

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(11) 041391

(13) B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2022.10.19

(21) Номер заявки
201890638

(22) Дата подачи заявки
2016.08.31

(51) Int. Cl. *E21B 43/26* (2006.01)
C09K 8/60 (2006.01)
C09K 8/70 (2006.01)

(54) ОТКЛОНЯЮЩИЕ КИСЛОТЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ВОДОРАСТВОРИМОЕ
ЗАМЕДЛЯЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ СРЕДСТВО, А ТАКЖЕ СПОСОБЫ ИЗГОТОВЛЕНИЯ И
ПРИМЕНЕНИЯ

(31) 62/214,047

(32) 2015.09.03

(33) US

(43) 2018.10.31

(86) PCT/US2016/049553

(87) WO 2017/040562 2017.03.09

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ШЛЮМБЕРГЕР ТЕКНОЛОДЖИ Б.В.
(NL)

(72) Изобретатель:
Яковлев Андрей, Тань Сюэхао,
Дейффлер Кристофер, Панга Мохан
Канака Раджу (US)

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

(56) US-A1-20100331223
WO-A1-2004005672
US-A1-20100022418

(57) В данном изобретении описана водная композиция(-ии), содержащая воду; вязкоупругое поверхностно-активное вещество; кислоту и водорастворимое замедляющее действие кислот средство. Дополнительно описаны способы получения и применения таких композиций.

041391 B1

041391 B1

041391

B1

Информация о родственной заявке

Данная заявка испрашивает приоритет на основании предварительной заявки на патент США № 62/214,047, поданной 3 марта 2015 года, которая включена в данный документ во всей своей полноте.

Область техники

Настоящее изобретение относится к отклоняющим кислотам, содержащим водорастворимые замедляющие действие кислот средства, а также к способам изготовления и применения.

Уровень техники

В данном разделе представлена информация об уровне техники для лучшего понимания различных аспектов настоящего изобретения. Следует понимать, что утверждения в данном разделе данного документа должны быть прочитаны в этом свете, а не в качестве принятия предшествующего уровня техники.

Техническое обслуживание и интенсификация нефтегазовых скважин с помощью специально разработанных жидкостей имеют решающее значение для эффективного извлечения таких ресурсов. Жидкости для обработки скважин выполняют множество функций: гидроразрыв пласта, гравийная набивка, заводнение и кислотная обработка. Кислотная обработка считается старейшей технологией интенсификации скважин, впервые примененной в 1895 г. При закачивании при низких скоростях в карбонатные формации хлористоводородная кислота (HCl) может образовывать проводящие каналы, которые проходят радиально от ствола скважины. Кислоты также могут быть закачаны в подземные формации при скоростях, достаточно высоких, чтобы вызвать разрыв. В данном случае кислота неравномерно растворяет стенки поверхности излома таким образом, что если закачивание останавливают и поверхность излома закрывается, проводящие каналы, проходящие по длине поверхности излома, остаются.

HCl является очень реактивной и при более высоких температурах (>200°F) и/или низких скоростях закачивания способствует поверхностному растворению в процессе образования каналов при матричных обработках. По этой причине продолжали поиски менее реактивных кислотных составов. Один подход заключается в применении органических кислот, таких как муравьиная и уксусная кислоты. Органические кислоты характеризуются более высокими значениями рКа по сравнению с HCl и при этом не будут полностью расходоваться в пласте. Второй подход заключается в суспендировании кислоты в виде эмульсии типа "масло в воде", что ограничивает контакт водного раствора кислоты с пластом и, таким образом, замедляет скорость реакции. В последней работе авторы настоящего изобретения разработали способ, посредством которого реакционную способность HCl ослабляют путем применения определенных водорастворимых соединений с образованием однофазных систем на основе кислоты замедленного действия.

Во время кислотной обработки части с наивысшей проницаемостью в формации будут принимать наибольшие объемы кислоты, повышая, таким образом, проницаемость таких зон с высокой проницаемостью еще больше. Непрерывная обработка таких одних и тех же зон незначительно интенсифицирует добычу в других частях пласта. Для перенаправления потока кислоты в менее проницаемые части пласта между стадиями с кислотой часто закачивают отклоняющие жидкости. Отклоняющие жидкости разрабатывают с возможностью попадания в наиболее проницаемые участки формации и образования временной пробки. Следующая стадия с кислотой будет направлена в другую часть формации, и при этом такие стадии могут повторяться для достижения оптимального размещения жидкости.

В качестве отклоняющих средств может выступать ряд веществ. Простые соединения, такие как хлопья бензойной кислоты, применяют для закупоривания формации очень близко к стволу скважины и затем растворения в естественных углеводородах по мере добычи в скважине. Растворимые в масле смолы также функционируют по данному принципу. Другие жидкости, часто содержащие полимер или поверхностно-активные вещества, разрабатывают для повышения вязкости в формации с установкой толстой пробки, которая будет разрушаться после завершения обработки.

Сущность изобретения

В разделе "Сущность изобретения" предоставлен выбор концепций, которые подробнее описываются далее в подробном описании изобретения. Раздел "Сущность изобретения" не предназначен для указания ключевых или существенных признаков заявляемого объекта изобретения, а также его не следует рассматривать, как ограничивающий объем заявляемого объекта изобретения.

В первом аспекте настоящего изобретения представлена водная композиция(-ии), включающая: воду; вязкоупругое поверхностно-активное вещество; кислоту и водорастворимое замедляющее действие кислот средство.

В другом аспекте настоящего изобретения представлены способы, включающие а) обеспечение водной композиции, включающей: воду; вязкоупругое поверхностно-активное вещество; кислоту и водорастворимое замедляющее действие кислот средство; и б) осуществление обработки формации, соединенной по текучей среде со стволом скважины, с помощью нефтепромысловой жидкости для обработки, содержащей водную композицию.

Краткое описание графических материалов

Некоторые варианты осуществления настоящего изобретения далее в данном документе будут описаны со ссылкой на сопровождающие графические материалы, на которых одинаковые позиционные обозначения обозначают одинаковые элементы. Однако следует понимать, что сопровождающие фигуры

иллюстрируют различные варианты реализации, описанные в данном документе, и не предназначены для ограничения объема различных технологий, описанных в данном документе, и при этом:

на фиг. 1 изображен пример оборудования, применяемого для обработки ствола скважины и/или формации, соединенной по текучей среде со стволом скважины, в соответствии с определенными вариантами осуществления настоящего изобретения;

на фиг. 2 показаны кривые значений объема пор для прорывания в зависимости от внутриводной скорости для водных растворов кислот на основании испытаний, проведенных при 70°F, в соответствии с настоящим изобретением;

на фиг. 3 показаны кривые значений объема пор для прорывания в зависимости от внутриводной скорости для водных растворов кислот на основании испытаний, проведенных при 200°F, в соответствии с настоящим изобретением;

на фиг. 4А-Е изображен профиль растворения для образцов керна, рассчитанный в соответствии с настоящим изобретением; и

на фиг. 5 показаны кривые концентрации образованного кальция в зависимости от времени для определенных водных растворов кислот, рассчитанные в соответствии с настоящим изобретением;

на фиг. 6 показана вязкость в зависимости от скорости сдвига для свежих VDA, содержащих вязкоупругое поверхностно-активное вещество и HCl, с MgCl₂ и без него;

на фиг. 7 показана вязкость в зависимости от скорости сдвига для отработанных VDA, содержащих вязкоупругое поверхностно-активное вещество и HCl, с MgCl₂ и без него;

на фиг. 8 показан объем пор для прорывания (PVBT) в зависимости от расхода для VDA, содержащей вязкоупругое поверхностно-активное вещество и HCl, с MgCl₂ и без него;

на фиг. 9 изображены конфигурации каналов в известняковом керне после обработки с помощью VDA, содержащих вязкоупругое поверхностно-активное вещество и HCl, с MgCl₂ и без него, и при том же расходе, составляющем 0,2 мл/мин;

на фиг. 10 показано нормализованное давление в зависимости от объема пор (PV) для VDA, содержащей вязкоупругое поверхностно-активное вещество и HCl, с MgCl₂ и без него, при расходе 6 мл/мин;

