со способом по первому или второму аспекту изобретения или композицией по третьему аспекту, могут использоваться в отношении применения по четвертому аспекту настоящего изобретения, и в силу этого не описаны повторно в тексте заявки для краткости изложения.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ИЛЛЮСТРАТИВНОГО МАТЕРИАЛА

Эти и другие аспекты настоящего изобретения далее будут описаны, только в качестве примера, со ссылкой на приложенный иллюстративный материал, в котором:

На Фиг.1А-1Е показаны последовательные схематические изображения способа по одному из вариантов осуществления настоящего изобретения;

На Фиг.2А и 2В показаны схематические изображения альтернативного варианта осуществления способа, проиллюстрированного на Фиг.1А-1Е.

Фиг.3 представляет собой график, иллюстрирующий влияние свежести фермента на выход осадка и размер агрегатов карбоната кальция;

Фиг.4 представляет собой график, демонстрирующий влияние типа соединения, образующего осадок, на выход реакции осаждения и размер агрегатов карбоната кальция, а также влияние бентонита и упрочняющих волокон на выход осадка и размер агрегатов карбоната кальция;

Фиг.5 представляет собой график, демонстрирующий выход реакции осаждения агрегатов карбоната кальция, как функцию времени;

На Фиг.6 показаны изображения SEM (сканирующей электронной микроскопии) частиц песка, связанных композицией по одному из вариантов осуществления настоящего изобретения после 1, 2, 3 и 4 введений;

Фиг.7 представляет собой график, демонстрирующий влияние количества активатора агрегации в композиции на выход реакции осаждения и размер агрегатов карбоната кальция;

На Фиг.8 показано влияние совместного применения бентонита, в качестве активатора агрегации, и стекловолокна в качестве упрочняющего материала на выходы реакции осаждения и

размер агрегатов карбоната кальция;

На Фиг.9 показано схематическое изображение установки для исследования прохождения потока через керн проппанта, использованной в экспериментах 1-5;

На Фиг.10 показано перспективное изображение в разобранном виде колонки с проппантом, примененной в установке, изображенной на Фиг.9;

На Фиг.11 показано схематическое изображение устройства, применяемого для измерения вымывания связанного проппанта обратным потоком;

Фиг.12 представляет собой график, на котором приведен профиль введения композиции по настоящему изобретению, отображающий зависимость разности давлений от времени в эксперименте 1;

Фиг.13 представляет собой график, демонстрирующий проницаемость для крепкого раствора соли в эксперименте 1;

Фиг.14 представляет собой график, демонстрирующий вымывание проппанта в эксперименте 1;

Фиг.15 представляет собой график, на котором приведен профиль введения, отображающий зависимость разности давлений от времени в эксперименте 2;

Фиг.16 представляет собой график, демонстрирующий проницаемость для крепкого раствора соли в эксперименте 2;

Фиг.17 представляет собой график, демонстрирующий вымывание проппанта в эксперименте 2;

Фиг.18 представляет собой график, на котором приведен профиль введения, отображающий зависимость разности давлений от времени в эксперименте 3;

Фиг.19 представляет собой график, демонстрирующий проницаемость для крепкого раствора соли в эксперименте 3;

Фиг.20 представляет собой график, демонстрирующий вымывание проппанта в эксперименте 3;

Фиг.21 представляет собой график, демонстрирующий максимальную разность давлений, которая достигается при введении 1 и введении 2 в экспериментах 1, 2 и 3;

Фиг.22 представляет собой график, демонстрирующий

проницаемость для крепкого раствора соли после выдерживания установки в закрытом состоянии после введений 1 и 2 в экспериментах 1, 2 и 3;

Фиг.23 представляет собой график, демонстрирующий вымывание проппанта в экспериментах 1, 2 и 3;

Фиг.24 представляет собой график, на котором приведен профиль введения, отображающий зависимость разности давлений от времени, в эксперименте 4;

Фиг.25 представляет собой график, демонстрирующий проницаемость для крепкого раствора соли в эксперименте 4;

Фиг.26 представляет собой график, демонстрирующий вымывание проппанта в эксперименте 4;

Фиг.27 представляет собой график, на котором приведен профиль введения, отображающий зависимость разности давлений от времени, в эксперименте 5;

Фиг.28 представляет собой график, демонстрирующий проницаемость для крепкого раствора соли в эксперименте 5;

Фиг.29 представляет собой график, демонстрирующий вымывание проппанта в эксперименте 5.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЛЛЮСТРАТИВНОГО МАТЕРИАЛА

Фиг.1А-1Е представляют собой последовательные схематические изображения способа по одному из вариантов осуществления настоящего изобретения.

Способ включает формирование ствола скважины 120 в пласте 110, как показано на Фиг.1А. В этом варианте осуществления, ствол скважины 120 является практически горизонтальным, но в других вариантах осуществления ствол скважины 120 может быть практически вертикальным или может быть пробурен под любым другим углом, в зависимости от конкретных требований, которые диктуются, например, разрабатываемым пластом. В стволе скважины 120, как правило, обустривают колонну из обсадных труб (обсадную колонну) 130. Вдоль длины обсадной колонны 130, как правило, имеется ряд отверстий 135. Эти отверстия можно получить путем перфорации обсадной колонны 130, например, с применением скважинного перфоратора.

Хотя на Фиг.1А показан ствол скважины 120, снабженный

обсадной колонной, в других вариантах осуществления, обсадная колонна в стволе скважины 120 может отсутствовать.

На Фиг.1В показана стадия формирования разрывов в пласте 110. Способ по настоящему изобретению включает нагнетание разрывающей жидкости в ствол скважины в направлении стрелок 150. Давление разрывающей жидкости создает разрывы или трещины 145 в пласте 110, начинающиеся от отверстий 135 в обсадной колонне 130. Разрывы 145 действуют в качестве каналов, которые облегчают и повышают высвобождение углеводородов, например, нефти, из пласта 110 в ствол скважины 120 во время последующей добычи.

В этом варианте осуществления, разрывающая жидкость также включает проппант. Таким образом, в этом варианте осуществления стадия формирования разрыва включает введение проппанта в пласт 110. Введение проппанта способствует уменьшению или предотвращению закрытия или сжатия разрывов 145 при снятии давления гидравлического разрыва. В этом варианте осуществления проппант включает частицы проппанта 155. Способ включает введение проппанта в ствол скважины 120 в направлении стрелок 150. Частицы проппанта 155 поступают в разрывы 145 и «поддерживают» разрывы 145 в открытом состоянии.

Хотя на Фиг.1В-1Е показано заполнение частицами проппанта 155 только части разрыва 145, следует понимать, что в другом варианте осуществления большая часть или практически весь разрыв 45 может быть заполнен частицами проппанта 155.

В этом варианте осуществления, показано, что введение проппанта происходит одновременно со стадией формирования разрыва. Однако следует понимать, что в других вариантах осуществления стадия введения проппанта может осуществляться после стадии формирования разрыва.

В этом варианте осуществления, частицы проппанта 155 включают частицы песка, например, крупинки песка, которые, необязательно, могут быть покрыты полимером. В других вариантах осуществления частицы проппанта 155 могут включать стеклянные шарики, керамические шарики или подобные частицы.

Чтобы избежать перемещения и выведения частиц проппанта

155 вместе с продуктом при последующей разработке пласта 110, способ по настоящему изобретению включает связывание частиц проппанта 155 друг с другом в разрывах 145 пласта 110 *in situ*, как показано на Фиг.1С. Способ включает введение композиции в ствол скважины 120 в направлении стрелок 160.

Увеличенное схематическое изображение частиц проппанта 155, скрепленных друг с другом связующей структурой 165 по одному из вариантов осуществления настоящего изобретения показано на Фиг.1D. В этом варианте осуществления, композиция вступает в контакт с частицами проппанта 155 практически по всему объему разрыва 145. Однако следует понимать, что в других вариантах осуществления композиция может контактировать только с частицами проппанта 155, находящимися в ближайшей к стволу скважины 120 части разрыва, например, аналогично варианту осуществления, отображенному на Фиг.2В.

Композиция по настоящему изобретению включает фермент и субстрат. Авторы изобретения неожиданно обнаружили, что можно связать друг с другом частицы проппанта 155 *in situ*, применяя композицию, включающую фермент и субстрат, без значительного неблагоприятного влияния на проницаемость пласта, и, следовательно, скорость поступления углеводородов из пласта 110. В одном из вариантов осуществления, композиция включает муку бобов канавалии мечевидной в качестве фермента и мочевины в качестве субстрата.

В этом варианте осуществления, композиция также включает хлорид кальция в качестве соединения, образующего осадок. Хлорид кальция обеспечивает источник растворимого кальция, который образует осадок с карбонат-ионом, образующимся в результате взаимодействия между мочевиной и ферментом. При этом карбонат кальция образует структуру осадка или агрегаты 165 на поверхности частиц проппанта 155, что способствует связыванию частиц проппанта 155 *in situ* и позволяет избежать перемещения или выноса частиц проппанта 155 при последующей разработке пласта 110.

В этом варианте осуществления, композиция дополнительно включает бентонит в качестве активатора агрегации. Авторы

изобретения обнаружили, что бентонит действует в качестве инициатора формирования центров кристаллизации, способствуя выпадению осадка и/или повышению выхода в процессе осаждения карбоната кальция.

В этом варианте осуществления, композиция дополнительно включает волокнистый материал, например, стекловолокно, в качестве упрочняющего материала. Не желая ограничиваться каким-либо объяснением, упрочняющий материал может обеспечивать структурную основу и/или каркас для образующегося осадка. Так, например, было установлено что наличие упрочняющего материала может повысить прочность и/или гибкость структуры осадка карбоната кальция 165, образовавшегося при реакции фермента с субстратом (мочевинной) по сравнению с аналогичной структурой осадка, сформированной в отсутствие какого-либо упрочняющего материала. Это может дополнительно уменьшить или предотвратить поступление частиц проппанта 155 в ствол скважины 120 при разработке пласта 110.

На Фиг.1Е показана стадия разработки нефтесодержащего пласта 110. Способ по настоящему изобретению включает поступление углеводородов из пласта 110 ствол скважины 120 в направлении стрелок 170. Предпочтительно, частицы проппанта 155, которые были связаны друг с другом *in situ* в разрыве 145, не подвергаются перемещению или вымыванию при разработке пласта 110.

На Фиг.2А и 2В приведены схематические изображения альтернативных вариантов осуществления способов, показанных на Фиг.1А-1Е. Способ, изображенный на Фиг.2А и 2В в основном подобен способу, показанному на Фиг.1А-1Е, и элементы изображения обозначены аналогичными номерами, дополненными суффиксом "а".

На Фиг.2А ствол скважины 120а расположен практически горизонтально, но в других вариантах осуществления, этот ствол скважины 120а может находиться практически вертикально или может быть пробурен под любым другим углом, в зависимости от конкретных требований, которые диктуются разрабатываемой

геологической структурой. В ствол скважины 120а, как правило, вводят обсадную колонну 130а. Обсадную колонну 130а закрепляют на месте слоем цемента 132а. Вдоль длины обсадной колонны 130а как правило имеется ряд отверстий (не показаны), которые можно получить путем перфорации обсадной колонны 130а, например, с помощью скважинного перфоратора.

Как и в случае Фиг.1А-1Е, способ, изображенный на Фиг.2А и 2В, включает формирование ствола скважины 120а в пласте 110а, гидроразрыв пласта 110а, закачивание частиц проппанта 155а в пласт 110а (Фиг.2А), связывание частиц проппанта 155а в разрывах 145а нефтеносного пласта 110а *in situ* (Фиг.2В) и разработку пласта 110а.

В этом варианте осуществления, как показано на Фиг.2В, представляющей собой увеличенное схематическое изображение частиц проппанта 155а, скрепленных связующей структурой 165а, композиция вступает в контакт с частицами проппанта 155а, находящимися в части 146а разрыва 145а, ближайшей к стволу скважины 120а. При этом, связывание частиц проппанта 155а в части 147а разрыва 145а, наиболее удаленной от ствола скважины 120а, не является необходимым для предотвращения перемещения или вымывания частиц проппанта 155а во время последующей эксплуатации пласта 110а.

Экспериментальный раздел

Материалы

При исследовании связывающей композиции по настоящему изобретению использовались следующие материалы.

Субстрат: мочевины 100 г/л (Fluka Chemie AG);

Фермент: 25 г/л муки из бобов канавалии мечевидной (VWR International and Spectrum Chemical Mfg Corp);

Соединение, образующее осадок: 250 г/л $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich Chemie);

Активатор агрегации: катионный бентонит (Flygtol, Kemira AB);

Упрочняющий материал: стекловолокно (Fibertec типов 30326 3082W, 6608 и 7242, Fibertec Inc.; Johns Manville типов 90,

108A и 206, Johns Manville).

Методики

Композиции для связывания пропанта получали с использованием перечисленных выше ингредиентов и наблюдали образование агрегатов.

Осуществляли осаждение в порциях композиции, которые находились в контейнерах на водяной бане при температуре 60°C в течение 20 часов.

Распределение размеров агрегатов определяли с помощью лазерной дифракции, используя прибор Malvern Mastersizer X (длинная скамья), снабженный 1000 мм объективом. Количество крупных агрегатов (>1 мм) определяли путем просеивания через 1-мм сито с последующим высушиванием и взвешиванием агрегатов.

Эксперименты и результаты

1) Фермент

Определяли влияние свежести фермента на выход реакции осаждения и размер агрегатов карбоната кальция. Результаты показаны на Фиг.3 и выражены в сухой массе агрегатов CaCO₃ на литр общего объема раствора, при использовании двух различных типов упрочняющих стекловолоконных материалов.