на фиг. 11 показан смоделированный на компьютере график MD (измеренной глубины) в зависимости от радиуса канала (при контрастности проницаемости 100/1 мД (миллидарси)) при общей скорости закачивания 0,5 барреля/мин VDA, содержащей вязкоупругое поверхностно-активное вещество и HCl, с MgCl₂ и без него;

на фиг. 12 показан смоделированный на компьютере график скорости на зону в зависимости от времени (при контрастности проницаемости 100/1 мД) при общей скорости закачивания 0,5 барреля/мин VDA, содержащей вязкоупругое поверхностно-активное вещество и HCl, с MgCl₂ и без него;

на фиг. 13 показан смоделированный на компьютере график MD (длины ствола скважины) в зависимости от радиуса канала (при контрастности проницаемости 100/1 мД) при общей скорости закачивания 1 баррель/мин VDA, содержащей вязкоупругое поверхностно-активное вещество и HCl, с MgCl₂ и без него;

на фиг. 14 показан смоделированный на компьютере график скорости на зону в зависимости от времени (при контрастности проницаемости 100/1 мД) при общей скорости закачивания 1 барреля/мин VDA, содержащей вязкоупругое поверхностно-активное вещество и HCl, с MgCl₂ и без него;

на фиг. 15 показан смоделированный на компьютере график MD (длины ствола скважины) в зависимости от радиуса канала (при контрастности проницаемости 100/1 мД) при общей скорости закачивания 5 баррелей/мин VDA, содержащей вязкоупругое поверхностно-активное вещество и HCl, с MgCl₂ и без него;

на фиг. 16 показан смоделированный на компьютере график скорости на зону в зависимости от времени (при контрастности проницаемости 100/1 мД) при общей скорости закачивания 5 барреля/мин VDA, содержащей вязкоупругое поверхностно-активное вещество и HCl, с MgCl₂ и без него;

на фиг. 17 показан смоделированный на компьютере график MD (длины ствола скважины) в зависимости от радиуса канала (при контрастности проницаемости 100/1 мД) при общей скорости закачивания 10 баррелей/мин VDA, содержащей вязкоупругое поверхностно-активное вещество и HCl, с MgCl₂ и без него;

на фиг. 18 показан смоделированный на компьютере график скорости на зону в зависимости от времени (при контрастности проницаемости 100/1 мД) при общей скорости закачивания 10 барреля/мин VDA, содержащей вязкоупругое поверхностно-активное вещество и HCl, с MgCl₂ и без него;

на фиг. 19 показан смоделированный на компьютере график MD (длины ствола скважины) в зависимости от радиуса канала (при контрастности проницаемости 100/10 мД) при общей скорости закачивания 0,5 баррелей/мин VDA, содержащей вязкоупругое поверхностно-активное вещество и HCl, с MgCl₂ и без него;

на фиг. 20 показан смоделированный на компьютере график скорости на зону в зависимости от времени (при контрастности проницаемости 100/10 мД) при общей скорости закачивания 0,5 барреля/мин VDA, содержащей вязкоупругое поверхностно-активное вещество и HCl, с MgCl₂ и без него;

на фиг. 21 показан смоделированный на компьютере график MD (длины ствола скважины) в зави-

на фиг. 39 показан смоделированный на компьютере график MD (длины ствола скважины) в зависимости от радиуса канала (при контрастности проницаемости 100/50 мД) при общей скорости закачивания 5 баррелей/мин VDA, содержащей вязкоупругое поверхностно-активное вещество и HCl, с MgCl₂ и без него;

на фиг. 40 показан смоделированный на компьютере график скорости на зону в зависимости от времени (при контрастности проницаемости 100/50 мД) при общей скорости закачивания 5 барреля/мин VDA, содержащей вязкоупругое поверхностно-активное вещество и HCl, с MgCl₂ и без него;

на фиг. 41 показан смоделированный на компьютере график MD (длины ствола скважины) в зависимости от радиуса канала (при контрастности проницаемости 100/50 мД) при общей скорости закачивания 10 баррелей/мин VDA, содержащей вязкоупругое поверхностно-активное вещество и HCl, с MgCl₂ и без него; и

на фиг. 42 показан смоделированный на компьютере график скорости на зону в зависимости от времени (при контрастности проницаемости 100/50 мД) при общей скорости закачивания 10 барреля/мин VDA, содержащей вязкоупругое поверхностно-активное вещество и HCl, с MgCl₂ и без него.

Подробное описание изобретения

Следующее описание вариаций является просто иллюстративным по своему характеру и никоим образом не предназначено для ограничения объема настоящего изобретения, области его применения или применений. Описание и примеры представлены в данном документе исключительно с целью иллюстрации различных вариантов осуществления настоящего изобретения и не должны толковаться в контексте ограничения объема и применимости настоящего изобретения. Несмотря на то, что композиции в соответствии с настоящим изобретением описаны в данном документе как содержащие определенные вещества, следует понимать, что композиция может необязательно содержать два или более различных с химической точки зрения веществ. Кроме того, композиция также может содержать определенные компоненты, отличные от таковых, которые уже приведены. В кратком описании сущности изобретения и подробном описании каждое численное значение следует воспринимать как модифицированное термином "приблизительно" (если оно уже не модифицировано так в явном виде) и затем читать опять как не модифицированное таким образом, если из контекста не следует иное. Также, при прочтении разделов "Сущность изобретения" и "Подробное описание изобретения" следует понимать, что под диапазоном концентраций или количества, перечисленным или описанным как применимый, подходящий и т.п., подразумевается любые и каждые концентрация или количество в пределах указанного диапазона, включая крайние значения. Например, "диапазон от 1 до 10" следует воспринимать как описывающий все без исключения возможные числа в континууме от приблизительно 1 до приблизительно 10. Таким образом, даже если определенные значения в пределах диапазона, или ни одно из значений в пределах диапазона, в явном виде указаны или обозначены лишь несколькими конкретными значениями, следует понимать, что авторы изобретения подразумевают и понимают под этим, что любые и все значения в пределах диапазона следует рассматривать, как указанные, и что авторы настоящего изобретения имеют в виду весь диапазон и значения в пределах этого диапазона.

Если прямо не указано обратное, "или" относится к включающему "или", а не к исключаящему "или". Например, условия А или В удовлетворяют любое из следующих условий: А истинно (или выполняется) и В ошибочно (или не выполняется), А ошибочно (или не выполняется) и В истинно (или выполняется), и А и В истинны (или выполняются).

Кроме того, применение формы единственного числа используют для описания элементов и компонентов вариантов осуществления, описанных в данном документе. Это делается только для удобства и чтобы представить общий смысл идей в соответствии с настоящим изобретением. Настоящее описание следует читать как включающее один или по меньшей мере один, и форма единственного числа также включает форму множественного числа, если не указано иное.

Терминология и фразеология, применяемые в данном документе, предназначены для описательных целей и не должны толковаться как ограниченные по объему. Выражение, такое как "включающий", "содержащий", "имеющий", "вмещающий" или "включающий в себя", а также их варианты, предусмотрено в широком смысле и предназначено для охвата объекта, указанного в данном случае, эквивалентов и дополнительного не указанного объекта.

Также применяемые в данном документе любые ссылки на "один вариант осуществления" или "некоторый вариант осуществления" означает, что конкретный элемент, признак, структура или характеристика, описанные в связи с вариантом осуществления, включены по меньшей мере в один вариант осуществления. Появление фразы "в одном варианте осуществления" в различных местах данного описания необязательно относятся к одному и тому же варианту осуществления.

Термины "формация" или "подземная формация", используемые в данном документе, следует понимать в широком смысле, и при этом их применяют взаимозаменяемо. Формация включает любую подземную соединенную по текучей среде пористую формацию и может включать без ограничения любые формации для приема или получения нефти, газа, конденсата, смеси углеводородов, парафина, керобитума, воды и/или CO₂. Формация может быть соединена по текучей среде со стволом скважины, который может представлять собой нагнетательную скважину, эксплуатационную скважину и/или шахту для хра-

нения жидкости. Ствол скважины может проходить через формацию вертикально, горизонтально, в отклоненной ориентации или в ориентации, комбинированной из таковых. Формация может предусматривать любой геологический разрез, включающий, по меньшей мере, песчаник, известняк, доломит, сланец, нефтеносный песок и/или несцементированную формацию. Ствол скважины может представлять собой отдельный ствол скважины и/или часть ряда стволов скважины, направленно отклоняющихся от нескольких близко расположенных стволов скважины (например, в удаленной от стартовой позиции площадке или буровой площадке), или единственный исходный ствол скважины, который делится на множество стволов скважины под поверхностью.

Термин "нефтепромысловая жидкость для обработки", используемый в данном документе, следует понимать в широком смысле. В некоторых вариантах осуществления нефтепромысловая жидкость для обработки включает любую жидкость, характеризующуюся применимостью на нефтяных месторождениях, включающих газовую, нефтяную, геотермальную или нагнетательную скважину. В некоторых вариантах осуществления нефтепромысловая жидкость для обработки включает любую жидкость, характеризующуюся применимостью в любой формации или стволе скважины, описанных в данном документе. В некоторых вариантах осуществления нефтепромысловая жидкость для обработки включает жидкость для матричной кислотной обработки, жидкость для промывки ствола скважины, травильную жидкость, жидкость для промывки загрязнения призабойной зоны, жидкость для обработки на основе поверхностно-активных веществ, незагущенную жидкость для гидроразрыва (например, жидкость для гидроразрыва на водной основе) и/или любую другую жидкость, соответствующую жидкостям, иным образом описанным в данном документе. Нефтепромысловая жидкость для обработки может включать добавку любого типа, известную из уровня техники из таковых, которые не перечислены в данном документе с целью ясности настоящего описания, но которые могут, по меньшей мере, понизители трения, замедлители, поверхностно-активные вещества и/или смачивающие средства, отклоняющие жидкость средства, твердые частицы, замедляющие действие кислоты средства (кроме случаев, когда предусмотрено иное в данном документе), органические кислоты, хелатообразующие средства, активирующие средства (например, CO_2 или N_2), газообразующие средства, растворители, эмульгирующие средства, средства для регуляции обратного притока, смолы, брейкеры и/или загустители на основе, не относящейся к полисахаридам.

Термин "насос высокого давления", используемый в данном документе, следует понимать в широком смысле. В некоторых вариантах осуществления насос высокого давления включает в себя поршневой насос прямого вытеснения, который обеспечивает соответствующую месторождению скорость закачивания, например, составляющую по меньшей мере 0,5 барреля в минуту (bpm), хотя конкретный пример не имеет ограничительного характера. Насос высокого давления включает в себя насос, способный к закачиванию жидкостей при соответствующем месторождении давлении, в том числе составляющем по меньшей мере 500 фунтов на кв. дюйм, по меньшей мере 1000 фунтов на кв. дюйм, по меньшей мере 2000 фунтов на кв. дюйм, по меньшей мере 5000 фунтов на кв. дюйм, по меньшей мере 10000 фунтов на кв. дюйм, не более 15000 фунтов на кв. дюйм и/или при еще более высоких значениях давления. Насосы, подходящие для цементирования месторождения, матричной кислотной обработки и/или обработок для гидроразрыва пласта, доступны в виде насосов высокого давления, хотя могут использоваться другие насосы.

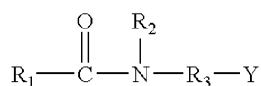
Термин "концентрация при обработке", используемый в данном документе, следует понимать в широком смысле. Концентрация при обработке в контексте концентрации HCl представляет собой конечную концентрацию в жидкости перед размещением жидкости в стволе скважины и/или формации для обработки и может представлять собой любую концентрацию, необходимую для обеспечения достаточной кислотной функции. Концентрация при обработке может представлять собой концентрацию в смеси, доступную из содержащей HCl жидкости, в месте расположения скважины или другом расположении, в которое подается жидкость. Концентрация при обработке может быть модифицирована путем разбавления перед осуществлением обработки и/или во время осуществления обработки. Дополнительно, концентрация при обработке может быть модифицирована путем введения добавок в жидкость. В некоторых вариантах осуществления концентрацию при обработке определяют перед подачей добавок (например, в смесителе, засыпной воронке или смесительном баке), и при этом изменение концентрации в результате добавления добавок игнорируется. В некоторых вариантах осуществления концентрация при обработке представляет собой концентрацию жидкой фазы или кислотной фазы в части конечной жидкости например, если жидкость представляет собой активированную или эмульгированную жидкость.

Водные композиции, описанные ниже и применимые в соответствии с настоящим изобретением, характеризуются замедленной реакционной способностью кислоты, которая способствует большей глубине разрыва и/или матричной кислотной обработке. Водная композиция может содержать, по сути состоять из или состоять из: воды; вязкоупругого поверхностно-активного вещества; кислоты и водорастворимого замедляющего действие кислот средства. Кислота может быть выбрана из группы, состоящей из хлористоводородной кислоты (HCl), азотной кислоты, фосфорной кислоты, серной кислоты, фтористоводородной кислоты, бромистоводородной кислоты, перхлорной кислоты, йодоводорода, алкансульфоновых кислот, арилсульфоновых кислот, уксусной кислоты, муравьиной кислоты, алкилкарбоновых кислот, акриловой кислоты, молочной кислоты, гликолевой кислоты, малоновой кислоты, фумаровой

кислоты, лимонной кислоты, винной кислоты или их производных и их смесей. Как правило, кислоту транспортируют в место расположения скважины. В соответствии с определенными вариантами осуществления кислота присутствует в водных композициях в количестве, составляющем не более приблизительно 36 мас.%, или от приблизительно 7,5 до приблизительно 36 мас.%, или от приблизительно 7,5 до приблизительно 28 мас.%, или от приблизительно 7,5 до приблизительно 20 мас.%, причем в пересчете на общую массу композиции. В других определенных вариантах осуществления кислота присутствует в водных композициях в количестве, составляющем по меньшей мере приблизительно 37 мас.%.

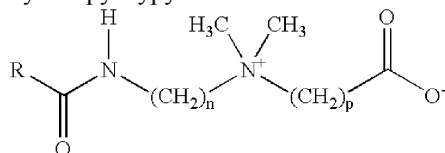
В определенных вариантах осуществления кислота, которая продемонстрировала определенную применимость в водной композиции в соответствии с настоящим изобретением, представляет собой хлористоводородную кислоту. В других определенных вариантах осуществления водная композиция может включать некоторое количество фтористоводородной кислоты (HF). HF характеризуется реакциями, отличными от таковых для HCl, и является применимой в некоторых областях применения для повышения активности полученного в результате водного раствора. Например, HF используют при промывке формаций из песчаника, при которой HCl сама по себе не является эффективной для устранения некоторых типов нарушений эксплуатационных свойств формации. Полагают, что водный раствор в соответствии с настоящим изобретением будет проявлять эффекты с применением HF, подобные наблюдаемым эффектам с применением HCl. Соответственно, растворы могут быть составлены с общим количеством кислоты, которое значительно выше такового в получаемых настоящее время составах. В еще одном варианте осуществления HF присутствует в водной композиции в количестве, составляющем по меньшей мере 0,25% по массе. HF может быть присутствовать в дополнение к количеству HCl и/или вместо количества HCl.

Другие компоненты водных композиций, применимые в соответствии с настоящим изобретением, представляют собой водорастворимые замедляющие действие кислот средства (RA), которые обладают применимостью при замедлении скорости, при которой кислотный раствор вступает в реакцию с карбонатно-минеральными или другими поверхностями внутри формации. Таким образом, водорастворимое замедляющее действие кислот средство может замедлять реакционную способность кислоты по отношению к карбонатно-минеральным поверхностям без нарушения ее кислотности. Такое замедление применяют в контексте интенсификации или улучшения добычи из подземных формаций, которые содержат углеводороды, пар, геотермальные рассолы и другие ценные вещества, известные из уровня техники. Замедление скорости реакции может обеспечить более глубокое проникновение кислоты в подземные формации по сравнению с обычной кислотой с повышением тем самым проницаемости формации и производительности. Водорастворимые замедляющие действие кислот средства, применяемые в данном документе, включают любое вещество, которое снижает активность кислоты за счет механизма, отличного от простого разбавления. Водорастворимое замедляющее действие кислот средство может содержать компонент, выбранный из группы, состоящей из соли, мочевины или одного из ее производных, альфа-аминокислоты, бета-аминокислоты, гамма-аминокислоты, спирта с одним-пятью атомами углерода, поверхностно-активного вещества, имеющего структуру в соответствии с формулой I или II ниже, и их комбинаций.