Фиг.3 демонстрирует, что применение свежеполученной муки бобов канавалии мечевидной приводит к лучшим выходам и более крупным агрегатам по сравнению с применением экстрактов канавалии мечевидной.

2) Соединение, образующее осадок

Исследовали влияние типа соединения, образующего осадок, на выходы реакции осаждения и размер агрегатов карбоната кальция. Результаты показаны на Фиг.4 и выражены в сухой массе агрегатов CaCO₃ на литр общего объема раствора.

Фиг.4 демонстрирует, что применение CaCl₂ в качестве соединения, образующего осадок, неожиданно приводит к лучшим выходам и более крупным агрегатам карбоната кальция, чем в случае применения Ca(NO₃)₂, как в присутствии, так и в отсутствии дополнительных компонентов.

3) Время

Определяли выход агрегатов карбоната кальция в реакции осаждения как функцию от времени. Результаты показаны на Фиг.5 и выражены в сухой массе агрегатов CaCO_3 на литр общего объема раствора.

Фиг.5 демонстрирует, что примерно 75% общего количества продукта образуется в течение первого часа осаждения. Далее, можно видеть, что реакция практически полностью завершается в течение 12 часов. Это подтверждает, что композиция по настоящему изобретению подходит для применения *in situ*, поскольку высокие выходы достигаются за относительно короткий промежуток времени.

4) Совместимость с частицами проппанта

Исследовали совместимость связывающей композиции с частицами песка в качестве проппанта. Результаты показаны на Фиг.6, которая демонстрирует изображения сканирующей электронной микроскопии (SEM) частиц песка, связанных друг с другом при помощи композиции по настоящему изобретению на основе мочевины, муки бобов канавалии мечевидной и CaCl_2 , при 60°C , после 1, 2, 3 и 4 введений композиции.

Фиг.6 подтверждает отличную адгезию агрегатов CaCO_3 255 к частицам песка 265.

5) Активатор агрегации

Исследовали влияние активатора агрегации на выход реакции осаждения и размер агрегатов карбоната кальция. Результаты показаны на Фиг.4 и Фиг.7 и выражены в сухой массе агрегатов CaCO_3 на литр общего объема раствора.

Фиг.4 демонстрирует, что применение бентонита в композиции неожиданно приводит к более высоким выходам и более крупным агрегатам карбоната кальция по сравнению с такой же композицией, не содержащей бентонита. Этот эффект особенно заметен, если в качестве соединения, образующего осадок, применяется CaCl_2 .

Тестировали различные композиции бентонита и результаты тестирования приведены на Фиг.7. Фиг.7 демонстрирует, что содержание бентонита примерно 20 г/л, по-видимому, приводит к

лучшим результатам, чем более низкая концентрация 10 г/л или существенно более высокая концентрация 60 г/л. Таким образом, оптимальное количество бентонита в композиции может составлять от 10 до 60 г/л, в т.ч. в районе примерно 20 г/л.

б) Упрочняющий материал

Исследовали влияние упрочняющего материала на выход реакции осаждения и размер агрегатов карбоната кальция. Результаты показаны на Фиг.4 и выражены в сухой массе агрегатов CaCO_3 на литр общего объема раствора.

Фиг.4 демонстрирует, что применение стекловолокна в композиции ведет к улучшению выходов и образованию более крупных агрегатов карбоната кальция по сравнению с аналогичными композициями, не содержащими стекловолокна. Этот эффект особенно заметен, когда в качестве соединения, образующего осадок, применяется CaCl_2 . Таким образом, применение стекловолокна, по-видимому, улучшает агрегирующее действие бентонита. Не ограничиваясь каким-либо объяснением, присутствие стекловолокна в качестве упрочняющего материала может обеспечить структурную основу и/или каркас для образующегося осадка карбоната кальция. Так, например, наличие стекловолокна может повысить прочность и/или гибкость структуры осадка, сформированного при взаимодействии фермента с субстратом (мочевинной), по сравнению с аналогичной структурой осадка, сформированного в отсутствие какого-либо стекловолокна. Это может дополнительно снизить или прекратить поступление проппанта в ствол скважины при разработке нефтесодержащего пласта.

Этот эффект также подтверждается результатами, приведенными на Фиг.8, где показан эффект от совместного применения бентонита и стекловолокна по сравнению с эффектом индивидуального применения каждого из этих компонентов. Можно видеть, что применение стекловолокна в композиции приводит к более высоким выходам и значительно более крупным агрегатам карбоната кальция по сравнению с аналогичной композицией, не содержащей стекловолокна.

Эксперименты по прохождению потока через керн проппанта

Цель экспериментов по прохождению потока через керн проппанта заключалась в исследовании эффективности способа по настоящему изобретению в различных условиях, которые имитируют температуру и давление в месторождении, и для ряда различных материалов проппанта. Цель экспериментов по прохождению потока через керн проппанта заключалась в количественном определении изменения проницаемости при осаждении карбоната кальция, а также в определении вымывания проппанта в тестах на вымывание проппанта обратным потоком.

Материалы

При проведении экспериментов по прохождению потока через керн использовались следующие материалы.

Проппant: Песчаный проппant: натуральный польский песок,

Керамический проппant 1: Carbolite™ размер 20/40 меш,

Керамический проппant 2: Carbolite™ с полимерным покрытием размер 20/40 меш;

Субстрат: мочеви́на ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) поставленная Halliburton;

Фермент: мука бобов канавалии мечевидной (бобы поставлены Halliburton);

Соединение, образующее осадок: CaCl_2 , поставленный Halliburton;

Растворитель: водопроводная вода Esbjerg;

Активатор агрегации: катионный бентонит, поставленный Halliburton.

Получение составов

Получали две суспензии, имеющие состав, описанный ниже в таблице 1. Все реагенты, входящие в состав суспензий, имели степень чистоты для применения при разработке месторождений.

Компонент 1 получали суспендированием соединений в 30 мл водопроводной воды Esbjerg. Суспензию помещали на магнитную мешалку и перемешивали в течение 15 минут с целью диспергирования нерастворимых компонентов и растворения CaCl_2 и мочевины. Суспензию охлаждали до 5°C и выливали в цилиндр высокого давления.

Компонент 2 получали из цельных бобов канавалии

мечевидной, путем удаления оболочек, измельчения бобов с помощью кофемолки и суспендирования муки из бобов в водопроводной воде Esbjerg. Суспензию перемешивали на магнитной мешалке в течение 15 минут и затем фильтровали через 0,2 мм фильтр (фильтр пропантанта, проволочная сетка из нержавеющей стали). Фильтрат охлаждали до 5°C в цилиндре высокого давления.

Оба компонента готовили непосредственно перед введением, чтобы избежать возможного разрушения мочевины и уреазы в отдельных цилиндрах. Оба полученных компонента хранили при 5°C и смешивали непосредственно перед введением в керн.

Таблица 1: Состав концентрированной композиции для связывания частиц пропантанта

	Описание соединения	Кол-во (г)	Конц. после смешивания (г/л)	Конц. после смешивания (моль/л)
Компонент 1	Хлорид кальция	10,00	294,1	2,1
	Мочевина	4,40	129,4	2,15
	Катионный бентонит ¹	0,80 ¹	23,5 ¹	
	Водопроводная вода	30,00		
	Esbjerg			
Компонент 2	Мука бобов	1,00	29,4	
	канавалии	4,00		
	мечевидной			
	Водопроводная вода			
	Esbjerg			

¹Катионный бентонит не включался в состав в экспериментах 2, 3, 4 и 5

Экспериментальная установка

Эксперименты по связыванию частиц пропантанта при пропускании потока через керн проводили в специально созданной установке 300. Установка, которая использовалась для экспериментов, изображена на Фиг.9. Давления, потоки и температуры регистрировались с помощью программы LabView. Установка 300 включала внутреннюю колонку 320, заполненную образцом пропантанта 355.

Компонент 1 вводили из двух цилиндров высокого давления (при температуре примерно 5°C), используя ВЭЖХ насос 301, со

скоростью 10 мл/мин. Компонент 2 подавали из другого цилиндра высокого давления (при температуре примерно 5°C) используя ВЭЖХ насос со скоростью 1,4 мл/мин. Два указанных компонента смешивали примерно за 2,5 мл (примерно за 14 секунд) до подачи в колонку с пропантом 320. В установке имелись температурные сенсоры 302, 303, расположенные примерно за 2 мл (примерно 5 см) до входа в колонку с пропантом 304 и через 2 мл (5 см) после выхода из колонки с пропантом 305. В установке для пропускания потока через керн использовали температуру 55°C для имитации охлаждения приствольной области. Установка включала сенсор давления для измерения разности давлений ΔP между входом 304 и выходом 305.

Устройство колонки с пропантом 320 показано на Фиг.10. На каждом конце колонки с пропантом использовались фильтры пропанта 307 (с отверстиями 0,2 мм) для удержания пропанта 320 внутри колонки в течение всего времени экспериментов по связыванию пропанта. Керн пропанта помещали в рукав Viton® 308 под внешним давлением, которое имитировало давление вышележащих слоев породы на колонку с пропантом.

Связывание частиц пропанта в керне измеряли по вымыванию пропанта из колонки обратным потоком (что имитировало вымывание из пласта в ствол скважины), измеряя количество вымытого пропанта при повышенных расходах потока водопроводной воды (смотрите Фиг.11 и таблицу 2 ниже по тексту). Расход потока доводили до желаемого значения перед пропуском через колонку с пропантом в горизонтальной установке. Для имитации обратного потока через перфорации в скважине $\varnothing 12,7$ мм, колонку со связанным пропантом 320 снабжали ограничителем потока 310 (аналогичным распылителю потока 309 на Фиг.10), направляющим поток через центр с отверстием диаметром 9,85 мм. Это давало площадь поверхности колонки с массой пропанта 11,4 см² и 0,762 см² через ограничитель потока 310.

Колонку с пропантом тестировали при каждом из указанных расходов потока (смотрите Таблицу 2) в течение 10 минут, и перед увеличением расхода обследовали сторону, соответствующую

СТВОЛУ СКВАЖИНЫ.

Таблица 2: Протестированные расходы потока и соответствующие скорости прохождения через массу проппанта и ограничитель потока

№	Расход потока (мл/мин)	Скорость прохождения через массу проппанта (мл/мин/см ²)	Скорость прохождения через ограничитель потока (мл/мин/см ²)
1	25	2,2	32,8
2	50	4,4	65,6
3	75	6,6	98,4
4	100	8,8	131,2
5	150	13,2	196,9
6	200	17,5	262,5
7	300	26,3	393,7
8	400	35,1	524,9
9	500	43,9	656,2
10	600	52,6	787,4
11	700	61,4	918,6
12	800	70,2	1049,9
13	900	78,9	1181,1
14	1000	87,7	1312,3
15	1100	96,5	1443,6
16	1200	105,3	1574,8
17	1300	114,0	1706,0
18	1400	122,8	1837,3
19	1600	140,4	2099,7
20	1800	157,9	2362,2
21	2000	175,4	2624,7
22	2200	193,0	2887,1
23	2400	210,5	3149,6
24	2600	228,1	3412,1
25	2800	245,6	3674,5

Методика

Методика, использованная для проведения эксперимента по связыванию частиц проппанта с последующим пропуском потока, может быть описана следующими стадиями.

1. Проппант смешивали с 5 масс.% тонкоизмельченного кальцита и промывали толуолом (в объеме, равном объему проппанта). Толуол удаляли декантацией и добавляли метанол (в

объеме, равном объему проппанта). После перемешивания метанол удаляли декантацией и смесь проппанта хранили при 55°C в течение ночи.

2. Высыпали смесь проппанта в рукав Viton, снабженный фильтром проппанта и распылителем потока, и монтировали его в кернодержатель.

3. Прессовали керн и создавали избыточное давление до 15 бар, используя водопроводную воду.

4. Нагревали до 85°C.

5. Повышали избыточное давление до 50 бар.

6. Промывали крепким раствором соли (2PV (объем пор керна)).

7. Промывали лабораторным маслом (2 PV) и затем крепким раствором соли (2 PV). В обоих случаях измеряли проницаемость.

8. Осуществляли предварительное промывание морской водой (5 PV), затем морской водой с добавкой 15% гликоля (5PV), добавленного для предотвращения образования гидратов, затем морской водой с 15% EGMBE (5 PV) – взаимный растворитель для изменения смачиваемости (очистка/смачивание).

9. Охлаждали до 55°C для имитации охлаждения приствольного пространства (морская вода с 15% EGMBE оставалась в проппанте во время охлаждения (примерно 2 часа)).

10. Непосредственно перед обработкой проппант промывали водопроводной водой Esbjerg (2PV).

11. Вводили исследуемый состав (10 PV). Отбирали образцы выходящей жидкости из каждого PV для анализа на кальций.

12. Оставляли установку на ночь в закрытом состоянии.

13. Измеряли проницаемость для крепкого раствора соли.

14. Открывали керн, проверяли связывание частиц в концевой части. Делали фотоснимки обоих концов керна.

15. Вновь закрывали керн, повторно нагревали до 55°C.

16. Вводили вторую порцию исследуемого состава (10 PV). Отбирали образцы выходящей жидкости из каждого PV для анализа на кальций.

17. Оставляли установку на ночь в закрытом состоянии.

18. Измеряли проницаемость для крепкого раствора соли.

19. Открывали керн, проверяли связывание частиц в концевой части. Делали фотоснимки обоих концов керна.

20. Осуществляли тест на вымывание проппанта.

Результаты

1) Натуральный польский песок

Для определения оптимальных условий проводили три эксперимента с проппантом из натурального польского песка, используя режим прокачки, приведенный ниже в таблице 3:

Таблица 3

Расход потока	Количество объемов пор за одно введение	Время бездействия установки	Количество циклов введения	Давление в керне	Избыточное давление
0,5 PV/мин	10	14-21 ч (в течение ночи)	2	15 бар	50 бар

Различие трех проведенных экспериментов заключалось в составе, состоящем из двух компонентов 1 и 2, который вводили в колонку с проппантом 320. Два указанных компонента охлаждали до 5°C и смешивали при введении в керн проппанта в установке по пропусканию потока через керн, чтобы избежать преждевременного осаждения карбоната кальция.

Экспериментальные значения для проппанта из натурального польского песка на основе данных 10 экспериментов приведены ниже в таблице 4:

Таблица 4

Параметр	Среднее значение	Среднеквадратичное отклонение
Объем пор (мл)	23,12	±1,56
Пористость (объемн.%)	33,02	±2,23
Плотность (г/мл)	2,304	±0,187

Эксперимент 1

Характеристики первого эксперимента описаны ниже в таблице

5

Таблица 5

Концентрация состава	Бентонит	Вводимый объем (PV)	Скорость введения (PV/мин)	Кол-во введений	Давление в керне (бар)	Дополнительное давление (бар)
половинная	есть	10	0,5	2	15	50

Профиль введения состава по настоящему изобретению для эксперимента 1 показан на Фиг.12. Во время введения 1, разность давлений постоянно повышалась до максимального значения 356 мБар в конце введения. Во время введения 2 наблюдалось аналогичное изменение разности давлений, которая повышалась до максимального значения 385 мБар в конце введения.

Результаты, полученные при измерении проницаемости для крепкого раствора соли, показаны ниже в таблице 6 и на фиг.13

Таблица 6: Экспериментальные значения проницаемости для крепкого раствора соли при 55°C

Растворитель	Проницаемость (mD)	Среднеквадратичное отклонение (mD)	Относительное значение (%)
Предв.обработка при 85°C	11 830	±2613	100
После 1-ого введения	950	±46	8,0
После 2-ого введения	547	±9	4,6

Из представленных данных можно видеть, что после первого цикла обработки произошло значительное снижение проницаемости примерно до 8%, тогда как вторая обработка уменьшила проницаемость до 4,6%.

Керн проппанта 320 (по прежнему находящийся в рукаве Viton® 308) снабжали ограничителем потока 310 и устройством для измерения вымывания проппанта. Зависимость количества вымытого проппанта (г) от расхода потока (мл/мин) показана на Фиг.14.

Эксперимент 2

Характеристики второго эксперимента описаны ниже в таблице

7

Таблица 7

Концентрация состава	Бентонит	Вводимый объем (PV)	Скорость введения (PV/мин)	Кол-во введений	Давление в керне (бар)	Дополнительное давление (бар)
половинная	Нет	10	0,5	2	15	50

Профиль введения состава по настоящему изобретению для эксперимента 2 показан на Фиг.15. Во время введения 1, разность давлений постоянно повышалась до максимального значения 133 мБар и затем уменьшалась до 111 мБар в конце введения. Во время введения 2 наблюдалось аналогичное изменение разности давлений, которая повышалась до максимального значения 228 мБар и затем уменьшалась до 194 мБар в конце введения. Во время введения 2 наблюдалось несколько зубцов на графике разности давлений, причем эта разность достигала 271 мБар.

Результаты, полученные при измерении проницаемости для крепкого раствора соли, показаны ниже в таблице 8 и на фиг.16

Таблица 8: Экспериментальные значения проницаемости для крепкого раствора соли при 55°C

Растворитель	Проницаемость (mD)	Среднеквадратичное отклонение (mD)	Относительное значение (%)
Предв.обработка при 85°C	11 830	±2613	100
После 1-ого введения	1558	±54	13,2
После 2-ого введения	769	±22	6,5

Из представленных данных можно видеть, что после первого цикла обработки произошло снижение проницаемости примерно до 13,2%, тогда как вторая обработка уменьшила проницаемость до 6,5%.

Керн проппанта 320 (по прежнему находящийся в рукаве Viton® 308) снабжали ограничителем потока 310 и устройством для измерения вымывания проппанта. Зависимость количества вымытого проппанта (г) от расхода потока (мл/мин) показана на Фиг.17.

Эксперимент 3

Характеристики третьего эксперимента описаны ниже в

таблице 9

Таблица 9

Концент- рация состава	Бентонит	Вводимый объем (PV)	Скорость введения (PV/мин)	Кол-во введений	Давление в керне (бар)	Дополни- тельное давление (бар)
Полная	Нет	10	0,5	2	15	50

Профиль введения состава по настоящему изобретению для эксперимента 3 показан на Фиг.18. Во время введения 1, разность давлений постоянно повышалась до максимального значения 185 мБар и затем уменьшалась до 118 мБар в конце введения. Во время введения 2 наблюдалось устойчивое повышение разности давлений до максимального значения 630 мБар в конце введения.

Результаты, полученные при измерении проницаемости для крепкого раствора соли, показаны ниже в таблице 10 и на фиг.19

Таблица 10: Экспериментальные значения проницаемости для крепкого раствора соли при 55°C

Растворитель	Проницаемость (mD)	Среднеквадратичное отклонение (mD)	Относительное значение (%)
Предв.обработка при 85°C	11 830	±2613	100
После 1-ого введения	1025	±30	8,7
После 2-ого введения	14,9	±0,6	0,1

Из представленных данных можно видеть, что после первого цикла обработки произошло снижение проницаемости примерно до 8,7%, тогда как вторая обработка уменьшила проницаемость до 0,1%.

Керн проппанта 320 (по прежнему находящийся в рукаве Viton® 308) снабжали ограничителем потока 310 и устройством для измерения вымывания проппанта. Зависимость количества вымытого проппанта (г) от расхода потока (мл/мин) показана на Фиг.20.

Обсуждение

Суммируя описанные выше эксперименты, в эксперименте 1 использовалась половинная концентрация двух компонентов с добавкой катионного бентонита. В эксперименте 2 также

использовалась половинная концентрация двух компонентов, но без катионного бентонита. Эксперимент 3 проводили без катионного бентонита, но с полной концентрацией двух компонентов.

Разность давлений во время введения композиции по настоящему изобретению и измерение проницаемости для раствора соли относятся к тому, насколько плотно карбонат кальция заполняет промежутки между частицами проппанта. Основным критерием успеха экспериментов являлся тест на вымывание проппанта, в котором было желательно достичь высокого расхода потока перед тем, как наступит разрушение связей между частицами проппанта. Предпочтительной является комбинация с относительно высокой проницаемостью и способностью сопротивляться разрушению связей между частицами проппанта при высоком расходе потока.

На Фиг.21 приведен график, показывающий максимальную разность давлений, достигнутую во время введения 1 и введения 2 экспериментов 1, 2 и 3. Судя по максимальной разности давлений на стадии 1-го введения, можно предположить, что бентонит действует в качестве пробки. Разность давлений в эксперименте 1 превышает разности давлений в экспериментах 2 и 3. Причина такого результата может быть связана также с более эффективным формированием центров кристаллизации карбоната кальция, которое должно иметь место в эксперименте 1 в присутствии бентонита. Для второй стадии введения в эксперименте 1 имеет место только незначительное повышение разности давлений. Это можно объяснить эффективным образованием центров кристаллизации на первой стадии введения, что делает вторую стадию менее эффективной. В эксперименте 3 имело место большее увеличение разности давлений на стадии введения 2, и это позволяет предположить, что на второй стадии продолжается эффективное связывание зерна проппанта при более высоких концентрациях.

Фиг.22 представляет собой график, демонстрирующий проницаемость для крепкого раствора соли перед обработкой и после пребывания установки в закрытом состоянии во время введений 1 и 2 экспериментов 1, 2 и 3. Проницаемость для раствора соли после двух стадий введения композиции по

настоящему изобретению хорошо коррелирует с максимальной разностью давлений во время введения. Очевидно, что имеется более высокая степень закупорки в ходе всего эксперимента 3, тогда как в эксперименте 2 наблюдается наименьшая степень закупорки, судя по данным измерения разности давлений и проницаемости для крепкого раствора соли.

Фиг.23 представляет собой график, демонстрирующий вымывание проппанта в экспериментах 1, 2 и 3. Тест на вымывание проппанта позволяет получить непосредственные данные о качестве связывания частиц проппанта. Неожиданно оказалось, что в эксперименте 1 (когда композиция включала катионный бентонит в качестве активатора агрегации) разрушение зерна наблюдалось при расходе потока 1200 мл/мин, что соответствовало скорости в ограничителе потока 1574,8 мл/мин/см². В эксперименте 2, где также использовалась половинная концентрация состава, но без добавки катионного бентонита, перед разрушением зерна достигался поток 2200 мл/мин (скорость ограничения потока 2887,1 мл/мин/см²). Это показывает, что количество осадка карбоната кальция в зерне проппанта нельзя прямо связать с качеством связывания проппанта, выраженным через расход потока, который вызывает вымывание связанного проппанта из зерна. Композиция в эксперименте 3, которая также не содержала катионного бентонита, продемонстрировала самую высокую стабильность при расходе потока 2400 мл/мин (скорость ограничения потока 3149,6 мл/мин/см²).

Совокупность полученных результатов подтверждает целесообразность отсутствия катионного бентонита для улучшения связывания при осаждении карбоната кальция. Хотя считается, что катионный бентонит способен катализировать осаждение карбоната кальция, играя роль центров кристаллизации, он может приводить к тому, что карбонат кальция не полностью охватывает частицы проппанта, из-за чего их скрепление может оказаться менее эффективным. В экспериментах 2 и 3 наблюдалось меньшее образование осадка карбоната кальция в зерне проппанта относительно концентрации композиции, но это привело к более сильному связыванию в зернах проппанта в экспериментах по

вымыванию проппанта. Причина этого может заключаться в том, что частицы проппанта играют роль центров кристаллизации, что приводит к лучшему охвату и связыванию частиц проппанта.

2) Carbolite™ размера 20/40 меш

Экспериментальные значения для Carbolite™ 20/40, полученные на основании 10 экспериментов, показаны ниже в таблице 11

Параметр	Значение
Объем пор (мл)	26,8
Пористость (объемн.%)	38,3
Плотность (г/мл)	2,54

Эксперимент 4

Эксперимент 4 проводили с использованием методики, аналогичной описанной выше в параграфах «установка» и «методика», но с использованием в качестве проппанта Carbolite™ 20/40, а не натурального польского песка. Характеристики четвертого эксперимента описаны ниже в таблице 12

Таблица 12

Концент-рация состава	Бентонит	Вводимый объем (PV)	Скорость введения (PV/мин)	Кол-во введений	Давление в керне (бар)	Дополни-тельное давление (бар)
Половинна я	Нет	10	0,5	2	15	50

Профиль введения для эксперимента 4 показан на фиг.24. Во время введения 1 разность давлений устойчиво повышалась до максимального значения 7 мБар. Во время введения 2 наблюдалось устойчивое повышение разности давлений с выбросами давления до максимального значения 42 мБар на пиках давления и значением 34 мБар в конце введения.

Результаты измерения проницаемости для крепкого раствора соли показаны ниже в таблице 13 и на Фиг.25

Таблица 13: Экспериментальные значения проницаемости для крепкого раствора соли при 55°C

Растворитель	Проницаемость (mD)	Среднеквадратичное отклонение (mD)	Относительное значение (%)
Предв. обработка при 85°C	13 236	±261	100
После 1-ого введения	7448	±272	56
После 2-ого введения	1923	±87	15

Из представленных результатов можно видеть, что наблюдалось постепенное уменьшение проницаемости после первого и второго циклов обработки примерно до 56% и 15% соответственно.

Керн проппанта 320 (по-прежнему находящийся в рукаве Viton® 308) снабжали ограничителем потока 310 и устройством для измерения вымывания проппанта. Зависимость количества вымытого проппанта (г) от расхода потока (мл/мин) показана на Фиг.26.

3) Carbolite™ с полимерным покрытием размера 20/40 меш

Экспериментальные значения для Carbolite™ 20/40 с полимерным покрытием, полученные на основании 10 экспериментов, показаны ниже в таблице 14

Параметр	Значение
Объем пор (мл)	29,1
Пористость (объемн.%)	41,6
Плотность (г/мл)	2,36

Эксперимент 5

Эксперимент 5 проводили с использованием методики, аналогичной описанной выше в эксперименте 4, но с использованием в качестве проппанта Carbolite™ 20/40 с полимерным покрытием. Характеристики пятого эксперимента описаны ниже в таблице 15

Таблица 15

Концентрация состава	Бентонит	Вводимый объем (PV)	Скорость введения (PV/мин)	Кол-во введений	Давление в керне (бар)	Дополнительное давление (бар)
Половинная	Нет	10	0,5	2	15	50

Профиль введения для эксперимента 5 показан на фиг.27. Во время введения 1 разность давлений устойчиво повышалась до максимального значения 16 мБар. Во время введения 2 наблюдалось устойчивое повышение разности давлений до максимального значения 37 мБар в конце введения.

Результаты измерения проницаемости для крепкого раствора соли показаны ниже в таблице 16 и на Фиг.28

Таблица 16: Экспериментальные значения проницаемости для крепкого раствора соли при 55°C

Растворитель	Проницаемость (mD)	Среднеквадратичное отклонение (mD)	Относительное значение (%)
Предв.обработка при 85°C	24 921	±619	100
После 1-ого введения	6750	±65	27
После 2-ого введения	2377	±37	10

Из представленных результатов можно видеть, что наблюдалось уменьшение проницаемости после первого цикла введения примерно до 27% и затем после второго цикла введения примерно до 10%.