Формула I,

в которой R_1 представляет собой углеводородную группу, которая может быть с разветвленной или прямой цепью, ароматической, алифатической или олефиновой, и содержит от приблизительно 1 до приблизительно 26 атомов углерода, и может включать амин; R_2 представляет собой водород или алкильную группу, содержащую от 1 до приблизительно 4 атомов углерода; R_3 представляет собой углеводородную группу, содержащую от 1 до приблизительно 5 атомов углерода; и Y представляет собой электроноакцепторную группу. В качестве примера данного варианта осуществления цвиттер-ионное поверхностно-активное вещество имеет бетаиновую структуру



Формула II,

в которой R представляет собой углеводородную группу, которая может быть с разветвленной или прямой цепью, ароматической, алифатической или олефиновой, и содержит от приблизительно 1 до приблизительно 26 атомов углерода, и может включать амин; при этом n =от приблизительно 2 до приблизительно 4; и p =от 1 до приблизительно 5.

Соль может содержать: i) катион, выбранный из группы, состоящей из состоящий из лития, натрия, калия, рубидия, цезия, бериллия, магния, кальция, стронция, бария, скандия, иттрия, титана, циркония,

гафния, ванадия, ниобия, тантала, хрома, молибдена, вольфрама, марганца, технеция, рения, железа, рутения, осмия, кобальта, родия, иридия, никеля, палладия, платины, меди, серебра, золота, цинка, кадмия, ртути, бора, алюминия, галлия, индия, таллия, олова, аммония, алкиламмония, диалкиламмония, триалкиламмония и тетраалкиламмония и их комбинаций; и ii) анион, выбранный из группы, состоящей из фторида, хлорида, бромиды, йодида, сульфата, бисульфата, сульфита, бисульфитного нитрата, алкансульфонатов, арилсульфонатов, ацетата, формиата и их комбинаций. В соответствии с представленными вариантами осуществления замедляющее действие средство добавляют в водную композицию в количестве, не превышающем его предел растворимости в водной композиции. В соответствии с определенными вариантами осуществления водорастворимое замедляющее действие кислот средство присутствует в водной композиции(-ях) в количестве, составляющем не более приблизительно 40 мас.%, или от приблизительно 1 до приблизительно 40 мас.%, или от приблизительно 5 до приблизительно 35 мас.%, или от приблизительно 5 до приблизительно 20 мас.%, причем в пересчете на общую массу водной композиции.

В определенных вариантах осуществления, таких как в присутствии мочевины, водная композиция может включать HCl в качестве кислоты при массовой доле, превышающей 37%. Присутствие замедляющего действия средства в определенных водных композициях, применимых в соответствии с настоящим изобретением, обеспечивает возможность превышения доли HCl, составляющей 37%, которая обычно соответствует пределу растворимости HCl при атмосферном давлении. Такие замедляющие действие средства включают по меньшей мере одно солевое соединение и мочевину или производное мочевины. Выше 37%, как правило, выделение газообразной HCl из раствора препятствует какому-либо повышению доли HCl. В одном или нескольких вариантах осуществления массовая доля HCl в водном растворе может составлять вплоть до 45,7 мас.%.

Без ограничения какой-либо конкретной теорией авторы настоящего изобретения исследовали механизмы, за счет которых происходит подавление активности кислот. Первый связан с разрушением сети водородных связей воды. В "эстафетном" протонном механизме Гротгуса протоны перемещаются в воде не за счет броуновского движения, а скорее за счет переноса заряда посредством перемещающихся водородных связей. Известно, что растворенные вещества нарушают механизм Гротгуса за счет взаимодействия с самой водой, а не за счет обеспечения свободного связывания протонов. Это замедляет перенос протонов к стенке канала во время матричной кислотной обработки. Введение солевых растворов также имеет аналогичный второй эффект за счет простой замены воды. Отсутствие молекул воды создает пространственное препятствие для жидкости и ограничивает диффузию протонов. Количество RA, присутствующее в композиции, может соответствовать любой концентрации, необходимой для обеспечения достаточной функции замедления действия кислоты.

Второй механизм предусматривает диссоциацию кислот в растворе. Как указано, органические кислоты характеризуются более высокими значениями pK_a по сравнению с HCl, что делает протоны из таких кислот менее доступными для реакции. В некоторых аспектах настоящего изобретения применяют соединения, которые снижают поляризуемость (на что указывает диэлектрическая постоянная) воды, что, следовательно, снижает диссоциацию протонов кислот. Полагают, что водные растворы могут модифицировать активность кислот в воде в одном или обоих таких механизмах.

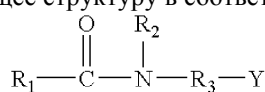
Параметр, с помощью которого количественно определяют замедление кислоты, представляет собой коэффициент замедления. Описанный в данном документе коэффициент замедления указывает на соотношение скоростей реакции на видимой поверхности. В соответствии с представленными вариантами осуществления коэффициент замедления для водной композиции составляет более или равняется коэффициенту замедления второго раствора кислоты с той же самой концентрацией, соответствующей количеству кислоты, содержащейся в водной композиции без замедляющего действия средства. Например, в различных вариантах осуществления водная композиция может характеризоваться коэффициентом замедления действия кислоты, который больше или равняется приблизительно 3, по меньшей мере приблизительно 5 или по меньшей мере приблизительно 11 при приблизительно 70°F (21°C). При приблизительно 200°F (93°C) композиция может характеризоваться коэффициентом замедления действия кислоты, который больше или равняется приблизительно 3, который больше или равняется приблизительно 5 или еще который больше или равняется приблизительно 7.

Вода присутствует в водной композиции в количестве, достаточном для растворения кислоты и замедляющего действия средства. В соответствии с вариантами осуществления в соответствии с настоящим изобретением концентрация воды, включенной в водную композицию, может составлять больше 0 мас.% и может составлять меньше или равняться 80 мас.%. В различных вариантах осуществления концентрация воды может составлять менее 60, или менее, или менее 20 мас.%, и может равняться или составлять более 8 мас.%, или может равняться или составлять более 10 мас.%. В еще других вариантах осуществления концентрация воды может составлять еще меньше 8 мас.%.

В соответствии с определенными вариантами осуществления количество воды смешивают с замедляющим действием средством, где количество воды присутствует в количестве, кратном от 0,3 до 5 массе RA, при этом любой нижний предел может составлять 0,35, 0,4 или 0,45, и любой верхний предел может составлять 1,0, 1,2, 1,25, причем любой нижний предел может быть объединен с любым верхним пределом. Процедура дополнительно включает растворение некоторого количества кислоты в объединенном

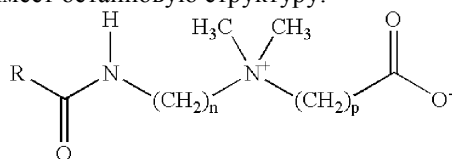
количестве воды и RA. Кислота, такая как HCl, может быть добавлена с помощью любого способа, такого как барботирование газообразной HCl через раствор. Растворение HCl может осуществляться после растворения RA, одновременно с растворением RA или, по меньшей мере, частично, перед растворением RA. Количество газообразной HCl в молярном соотношении соответствует кратному 4,0-0,5 количеству RA. В еще одном варианте осуществления процедура включает растворение, по меньшей мере, части RA в воде во время растворения HCl в объединенных воде и RA. Иллюстративные операции включают начало растворения HCl и добавление RA в виде твердого вещества или раствора, обеспечение определенного количества RA в растворе с водой и определенного количества RA в виде твердого вещества и/или обеспечение RA в виде твердого вещества в воде и растворение HCl в воде при растворении RA.

Вязкоупругие поверхностно-активные вещества (VES) образуют водные гели, которые используют в качестве средств для обработки нефтяной скважины с целью гидроразрыва пласта, регуляции миграции песка и отклонения. Патент США № 7237608, выданный Fu et al., SELF DIVERTING MATRIX ACID, поданный в патентное ведомство США 20 октября 2004 г., выданный 3 июля 2007 г., включен в данный документ посредством ссылки в полном объеме, и при этом в нем описаны вязкоупругие поверхностно-активные вещества, в том числе, которые применимы для водной композиции(-ий), описанной в данном документе. Вязкоупругое поверхностно-активное вещество может представлять собой цвиттер-ионное поверхностно-активное вещество, имеющее структуру в соответствии с формулой III или IV ниже.



Формула III,

в которой R₁ представляет собой углеводородную группу, которая может быть с разветвленной или прямой цепью, ароматической, алифатической или олефиновой, и содержит от приблизительно 17 до приблизительно 26 атомов углерода, и может включать амин; R₂ представляет собой водород или алкильную группу, содержащую от 1 до приблизительно 4 атомов углерода; R₃ представляет собой углеводородную группу, содержащую от 1 до приблизительно 5 атомов углерода; и Y представляет собой электроноакцепторную группу. В качестве примера данного варианта осуществления цвиттер-ионное поверхностно-активное вещество имеет бетаиновую структуру:



Формула IV,

в которой R представляет собой углеводородную группу, которая может быть с разветвленной или прямой цепью, ароматической, алифатической или олефиновой, и содержит от приблизительно 17 до приблизительно 26 атомов углерода, и может включать амин; при этом n=от приблизительно 2 до приблизительно 4; и r=от 1 до приблизительно 5.

Вязкоупругое поверхностно-активное вещество может представлять собой эруковый амидопропилдиметилбетаин. В соответствии с определенными вариантами осуществления вязкоупругое поверхностно-активное вещество присутствует в водной композиции(-ях) в количестве, составляющем не более приблизительно 6% об./об. или составляющем от приблизительно 0,02 до приблизительно 6% об./об., или от приблизительно 0,04 до приблизительно 4% об./об., или от приблизительно 0,2 до приблизительно 3% об./об., причем в пересчете на общий объем водной композиции.

Водная композиция может быть представлена в форме геля. Водная композиция может иметь более низкую вязкость при pH ниже приблизительно 0 по сравнению с вязкостью эквивалентной водной композиции, которая не содержит водорастворимое замедляющее действие кислот средство. Водная композиция может иметь вязкость при температурах от приблизительно 70°F (21°C) до приблизительно 200°F (93°C) и pH выше приблизительно 3, которая выше вязкости эквивалентной водной композиции, которая не содержит водорастворимое замедляющее действие кислот средство.

Кроме того, в объем настоящего изобретения также входит, что водные композиции могут быть объединены с одной или более другими добавками, известными специалисту в данной области техники, такими как, без ограничения, другие отклоняющие средства, такие как, без ограничения, акриламидные полимеры, волокна, такие как из полимолочной кислоты, нейлона или целлюлозы, или твердые частицы, такие как твердые частицы полимолочной кислоты, твердые частицы хлорида натрия или хлопья бензойной кислоты, ингибиторы коррозии, ингибиторы солеотложения, деэмульгаторы, вспенивающие средства, сероводородные поглотители, восстановители и/или хелатирующие средства и т.п. Например, в качестве не оказывающих негативного воздействия на окружающую среду ингибиторов коррозии могут применяться поверхностно-неактивные замещенные аммонийсодержащие производные аминокислот, которые эффективно защищают различные инструменты, используемые в нефтепромысловых операциях, посредством обработки поверхностей таких инструментов.

Ингибитор коррозии, как правило, предоставляют в жидкой форме и смешивают с другими компонентами жидкости для обработки на поверхности и затем вводят в формацию. Система на основе ингибитора коррозии присутствует в жидкости для обработки в количестве, составляющем от приблизительно 0,2 до приблизительно 3% по общей массе жидкости для обработки. Ингибитор коррозии, применяемый в жидкостях в соответствии с настоящим изобретением, включает алкил, алкенил, алициклический или ароматической замещенный алифатический кетон, который включает алкенилфеноны, или алифатический или ароматической альдегид, который включает альфа- или бета-ненасыщенные альдегиды, или комбинацию таковых. Алкильные, алициклические или ароматические феноновые и ароматические альдегидные соединения также могут применяться в некоторых областях применения. Также могут применяться другие ненасыщенные кетоны или ненасыщенные альдегиды. Также могут применяться алкинолфеноновые, ароматические и ацетиленовые спирты и соединения четвертичного аммония, а также смеси таковых. Таковые могут быть диспергированы в подходящем растворителе, таком как спирт, и могут дополнительно включать диспергирующее средство и другие добавки.

Хелатообразующие средства представляют собой вещества, которые используют, среди прочих целей, для контроля нежелательных реакций с ионами металлов. При нефтепромысловых химических обработках хелатообразующие средства часто добавляют в кислоты для обработки под давлением ниже давления гидроразрыва для предотвращения осаждения твердых веществ (контроль реакций с металлами), поскольку кислоты расходуются в формации, подлежащей обработке. Такие отложения включают гидроксид железа и сульфид железа. Кроме того, хелатообразующие средства применяют в качестве компонентов во многих составах для удаления/предотвращения образования отложений. Могут применяться два различных типа хелатообразующих средств: поликарбоновые кислоты (в том числе аминокарбоновые кислоты и полиаминополикарбоновые кислоты) и фосфонаты. Поверхностно-неактивные замещенные аммонийсодержащие аминокислотные производные могут выполнять функцию хелатообразующих средств, если присутствуют в жидкости для обработки в количестве от приблизительно 0,05 до приблизительно 10% или от приблизительно 1 до приблизительно 5 мас.%, причем в пересчете на процент общей массы жидкости для обработки.

Определенные варианты осуществления в соответствии с настоящим изобретением представляют собой способы обработки формации, через которую проходит ствол скважины. Способы включают подачу нефтепромысловой жидкости для обработки, включающей водную композицию, описанную в данном документе, в насос высокого давления и приведение в действие насоса высокого давления для обработки по меньшей мере одного ствола скважины и формации, соединенной по текучей среде со стволом скважины. В одном варианте осуществления водную композицию получают путем смешивания кислоты, водорастворимого замедляющего действие кислот средства, вязкоупругого поверхностно-активного вещества и воды, присутствующей в количестве, достаточном для растворения других компонентов. Режим работы насоса может включать по меньшей мере одно из следующего: (i) закачивание жидкости для обработки в формацию при скоростях, которые ниже таковых, при которых создается давление, превышающее давление гидроразрыв пласта; (ii) закачивание жидкости для обработки в формацию при давлении, равном давлению, при котором происходит гидроразрыв формации; и (iii) приведение в контакт по меньшей мере одного ствола скважины и формации с нефтепромысловой жидкостью для обработки.

Обратимся теперь к фиг. 1, на ней изображена система 100, применяемая для обработки ствола 106 скважины и/или формации 108, соединенной по текучей среде со стволом 106 скважины. Формация 108 может представлять собой формацию любого типа с температурой на забое, составляющей не более приблизительно 204°C (400°F). В различных вариантах осуществления температура составляет по меньшей мере 38°C (100°F). Также температура может находиться в диапазоне от приблизительно 38°C до приблизительно 204°C. Ствол 106 скважины изображен как вертикальный обсаженный и цементированный ствол 106 скважины, имеющий перфорационные отверстия, обеспечивающие сообщение по текучей среде между формацией 108 и внутренним пространством ствола 106 скважины. Однако определенные элементы ствола 106 скважины не имеют ограничительного характера, и при этом пример предусматривает иллюстративный вариант 100 для процедуры.

Система 100 включает в себя насос 104 высокого давления с источником водной композиции 102, как описано в данном документе. Насос 104 высокого давления соединен по текучей среде со стволом 106 скважины, в примере посредством линий 120 высокого давления. Иллюстративная система 100 включает в себя систему 126 трубопроводов в стволе 106 скважины. Система 126 трубопроводов является необязательной и не имеющей ограничительного характера. В различных вариантах осуществления система 106 трубопроводов может быть опущена, при этом может присутствовать колтубинговая установка (не показана), и/или насос 104 высокого давления может быть соединен по текучей среде с обсадной колонной или межтрубным пространством 128. Система трубопроводов или обсадная колонна могут быть выполнены из стали.