Керн проппанта 320 (по-прежнему находящийся в рукаве Viton® 308) снабжали ограничителем потока 310 и устройством для измерения вымывания проппанта. На Фиг.29 показано зависимость вымывания проппанта (г) от расхода потока (мл/мин), причем указана как масса проппанта, так и процентная доля общего количества проппанта, а также приращение давления по мере связывания частиц проппанта в керне.

Обсуждение

Основываясь на результатах экспериментов 4 и 5, можно видеть, что связывание частиц искусственных керамических проппантов Carbolite™ 20/40 и Carbolite™ 20/40 с полимерным покрытием позволяло получить в целом более высокую проницаемость после двух введений по сравнению с проппантом из натурального польского песка. Эта тенденция наблюдалась также при измерении разности давлений во время введения, которая была

ниже для искусственных проппантов.

Не ограничиваясь каким-либо конкретным объяснением, считается, что проппант из натурального польского песка содержит зерна различных размеров и форм, что обеспечивает возможность лучшего связывания осажденным CaCO_3 . По сравнению с природным проппантом, частицы керамических проппантов имеют более однородную форму и размеры. Carbolite 20/40 состоит из сферических частиц с относительно гладкой поверхностью, и считается, что осаждающемуся CaCO_3 сложнее прикрепиться к этим гранулам и/или связать их. Однако связанные проппанты оказались способны выдерживать расход потока до 500 мл/мин без разрушения (15% разрушение проппанта при расходе потока 500 мл/мин).

Carbolite 20/40 с полимерным покрытием содержит зерна примерно такого же типа, как и обычный Carbolite 20/40, но считается, что полимер может заставить зерна сцепляться друг с другом, а также обеспечивать шероховатую поверхность, которая позволяет зернам связываться осаждающимся CaCO_3 . Это наблюдалось в тесте на вымывание проппанта, где керн связанного проппанта на разрушался при максимальном расходе потока 2800 мл/мин. Также было установлено, что нанесение полимерного покрытия на частицы проппанта не уменьшало эффективность связывания проппанта.

В описанные варианты осуществления могут вноситься различные модификации, без выходы за пределы объема изобретения.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ связывания проппанта в пласте, где указанный способ включает введение в пласт композиции, включающей фермент и субстрат.

2. Способ по п.1, включающий взаимодействие в пласте фермента с субстратом, приводящее к осаждению материала, который связывает проппант.

3. Способ по любому из предшествующих пунктов, включающий связывание проппанта *in situ*.

4. Способ по любому из предшествующих пунктов, включающий связывание проппанта в одном или нескольких разрывах пласта.

5. Способ по любому из предшествующих пунктов, включающий формирование гидроразрывов в пласте.

6. Способ по любому из предшествующих пунктов, включающий введение проппанта в пласт.

7. Способ по любому из предшествующих пунктов, включающий введение в пласт композиции после формирования в этом пласте гидроразрывов и/или после введения в пласт проппанта.

8. Способ по любому из предшествующих пунктов, включающий связывание частиц проппанта, расположенных в непосредственной близости к стволу скважины.

9. Способ по любому из предшествующих пунктов, включающий связывание частиц проппанта практически по всему объему по крайней мере одного разрыва.

10. Способ по любому из предшествующих пунктов, где проппант включает частицы проппанта.

11. Способ по п.10, где частицы проппанта включают зерна, гранулы, шарики и/или сферы.

12. Способ по любому из предшествующих пунктов, где проппант состоит из или изготовлен из песка, керамики, стекла, металла(ов) или сплава(ов) металлов.

13. Способ по любому из предшествующих пунктов, где фермент включает уреазу и/или ее источник.

14. Способ по любому из предшествующих пунктов, где фермент включает муку бобов канавалии мечевидной и/или муку соевых бобов.

15. Способ по любому из предшествующих пунктов, где композиция включает фермент в количестве или концентрации 10-30 г/л.

16. Способ по любому из предшествующих пунктов, где субстрат включает мочевины.

17. Способ по любому из предшествующих пунктов, где композиция включает субстрат в количестве или концентрации в диапазоне 50-250 г/л.

18. Способ по любому из предшествующих пунктов, включающий смешивание фермента с субстратом во время введения или непосредственно перед введением.

19. Способ по любому из предшествующих пунктов, где композиция дополнительно включает по крайней мере одно соединение, образующее осадок.

20. Способ по п.19, где упомянутое по крайней мере одно соединение, образующее осадок, включает одну или несколько солей металлов или один или несколько металлов, выбранных из списка, состоящего из алюминия, бария, кадмия, кальция, хрома, кобальта, меди, железа, свинца, магния, марганца, ртути, никеля, стронция, серебра, олова и/или цинка.

21. Способ по п.19, где упомянутое по крайней мере одно соединение, образующее осадок, включает хлорид кальция.

22. Способ по п.19, где композиция включает соединение, образующее осадок, в количестве или концентрации в диапазоне 100-300 г/л.

23. Способ по любому из предшествующих пунктов, включающий взаимодействие компонентов композиции с образованием твердого осадка на поверхности частиц проппанта.

24. Способ по любому из предшествующих пунктов, где композиция дополнительно включает как минимум один активатор агрегации.

25. Способ по п.24, где упомянутый как минимум один активатор агрегации включает бентонит и/или катионный бентонит.

26. Способ по п.24, где композиция включает активатор агрегации в количестве или концентрации в диапазоне 10-50 г/л.

27. Способ по любому из предшествующих пунктов, где

композиция дополнительно включает как минимум один упрочняющий материал.

28. Способ по п.27, где упомянутый как минимум один упрочняющий материал включает стекловолокно.

29. Способ по п.27, где композиция включает упомянутый как минимум один упрочняющий материал в количестве или концентрации 1-10 г/л.

30. Способ по любому из предшествующих пунктов, включающий введение композиции при температуре в диапазоне от примерно 20°C до 80°C в условиях, имеющихся в пласте.

31. Способ по любому из предшествующих пунктов, включающий доведение pH композиции до значения примерно от 7 до 9.

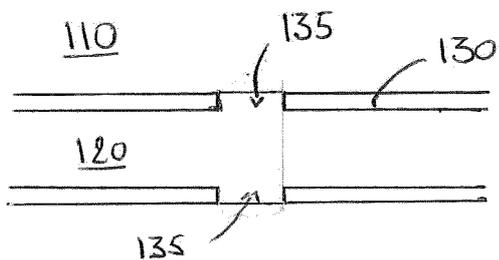
32. Способ формирования гидроразрыва в пласте, включающий:
введение проппанта в пласт; и
введение в пласт композиции, включающей фермент и субстрат, для связывания проппанта *in situ*.

33. Композиция для связывания проппанта, где упомянутая композиция включает фермент и субстрат.

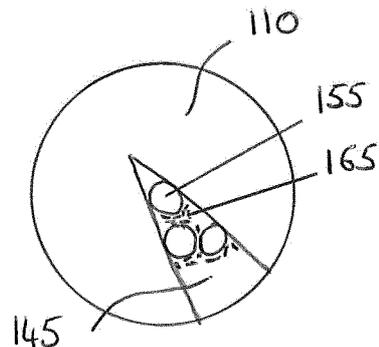
34. Применение композиции для связывания проппанта, где указанная композиция включает фермент и субстрат.

35. Применение по п.34, включающее связывание проппанта в пласте *in situ*.