В водную композицию 102 могут быть добавлены некоторые добавки (не показаны) для получения нефтепромысловой жидкости для обработки. Добавки могут быть добавлены в смеситель (не показан), в смесительный бак насоса 104 высокого давления и/или любым другим способом. В одном или нескольких вариантах осуществления вторая жидкость 110 может представлять собой жидкость для разбавления,

и при этом водная композиция 102, объединенная с определенным количеством второй жидкости 110, может образовывать нефтепромысловую жидкость для обработки. Жидкость для разбавления может не содержать кислоту и/или может содержать кислоту при более низкой концентрации по сравнению с водной композицией 102. Вторая жидкость 110 может дополнительно включать любые другие вещества, подлежащие добавлению в нефтепромысловую жидкость для обработки, в том числе дополнительные количества RA. В некоторых вариантах осуществления присутствует дополнительный раствор 112 RA и он может быть добавлен в водную композицию 102 во время части, когда используется водная композиция 102. Дополнительный раствор 112 RA может включать такое же RA или отличное от такового в водной композиции 102 и/или может включать RA при концентрации, отличной от таковой для водной композиции.

Насос 104 высокого давления может обеспечивать обработку ствола 106 скважины и/или формации 108, например, за счет размещения жидкости в нем, за счет закачивания жидкости в ствол 106 скважины и/или за счет закачивания жидкости в формацию 108. Иллюстративные и не имеющие ограничительного характера операции включают любую нефтепромысловую обработку без ограничения. Потенциальные технологические маршруты жидкости включают течение из насоса 104 высокого давления в систему 126 трубопроводов, в формацию 108 и/или в межтрубное пространство 128. Жидкость может рециркулироваться из скважины перед попаданием в формацию 108, например, с использованием насоса 114 с приводом. Снова обратимся к фиг. 1, межтрубное пространство 128 показано в сообщении по текучей среде в системе 126 трубопроводов. В различных вариантах осуществления межтрубное пространство 128 и система 126 трубопроводов может быть отделена (например, с помощью гидравлической манжеты). Другой иллюстративный технологический маршрут жидкости предусматривает течение нефтепромысловой жидкости для обработки в формацию при скорости, которая ниже таковой, при которой создается давление, превышающее давление гидроразрыва пласта (например, скорость, при которой формация способна принимать поток жидкости через нормальный пористый поток), и/или при скорости, при которой создается давление, превышающее давление гидроразрыва пласта. Поток жидкости в формации может или растекаться из формации и/или смываться с призабойной зоны скважины следующей жидкостью. Жидкость, текущая в формацию, может течь в шахту или емкость (не показаны), обратно в резервуар для жидкости, может быть подготовлена для обработки и/или направлена любым другим способом, известным из уровня техники. Кислота, оставшаяся в рециркулирующей жидкости, может быть извлечена или нейтрализована.

Другой иллюстративный технологический маршрут жидкости включает водную композицию 102, включающую кислоту, RA и вязкоупругое поверхностно-активное вещество. Иллюстративный технологический маршрут жидкости включает второй водный раствор 116, включающий кислоту и необязательно RA. Технологический маршрут жидкости включает, последовательно, первый насос 104 высокого давления и второй насос 118 высокого давления для осуществления обработки формации 108. Как видно на фиг. 1, второй насос 118 высокого давления соединен по текучей среде с системой 126 трубопроводов через вторую линию 122 высокого давления. Конструкция для подачи жидкости является необязательной и не имеющей ограничительного характера. В одном варианте осуществления единственный насос может подавать как водный раствор 102, так и второй водный раствор 116. В еще одном примере первым может подаваться либо первый водный раствор 102, либо второй водный раствор 116, и при этом один или более растворов 102, 116 могут подаваться во множестве и попеременных стадиях таким образом, что водная композиция 102, включающая кислоту, RA и вязкоупругое поверхностно-активное вещество, поступает в наиболее проницаемый участок(участки) формации с образованием временной пробки, позволяя на последующей стадии второму водному раствору 116, включающему кислоту и необязательно RA, протекать к менее проницаемым участкам формации и проникать в них. Теоретически способ может также включать определенные стадии, на которых растворы 102, 116 смешивают.

Следующие примеры представлены для дополнительной иллюстрации получения и свойств жидкостей для обработки ствола скважины в соответствии с настоящим изобретением и не должны толковаться как ограничивающие объем настоящего изобретения, если в прилагаемой формуле изобретения явно не указано иное.

Примеры

Пример 1.

Получали различные составы с применением различных замедляющих действие средств и HCl в качестве кислоты. Для оценки таких составов проводили ряд испытаний. Для полной оценки свойств полученных составов испытания проводили в автоклаве при гидростатическом давлении, составляющем не более 3000 фунтов на кв. дюйм, с применением тепловой энергии, передаваемой через ванну с кремниевым маслом. Для определения коэффициента замедления (RF) для некоторых добавок проводили испытания реакции в формации с различными составами на основе кислоты. В экспериментах известняковые керны из штата Индиана, которые составляли 1 дюйм в диаметре и 6 дюймов в длину, выдерживали при горном давлении, составляющем ~2800 фунтов на кв. дюйм, чтобы обеспечить отсутствие каких-либо жидкостей, образующих каналы по сторонам, и нагревали до нужной температуры. Жидкости на основе кислоты пропускали через керн при противодействии породы, составляющем ~1200 фунтов на кв. дюйм,

что обеспечивало условия, при которых кислота преимущественно будет образовывать каналы. Если канал проходил по всей длине керна, давление падало вдоль керна, приближаясь к нулю, что указывало на то, что жидкость больше не течет через пористую среду, а скорее приближается к извилистой трубке.

Числовые значения объема пор для жидкости, необходимые для образования каналов, представляли собой зависимость от скорости закачивания кислоты (u_i , фиг. 2 и 3). Оптимальной скоростью закачивания (u_{i-opt}) является таковая, при которой необходимы наименьшие числовые значения объема пор для канала с целью прорывания керна. С применением данного подхода получали кривые объема пор для прорывания (PVBT) в зависимости от кривых внутрипоровой скорости и рассчитывали (u_{i-opt} и RF для каждого состава на основе кислоты (табл. 1) при 70°F (фиг. 2) и 200°F (фиг. 3).

Таблица 1. Коэффициенты замедления для составов на основе кислоты

Вход	Темпера- тура (°F)	Замедляющее действие средство Добавка	Концентрация	Расчетный коэффициент замедления (RF)
			замедляющего действие средства (%) по массе)	
1	70	отсутствует	–	–
2		мочевина	18,5	3,3
3		N,N'-диметил мочевина (DMU)	27	5,8
4		MgCl ₂	19	10,9
5	200	отсутствует	–	–
6		мочевина	18,5	1,3
7		MgCl ₂	19	3,1

Расчетный коэффициент замедления рассчитывали в соответствии со следующим уравнением

$$RF_x \sim \left(\frac{u_{i-opt,HCl}}{u_{i-opt,x}} \right)^2$$

Для всех водных жидкостей производили расчет в отношении содержания хлористоводородной кислоты (15% масса/объем) и ингибитора коррозии (0,6% по объему). Результаты показывают, что соединения, которые разрушают сеть водородных связей в воде и снижают ее диэлектрическую постоянную, способны к замедлению действия кислоты в подземных формациях. В частности, хлорид магния (MgCl₂), применяемый в качестве замедляющего действие средства, продемонстрировал существенное замедление при подобных или более низких концентрациях по сравнению с другими замедляющими действие средствами, подлежащими оценке.

Каналы в карбонатных формациях могут иметь различные структуры в зависимости от скорости закачивания кислоты. При очень низких скоростях закачивания каналы отсутствуют вовсе, поскольку растворяется только внешняя поверхность формации. Каналы, которые образуются при низких скоростях закачивания, имеют тенденцию быть широкими и коническими. Вблизи оптимальной скорости закачивания образуется преобладающий узкий канал с небольшим разветвлением. Если скорость закачивания повышается за пределы оптимальной скорости закачивания, кислота выталкивается в менее проницаемые зоны и образует ветвящийся (высоко разветвленный) канал. При очень высоких скоростях закачивания ветвящиеся структуры будут переходить на равномерно растворенную породу. Путем сравнения характеристик внешней поверхности для закачивания кернов из эксперимента с закачиванием кислоты, описанного в оценках выше, можно получить оценки характеристик канала. В табл. 2 представлены низкие скорости закачивания кислоты, значения времени до прорыва и значения объема пор из оценок выше при 200°F, и при этом на фиг. 4А-С графически проиллюстрированы изображения внешней поверхности керна и характеристики прорыва при низких скоростях закачивания кислоты при 200°F (фотографические представления приведены в предварительной заявке на патент США № 62/154,945, и при этом они предусмотрены в данном документе посредством включения).

Таблица 2. Изображения внешней поверхности керна и характеристики прорыва при низких скоростях закачивания кислоты при 200°F

Жидкость =>	15% HCl	15% HCl+18,5% мочевины	15% HCl+19% MgCl ₂
Скорость закачивания (мл/мин)	0,2	0,3	0,2
Время до прорыва (ч:мм)	> 3:30	> 1:30	0:34
Значения объема пор для прорывания	> 3,4	> 3	0,53

В испытаниях, проведенных при 200°F, причем внешние поверхности керна обрабатывали 15% HCl (фиг. 4А) и 15% HCl с мочевиной (фиг. 4В), было продемонстрировано как значительное поверхностное растворение 402 керна, так и образование конических каналов 404. Однако в обоих случаях горное давление обеспечивало пробивание рукава, удерживающего керн, поскольку слишком большая часть внешней поверхности породы растворялась. Для жидкости на основе 15% HCl с MgCl₂ (фиг. 4С) входной канал был значительно меньше, и каналы 406 прорывались к противоположной внешней поверхности своевременно, 34 минуты при значении объема пор для прорывания, составляющем 0,53. Это указывает на то, что при более низких скоростях закачивания кислота замедленного действия с MgCl₂ была эффективной. В табл. 3 представлены результаты того же эксперимента, проведенного при 250°F, с подобными сравнительными результатами как по данным, так и по поверхностному растворению, как показано на фиг. 4D (для HCl самой по себе) и фиг. 4Е (для HCl с MgCl₂). Для HCl самой по себе происходило значительное поверхностное растворение 402 керна и образование конических каналов 404, при этом для смеси HCl и MgCl₂ были достигнуты незначительное поверхностное растворение и более узкий канал 406.

Таблица 3. Характеристики прорыва керна при низких скоростях закачивания кислоты при 250°F

Жидкость =>	15% HCl	15% HCl+19% MgCl ₂
Скорость закачивания (мл/мин)	0,4	0,4
Время до прорыва (ч:мм)	> 2:05	0:13
Значения объема пор для прорывания	> 4	0,34

Пример 2.

В другом примере проводили эксперименты с вращающимся диском для определения относительных скоростей поверхностных реакций кислотных растворов. Эксперимент проводили путем вращения мраморного или известнякового диска при температуре окружающей среды и 1250 об./мин в составе на основе кислоты и при этом с периодическим отбором образцов раствора. Затем образцы анализировали в отношении концентрации кальция в зависимости от времени, в результате чего получали константу скорости растворения известнякового шпата (CaCO₃) с помощью растворов, содержащих хлористоводородную кислоту. Снижение константы скорости указывает на состав, содержащий замедляющее действие кислот средство, поверхностная реакция которого замедляется относительно хлористоводородной кислоты самой по себе без какого-либо замедляющего действие средства. На графике на фиг. 5 проиллюстрированы более низкая скорость растворения или более низкая скорость высвобождения ионов Ca²⁺ с течением времени для 15% раствора HCl, содержащего MgCl₂, по сравнению с немодифицированной 15% HCl в течение 10 минут. Результаты на фиг. 5 представляют собой сравнение 15% HCl самой по себе с 15% HCl, смешанной с 18,7% замедляющего действие средства, представляющего собой MgCl₂.

Пример 3.

Вязкоупругие отклоняющие кислоты (VDA) состоят из двух основных компонентов: вязкоупругого поверхностно-активного вещества и хлористоводородной кислоты. Вязкость VDA существенно повышается, если кислота начинает вступать в реакцию с карбонатным пластом (т.е. если pH повышается) - в результате чего, по меньшей мере, в части молекул вязкоупругого поверхностно-активного вещества происходит перегруппировка в червеобразные мицеллы и образование гелеобразной структуры.

Для данного примера свежая VDA включала 36 об./об. HCl (37 мас.% раствор), 49 об./об. MgCl₂ (35 мас.% раствор), 5% об./об. спиртосодержащего растворителя, 1,6% об./об. ингибитора коррозии и 7,9% об./об. вязкоупругого поверхностно-активного вещества (39 мас.% активный компонент). Применяемое

VES представляло собой эруковый амидопропилдиметилбетаин. Реологические свойства "свежей" VDA (полное содержание HCl) и "отработанной" VDA (нулевое содержание HCl) измеряют при температуре окружающей среды с помощью вискозиметра Fann 35 и сравнивают с жидкостью на основе VDA, которая не содержит соль $MgCl_2$ в составе. Отработанную VDA получали путем полной нейтрализации HCl достаточным количеством порошка карбоната кальция.

Как показано на фиг. 6, вязкость "свежей" VDA, содержащей хлорид магния, была приблизительно на один порядок величины меньше таковой для "свежей" VDA, которая не содержала хлорида магния. Таким образом, добавление замедлителя в VDA обеспечивает снижение потерь на трение при закачивании жидкости.

Как показано на фиг. 7, отработанная VDA, содержащая хлорид магния, демонстрирует более высокую вязкость по сравнению с таковой для отработанной VDA без хлорида магния. Таким образом, присутствие хлорида магния теоретически может улучшить отклоняющие свойства VDA.

Механически считается, что каждый из хлорида магния и мочевины по отдельности может разрушать сеть водородных связей воды таким образом, что свободные протоны диффундируют с достижением поверхности пористых сред формации. Это замедляет диффузию кислоты. Кроме того, известно, что хлорид магния может снижать диэлектрическую постоянную воды. Кислоты склонны к более низким значениям константы диссоциации в менее диэлектрических средах. Активность протона может быть снижена данным образом за счет стимуляции его связывания со своим противоионом.

Пример 4.

Эксперименты с заводнением кернов с помощью модифицированной VDA (как описано в примере 3) проводили с применением известняковых кернов из штата Индиана с проницаемостью 70 мД и пористостью 17%. Каждый керн имел длину 6" и диаметр 1". Перед испытанием керны насыщали 2% соевым раствором на основе KCl. Температура испытания составляла 200°F. VDA закачивали при постоянной скорости в керн, пока она не прорывала другой конец керна (PVBT). Скорость закачивания VDA изменяли в диапазоне 0,1-6 мл/мин. Зависимость PVBT от скорости закачивания кислоты показана на фиг. 8.

Как можно увидеть на фиг. 8, добавление хлорида магния обеспечивает более высокую эффективность VDA (необходимо меньшее количество жидкости для прорывания керна). В частности, улучшенная эффективность модифицированной VDA наблюдается при низких скоростях закачивания (ниже 6 мл/мин). Как показано на фиг. 9, конфигурация каналов также изменяется, если в VDA присутствует замедляющее действие средство (хлорид магния). Канал становится тоньше, и с помощью VDA, содержащей хлорид магния, растворяется меньшая часть поверхности керна.

Пример 5.

VDA образует вязкий гель при проникании в керн и вступлении в реакцию с известняком. Вязкий гель оказывает сопротивление течению жидкости через керн, и при этом давление нагнетания повышается. Отклоняющая способность VDA может быть определена как максимальное давление, достигаемое в керне в экспериментах с заводнением перед прорывом жидкости (dP_{max}/dP_0 , где dP_0 представляет собой проницаемость солевого раствора).

На фиг. 10 можно увидеть, что давление повышается, если через керн закачивают исходную VDA и VDA, модифицированную хлоридом магния (как описано в примере 3). Действительно, добавление хлорида магния в VDA обуславливает немного более высокое давление для течения через керн при той же скорости закачивания.