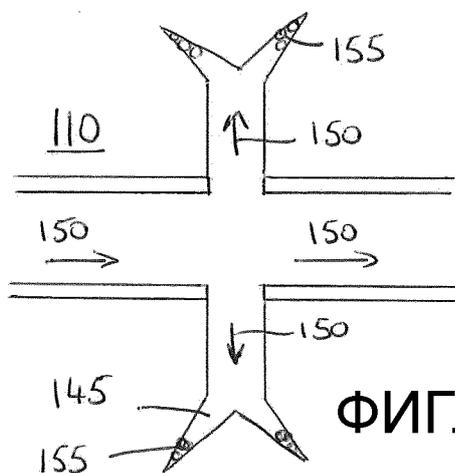
По доверенности



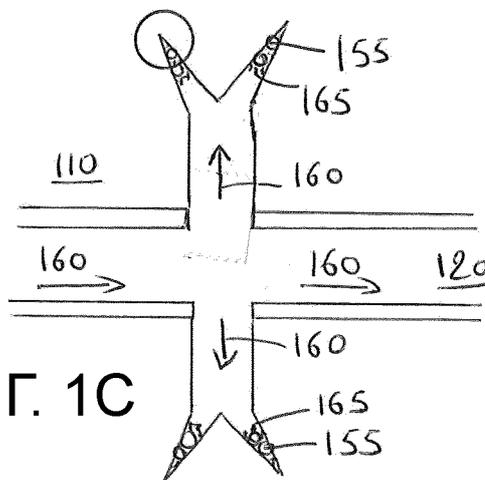
ФИГ. 1А



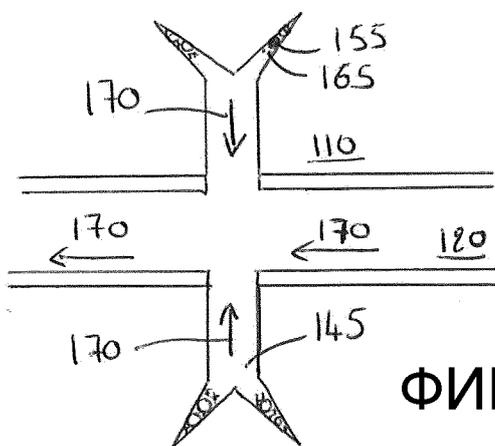
ФИГ. 1D



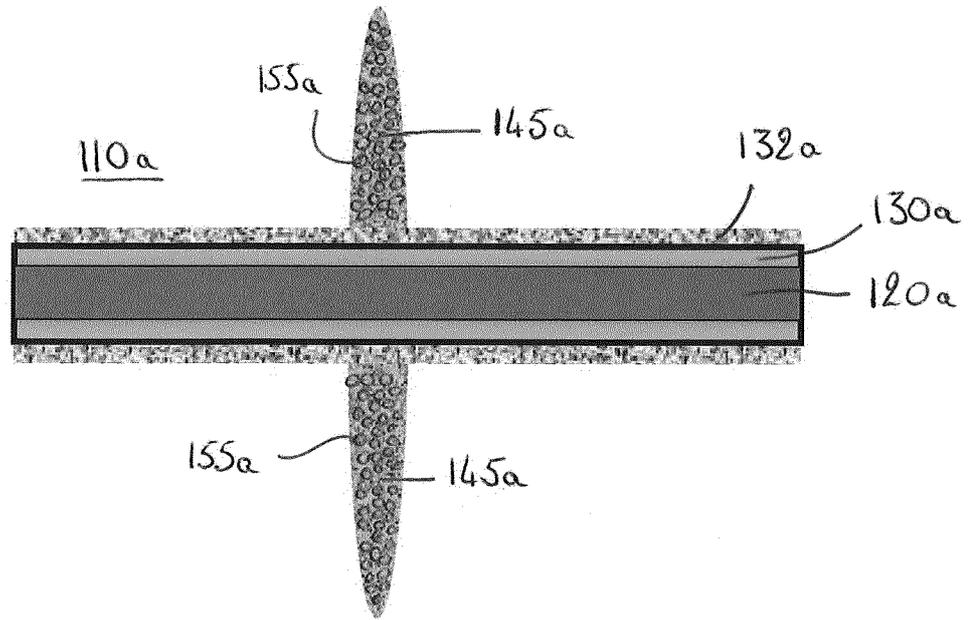
ФИГ. 1В



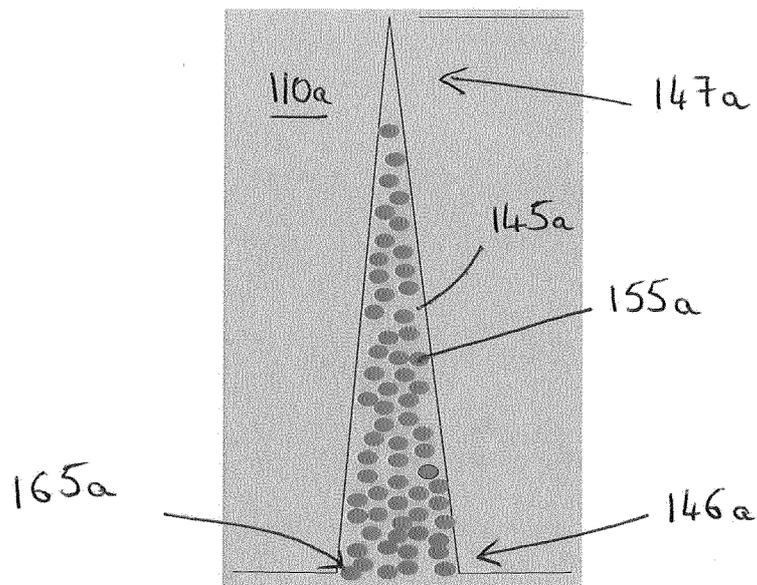
ФИГ. 1С



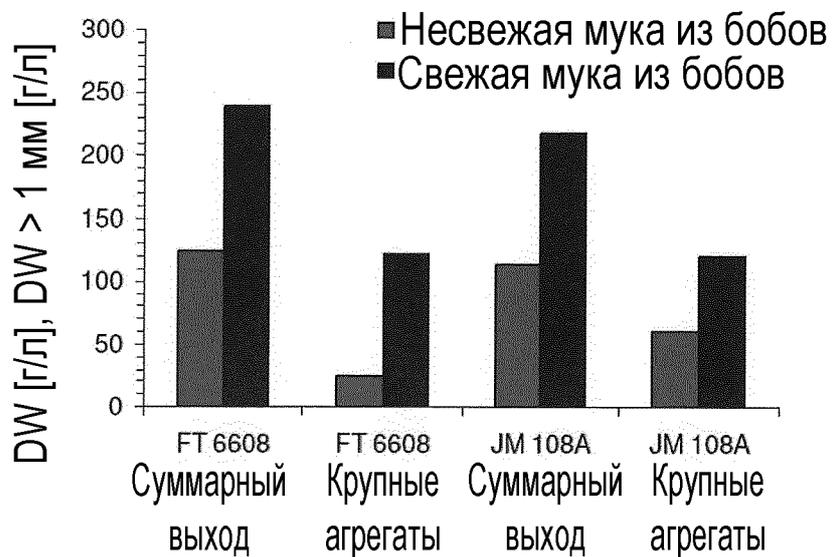
ФИГ. 1Е



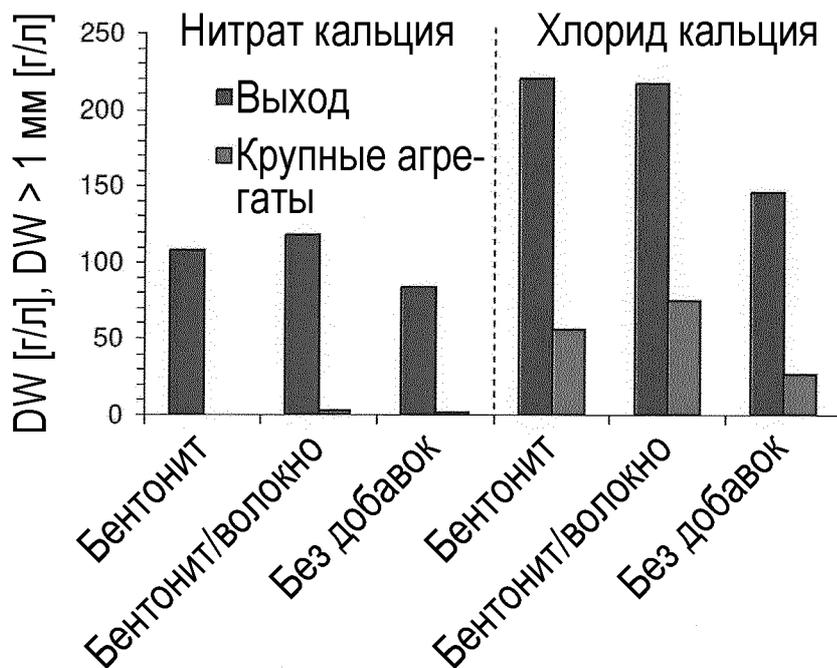
ФИГ. 2А



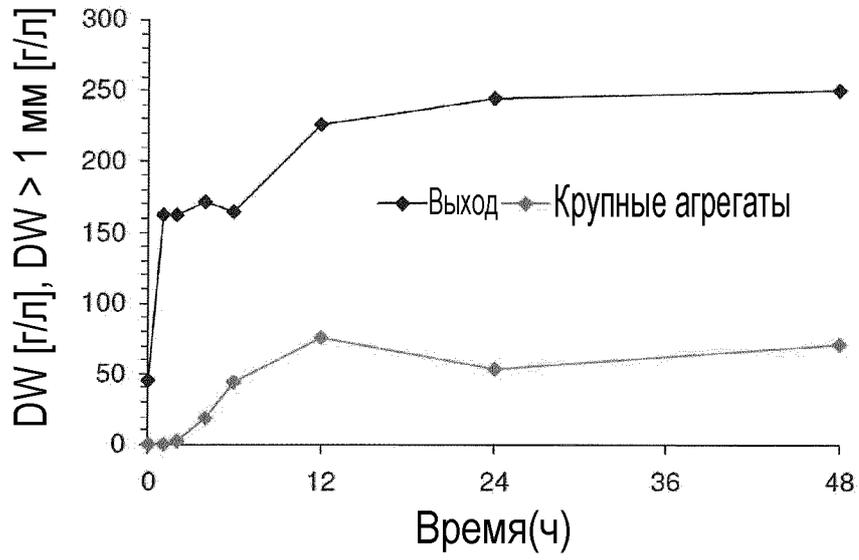
ФИГ. 2В



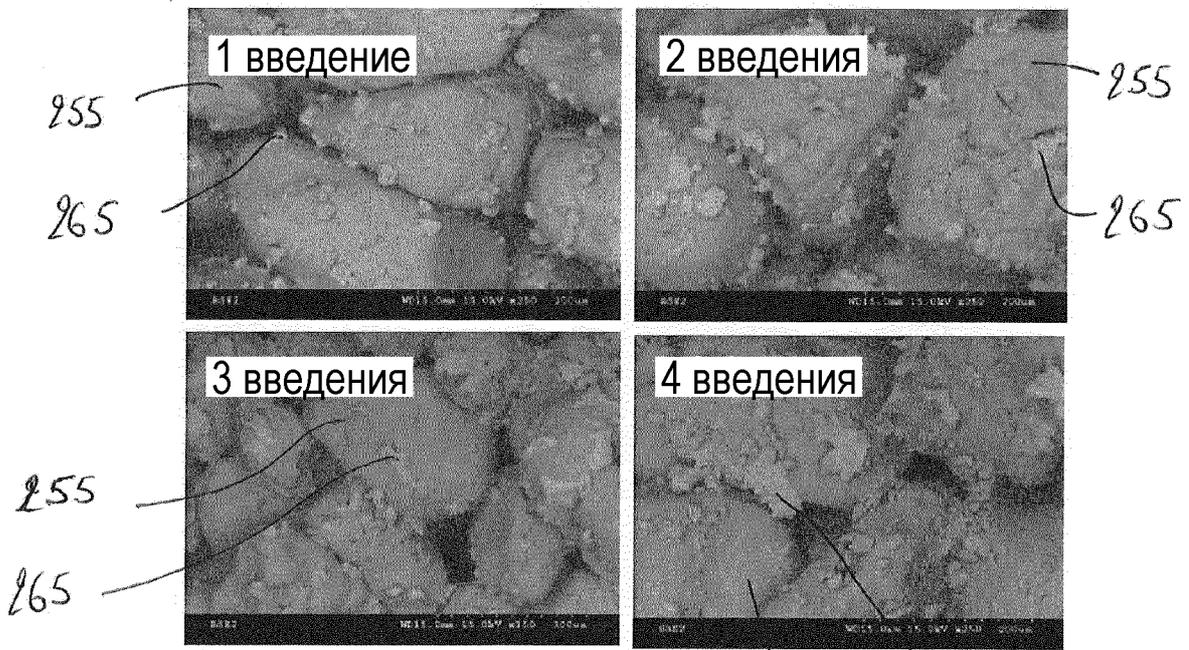
ФИГ. 3



ФИГ. 4

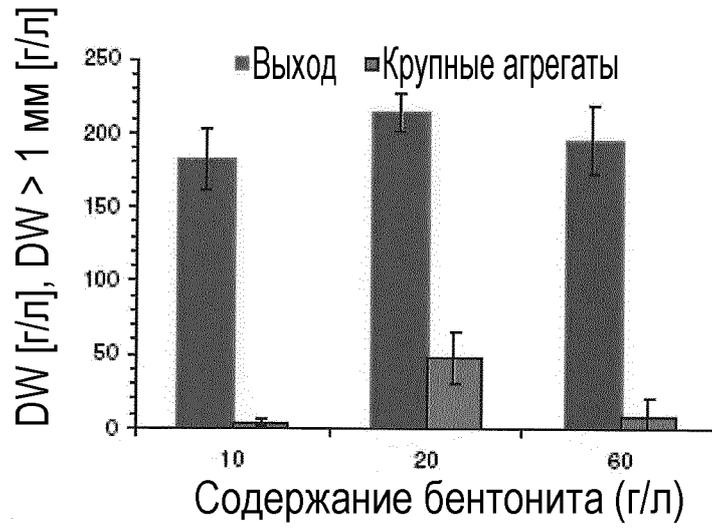


ФИГ. 5

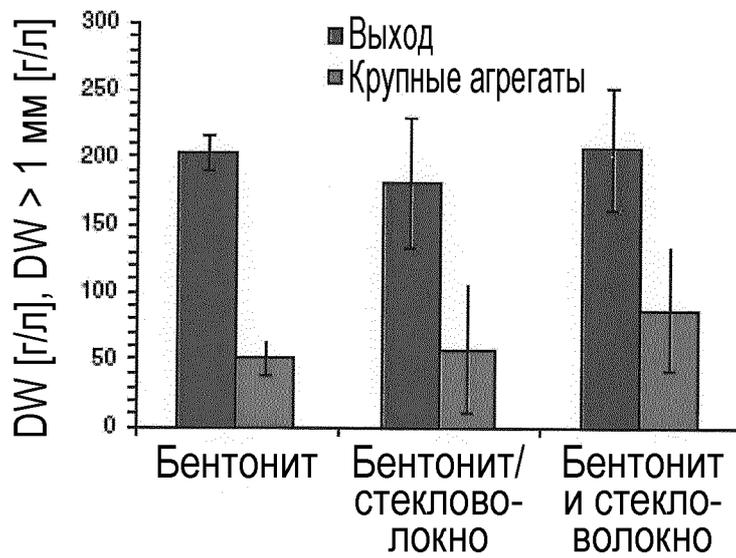


ФИГ. 6

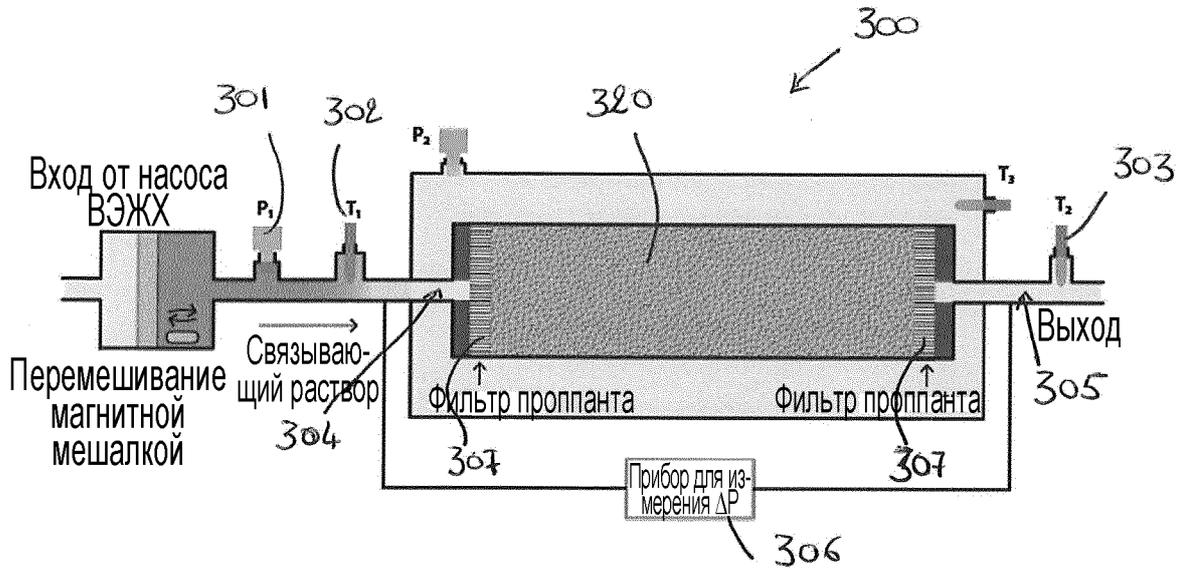
255 265



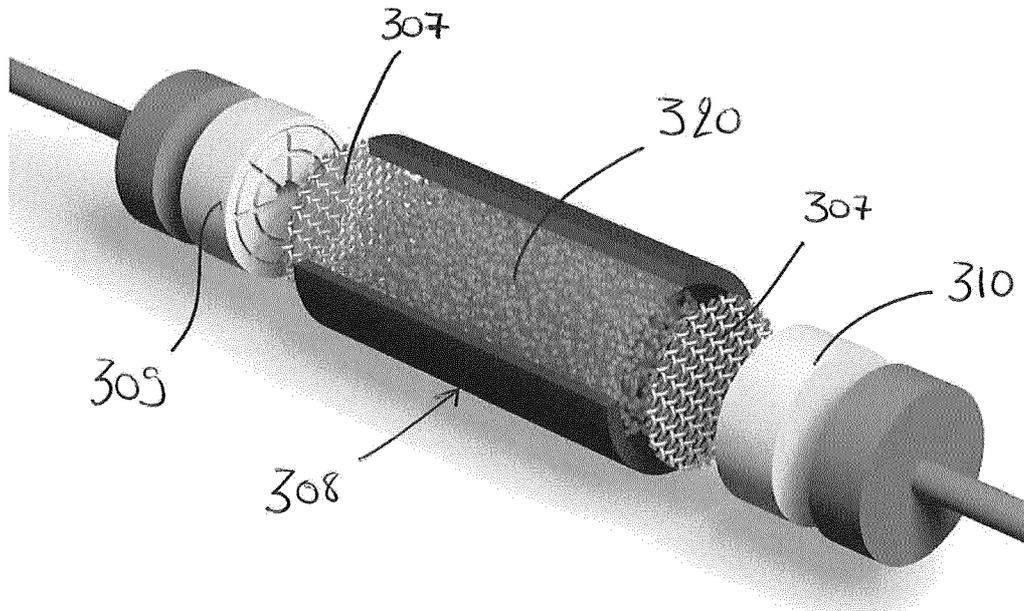
ФИГ. 7



ФИГ. 8



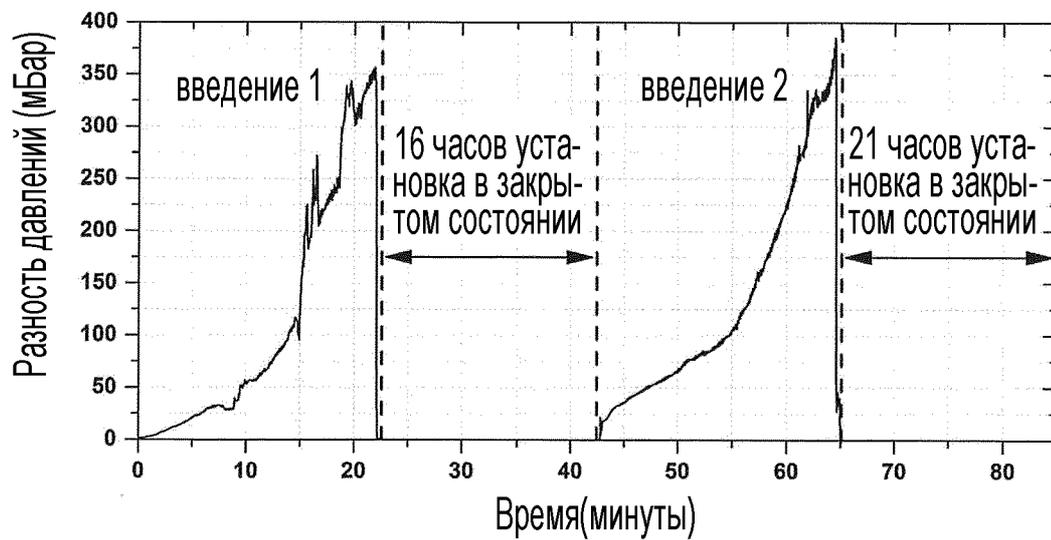
ФИГ. 9



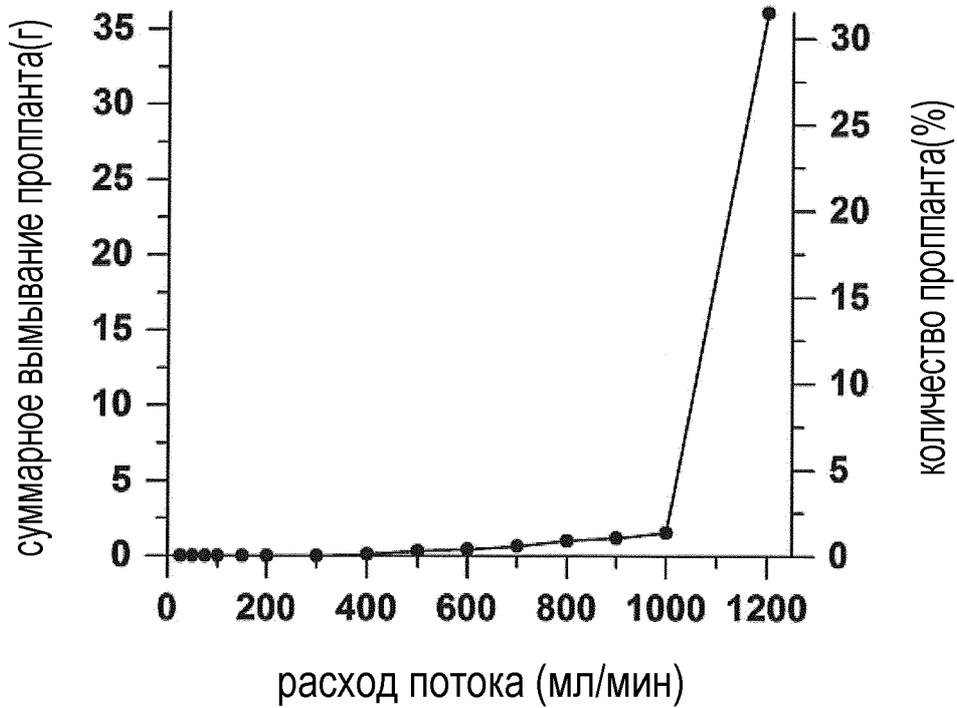
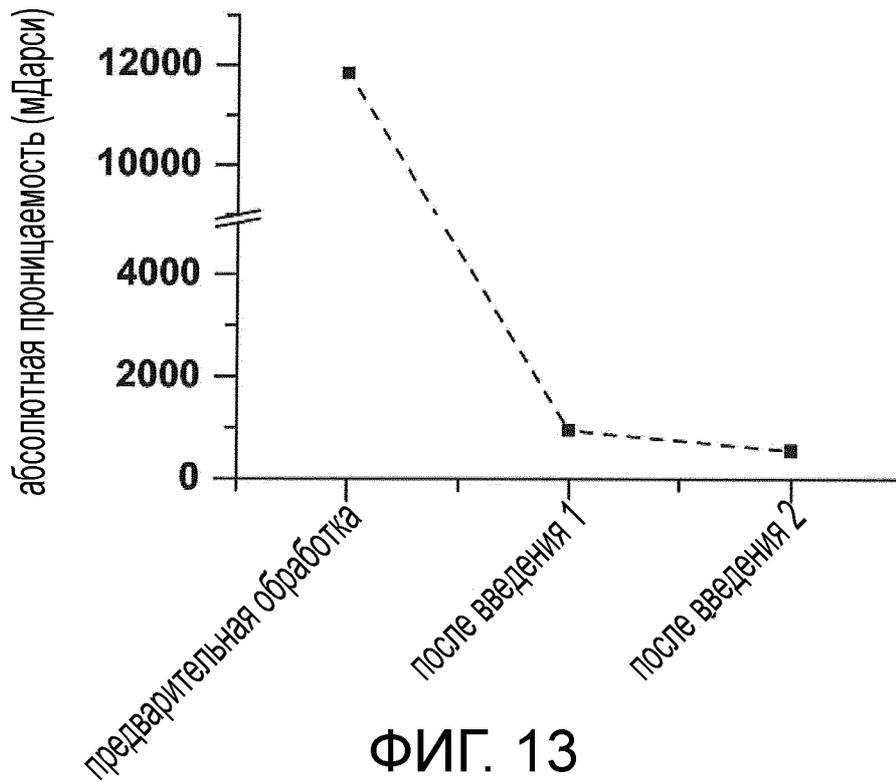
ФИГ. 10

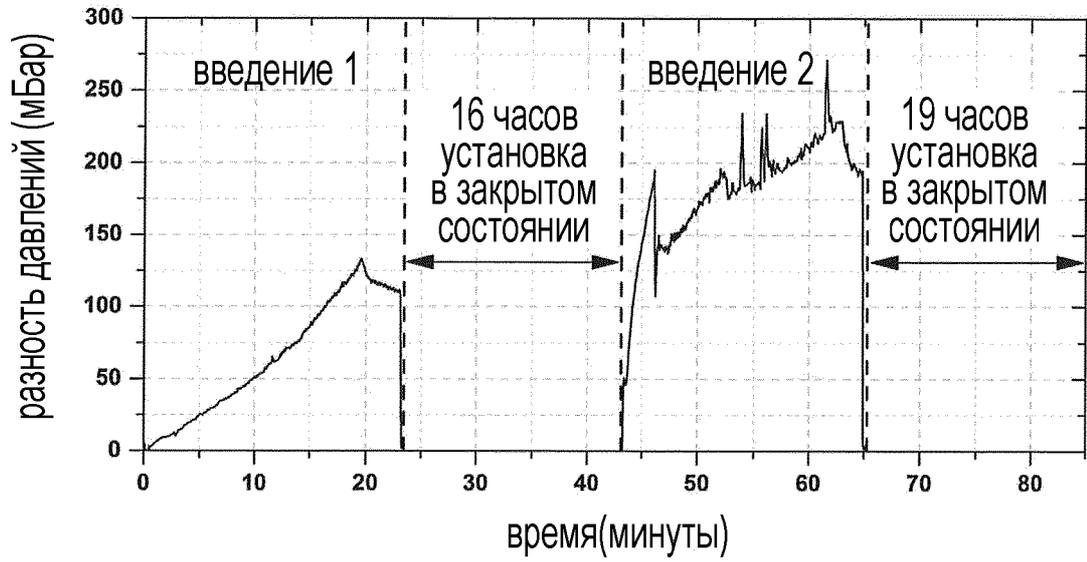


ФИГ. 11

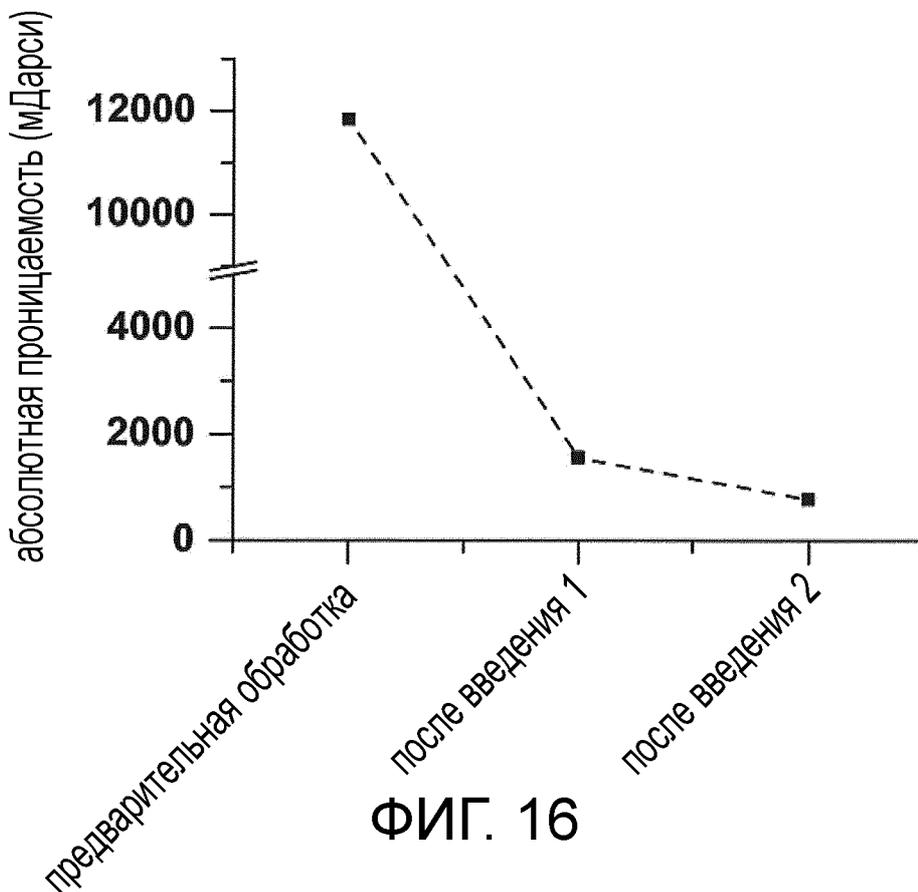


ФИГ. 12



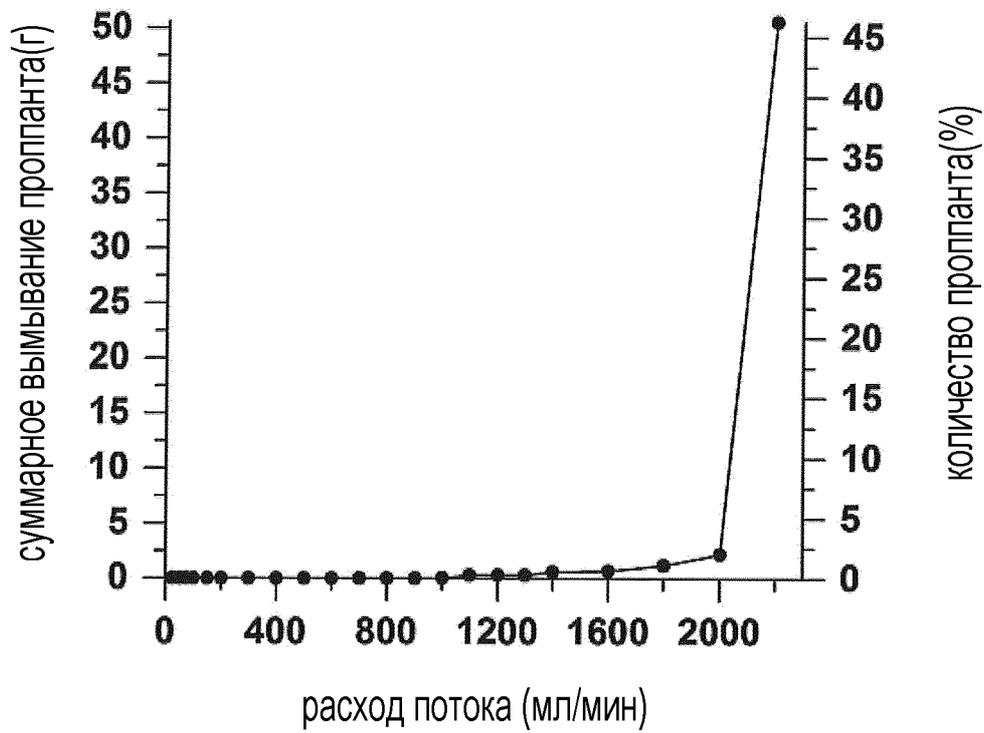


ФИГ. 15

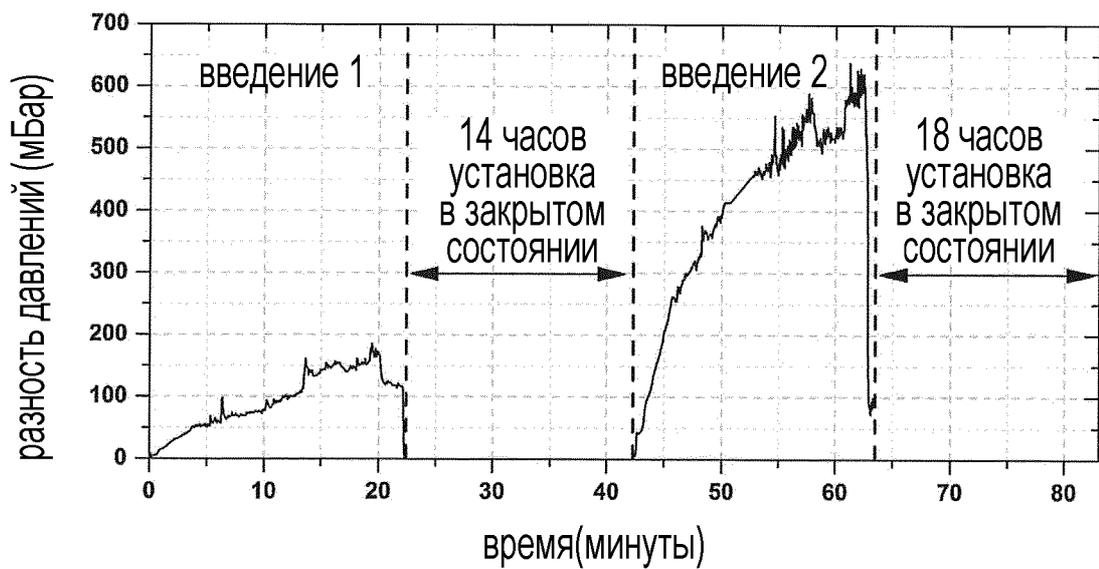


ФИГ. 16

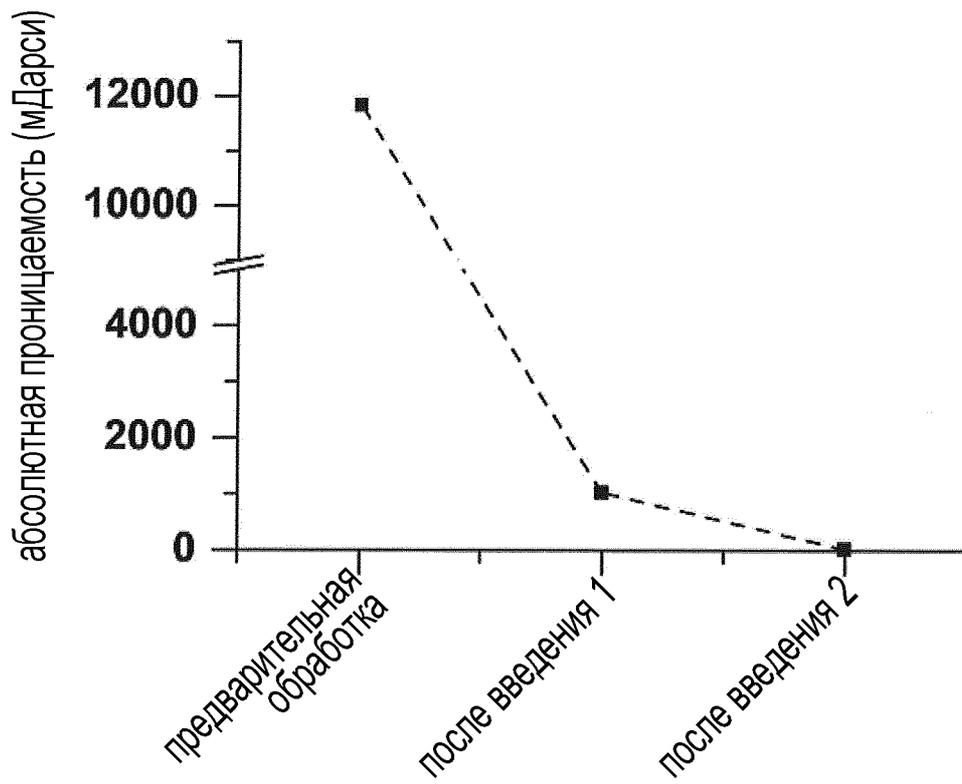
10/16



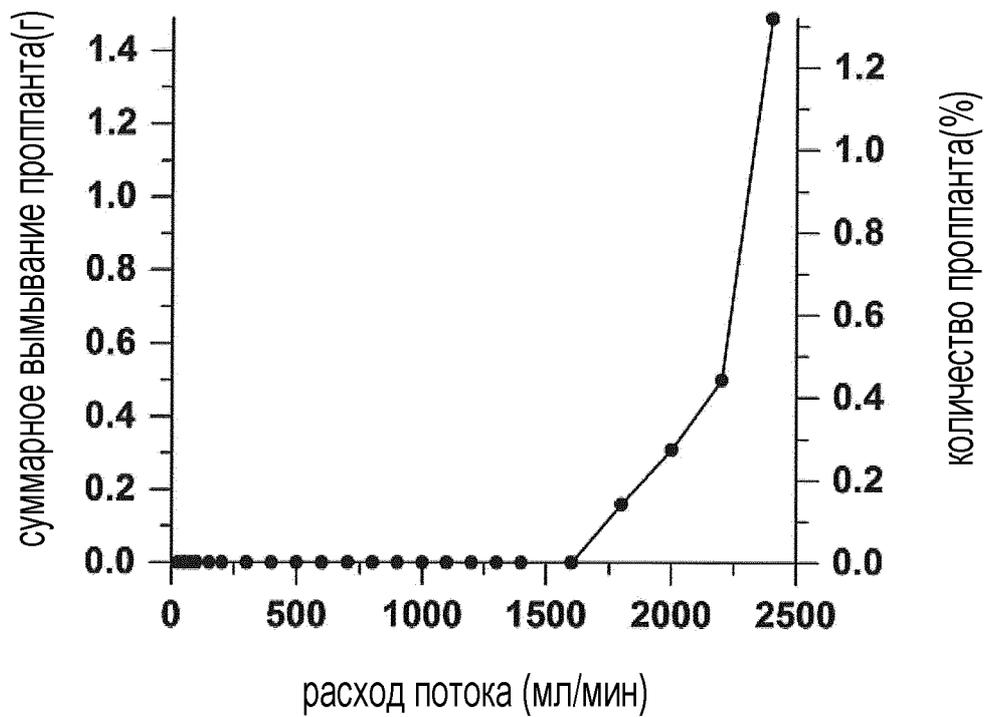
ФИГ. 17



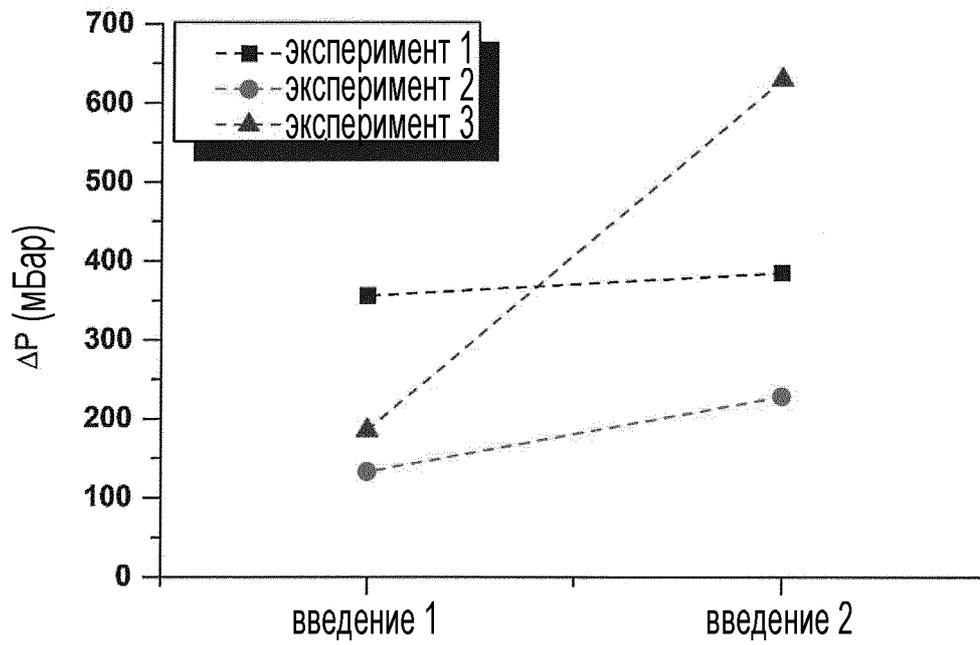
ФИГ. 18



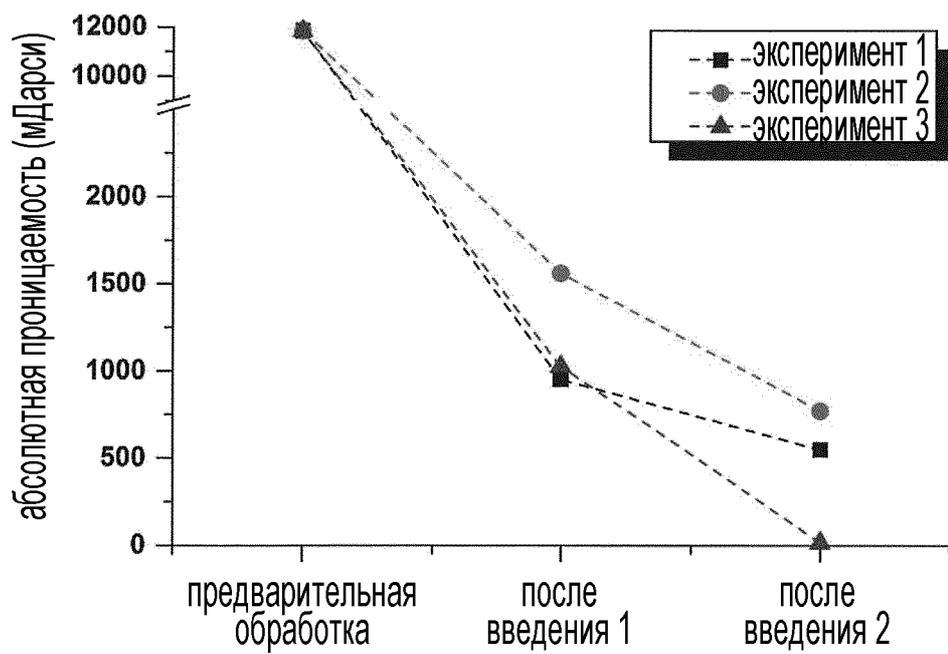
ФИГ. 19



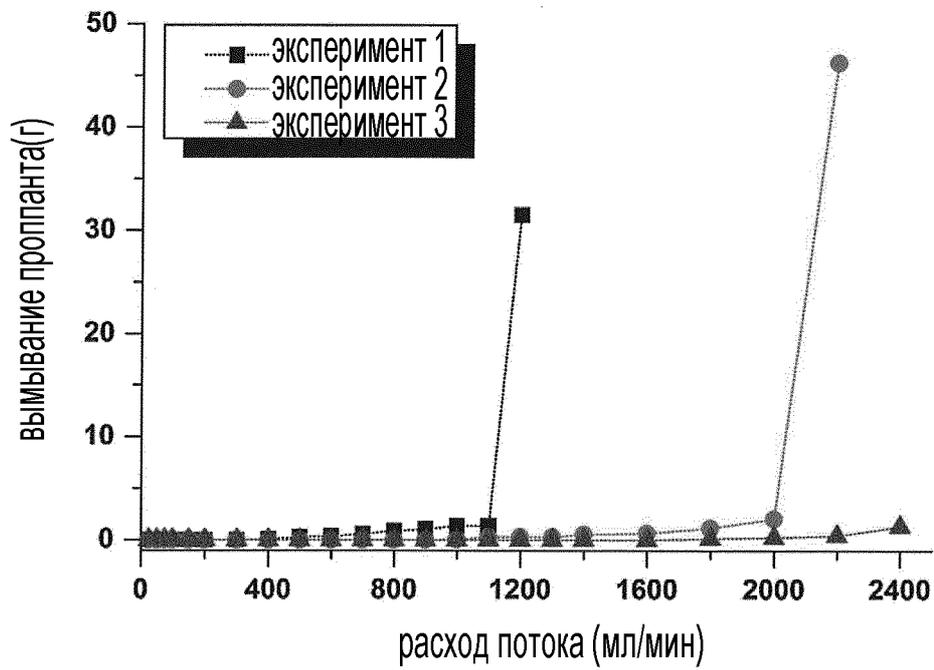
ФИГ. 20



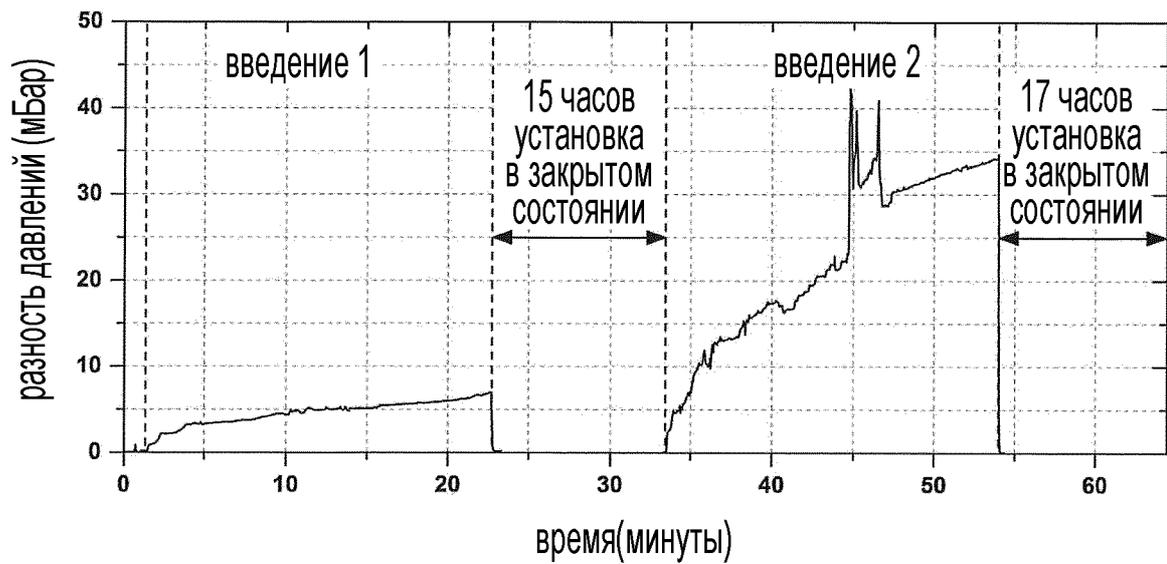
ФИГ. 21



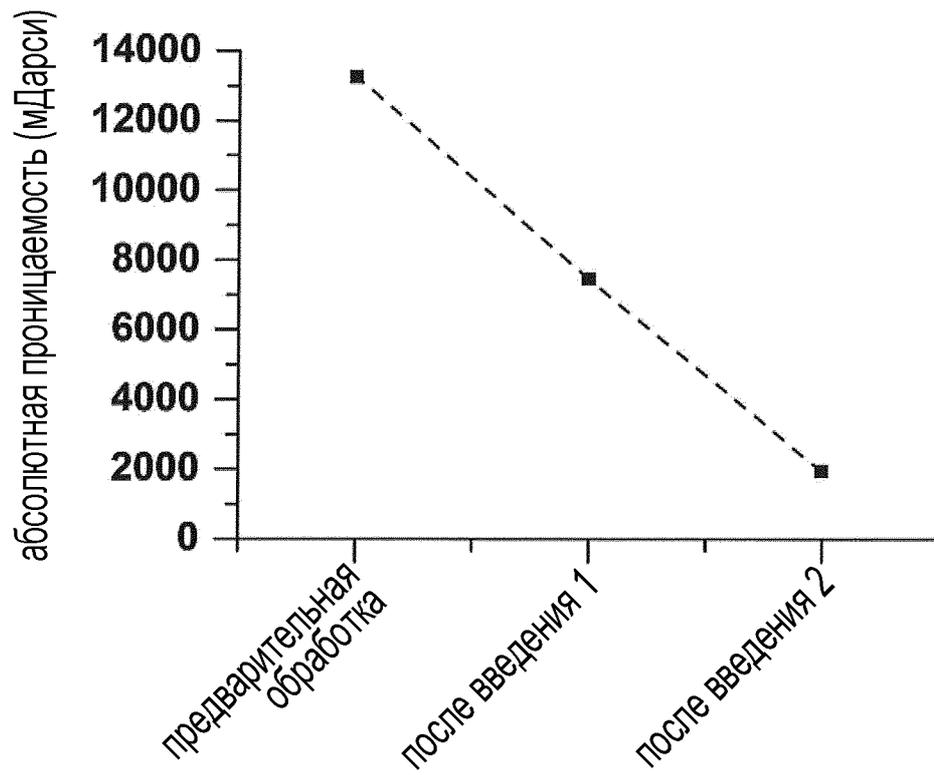
ФИГ. 22



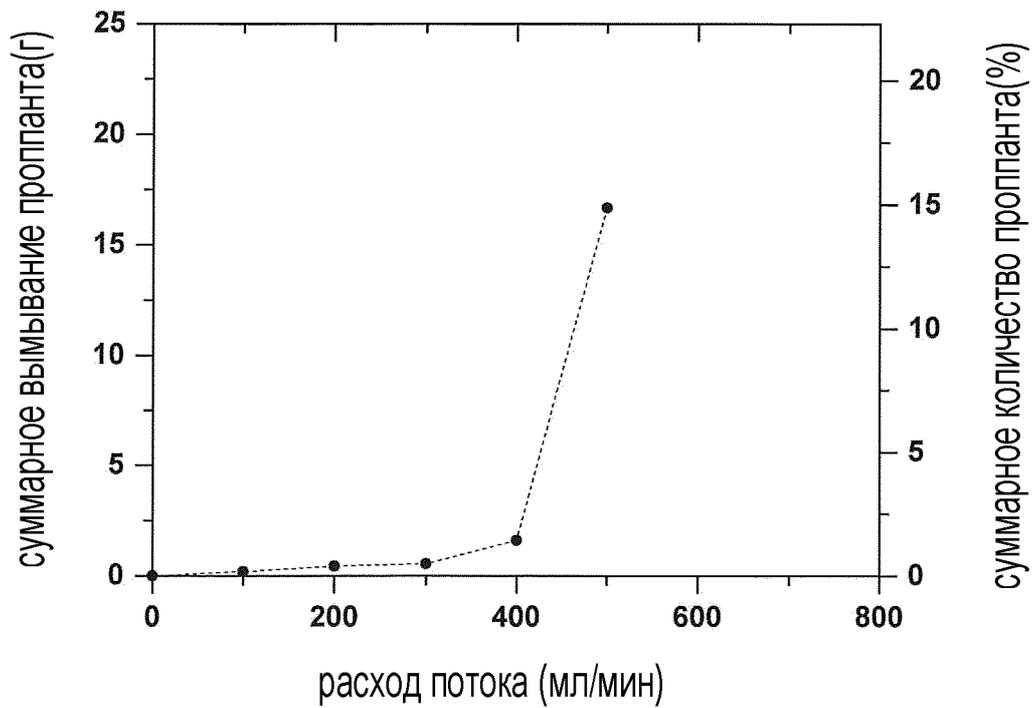
ФИГ. 23



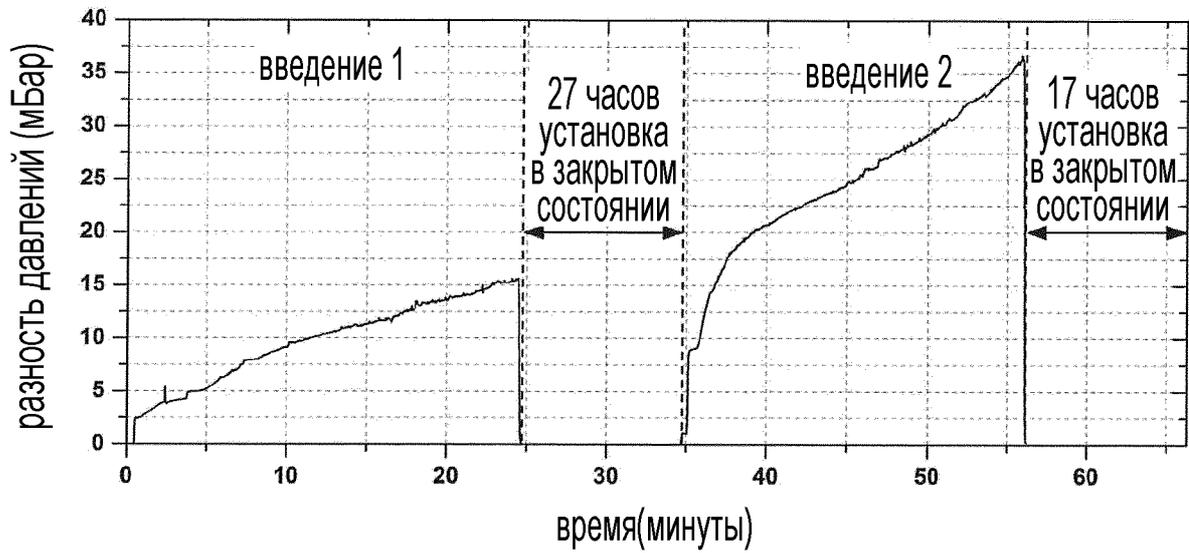
ФИГ. 24



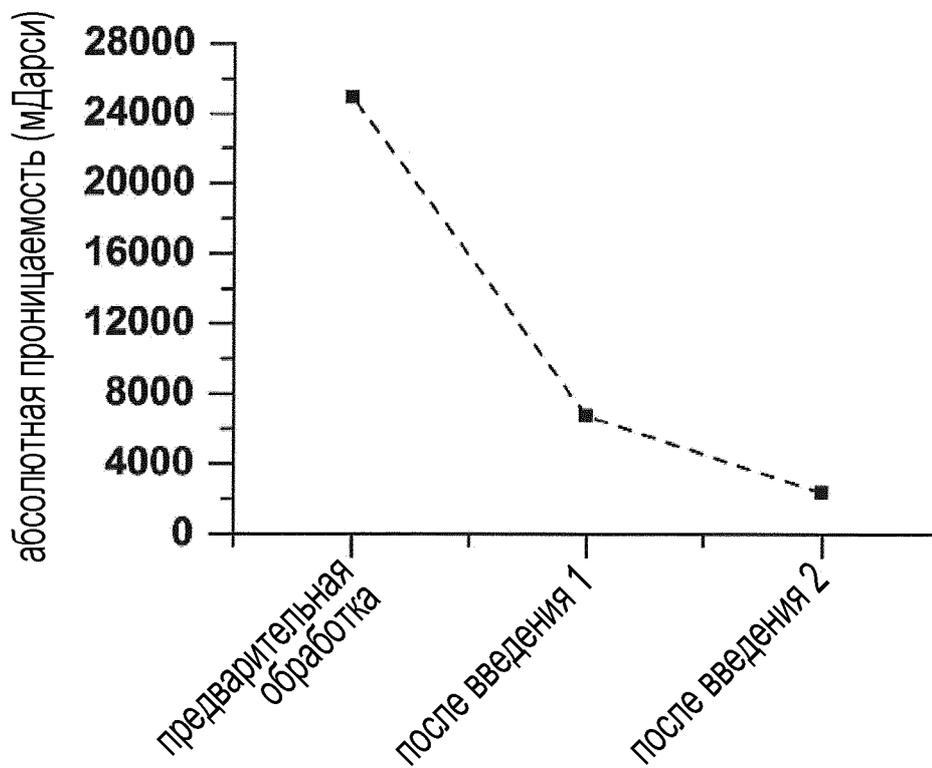
ФИГ. 25



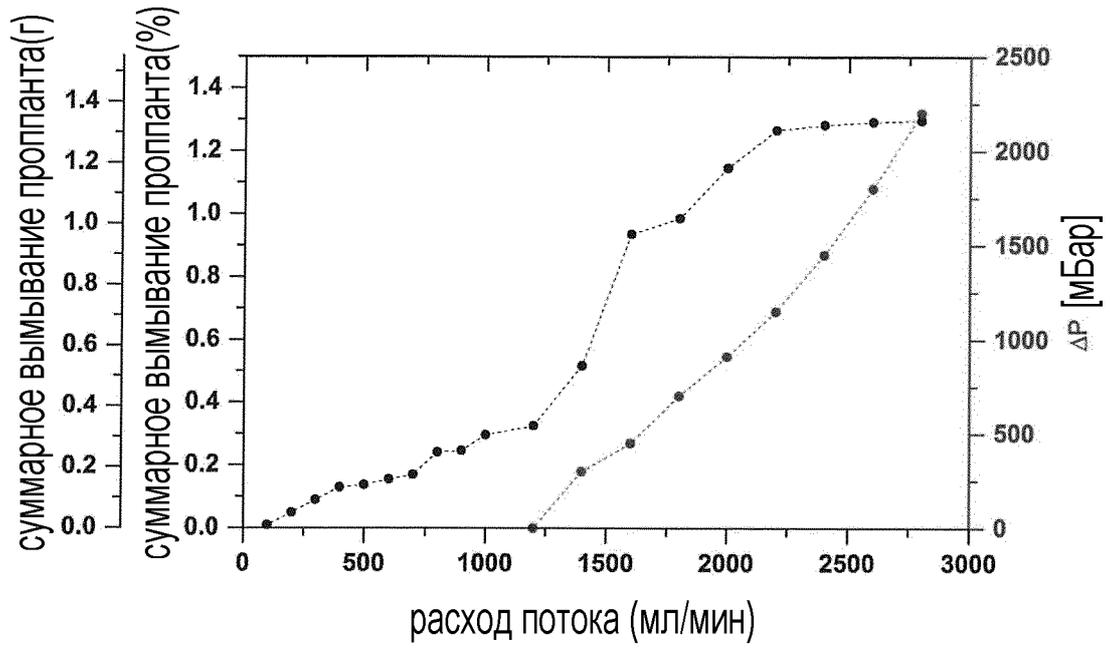
ФИГ. 26



ФИГ. 27



ФИГ. 28



ФИГ. 29