Пример 6.

Путем аппроксимации данных в отношении повышения давления и данных в отношении PVBT с помощью новых обновленных корреляций авторы настоящего изобретения применили лабораторный моделирующий стенд для кислотной обработки для некоторых простых примеров с целью демонстрации преимущества VDA с $MgCl_2$.

Моделирующий стенд, применяемый в данном документе для получения следующих результатов моделирования, описан в следующем справочном документе и в патентах, каждый из которых включен в данный документ посредством ссылки во всей своей полноте:

P. M. J Tardy, B. Lecerf, Y. Christanti "An Experimentally Validated Wormhole Model for Self-Diverting and Conventional Acids in Carbonate Rocks Under Radial Flow Conditions", статья SPE 107854, представленная на Европейской конференции о нарушениях эксплуатационных свойств пласта, проходившей в Схевенингене, Нидерланды, 30 мая - 1 июня 2007 г.;

P.M.J Tardy METHOD FOR PREDICTING ACID PLACEMENT IN CARBONATE RESERVOIRS; патент США № 7603261, поданный в патентное ведомство США 29 ноября 2006 г., выданный 13 октября 2009 г.;

P.M.J. Tardy, B. Lecerf FLOW OF SELF-DIVERTING ACIDS IN CARBONATE CONTAINING HYDROCARBON RESERVOIRS; патент США № 7774183, поданный в патентное ведомство США 11 июля 2006 г., выданный 10 августа 2010 г.

В данном примере предусмотрено два слоя с различными значениями контрастности проницаемости в диапазоне от 100/1, 100/10, 100/20 мД до не более 100/50 мД. Для каждого из таких значений контрастности проницаемости применяли различные скорости закачивания в диапазоне от 0,5 барреля/мин,

1 барреля/мин, 5 баррелей/мин до не более 10 барреля/мин. При одинаковом объеме, составляющем 500 галлонов VDA или VDA/MgCl₂, закаченных в формацию, на график наносили результаты скорости на зону и длину канала для сравнения VDA/MgCl₂ с исходной VDA. Входные данные для примера можно найти в таблице. Входные данные для модели также включали состав жидкостей, полученных для примеров 3 и 4, а также в модели для таких жидкостей применяли данные в отношении PVBT на фиг. 8 и данные в отношении снижения давления на фиг. 10.

Входные данные		
	Зона 1	Зона 2
Толщина, фут	50	50
Прониц., мД	100	1-50
Пористость	15	15
Давление в зоне, фунт на кв. дюйм	3206	3206

Результаты моделирования приведены на фиг. 11-42.

Из результатов моделирования можно сделать вывод, что для всех приведенных случаев VDA/MgCl₂ демонстрирует более глубокое проникновение в канал по сравнению с исходной VDA за счет улучшенного коэффициента замедления. Кроме того, если контрастность проницаемости снижается до 10 или меньше, а скорость повышается до 1 барреля/мин и выше, отклонение начинает влиять на распределение расхода между двумя зонами. На основании результатов моделирования VDA/MgCl₂ демонстрирует улучшенный отклоняющий эффект за счет различного характера повышения давления для таких двух жидкостей.

Вышеприведенное описание вариантов осуществления было предоставлено для целей иллюстрации и описания. Иллюстративные варианты осуществления приведены так, что описание будет в достаточной степени исчерпывающим и передаст объем специалистам в данной области техники. Изложенные многочисленные детали, такие как примеры конкретных компонентов, устройств и способов, представлены для обеспечения полного понимания вариантов осуществления настоящего изобретения, но не предназначены для исчерпывающего изложения или ограничения настоящего изобретения. В объеме настоящего изобретения будет понятно, что отдельные элементы или признаки конкретного варианта осуществления, как правило, не ограничиваются таким конкретным вариантом осуществления, но, где применимо, являются взаимозаменяемыми и могут применяться в выбранном варианте осуществления, даже если это конкретно не указано или не описано. Его же можно изменять различными способами. Такие изменения не следует рассматривать как отступление от настоящего изобретения, и все такие модификации предназначены для включения в объем настоящего изобретения.

Кроме того, в некоторых иллюстративных вариантах осуществления хорошо известные способы, хорошо известные структуры устройств и хорошо известные технологии подробно не описаны. Кроме того, специалистам в данной области техники будет очевидно, что при разработке, изготовлении и эксплуатации устройства для достижения результата, описанного в описании, например, могут иметь место изменения конструкции устройства, конструкции, состояния, эрозии компонентов, промежутки между компонентами.

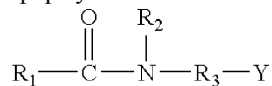
Несмотря на то, что термины первый, второй, третий и т.д. могут применяться в данном документе для описания различных элементов, компонентов, областей, слоев и/или участков, такие элементы, компоненты, области, слои и/или участки не должны ограничиваться такими терминами. Такие термины могут применяться только для определения отличия одних элементов, компонента, области, слоя или участка от других области, слоя или участка. Термины, такие как "первый", "второй" и другие численные термины, применяемые в данном документе, не подразумевают последовательность или порядок, если это ясно не указано в контексте. Таким образом, первый элемент, компонент, область, слой или участок, рассмотренные ниже, могут быть названы вторыми элементом, компонентом, областью, слоем или участком, не отступая от идей иллюстративных вариантов осуществления.

Несмотря на то, что несколько вариантов осуществления настоящего изобретения подробно описаны выше, специалисты в данной области техники легко поймут, что возможно множество модификаций без существенного отклонения от идей настоящего изобретения. Соответственно, такие модификации входят в объем настоящего изобретения, определенный в формуле изобретения.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Водная композиция для обработки геологической формации, через которую проходит ствол скважины, содержащая:
воду;
вязкоупругое поверхностно-активное вещество, при этом вязкоупругое поверхностно-активное ве-

щество имеет структуру в соответствии с формулой III



Формула III,

в которой R₁ представляет собой углеводородную группу, которая может быть с разветвленной или прямой цепью, ароматической, алифатической или олефиновой, и содержит от 17 до 26 атомов углерода, и может включать амин; R₂ представляет собой водород или алкильную группу, содержащую от 1 до 4 атомов углерода; R₃ представляет собой углеводородную группу, содержащую от 1 до 5 атомов углерода; и Y представляет собой электроноакцепторную группу;

хлористоводородную кислоту, присутствующую в концентрации от 7,5 до 45,7 мас.%,

ингибитор коррозии на основе поверхностно-неактивного замещенного аммонийсодержащего аминокислотного производного, и

водорастворимое замедляющее действие кислот средство в количестве от 1 до 40 мас.%, содержащее по меньшей мере одно из:

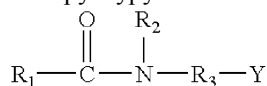
хлорида магния (MgCl₂),

мочевины,

производного мочевины, или

их сочетание.

2. Водная композиция по п.1, отличающаяся тем, что водорастворимое замедляющее действие кислот средство дополнительно содержит одно или несколько соединений из группы, состоящей из альфа-аминокислоты, бета-аминокислоты, гамма-аминокислоты, спирта с одним-пятью атомами углерода, поверхностно-активного вещества, имеющего структуру в соответствии с формулой I, и их комбинаций



Формула I,

в которой R₁ представляет собой углеводородную группу, которая может быть с разветвленной или прямой цепью, ароматической, алифатической или олефиновой, и содержит от 1 до 26 атомов углерода, и может включать амин; R₂ представляет собой водород или алкильную группу, содержащую от 1 до 4 атомов углерода; R₃ представляет собой углеводородную группу, содержащую от 1 до 5 атомов углерода; и Y представляет собой электроноакцепторную группу.

3. Водная композиция по п.1, отличающаяся тем, что вязкоупругое поверхностно-активное вещество представляет собой эруковый амидопропилдиметилбетаин.

4. Водная композиция по п.1, отличающаяся тем, что водная композиция находится в форме геля.

5. Водная композиция по п.4, где композиция имеет более низкую вязкость при pH ниже 0 по сравнению с вязкостью эквивалентной водной композиции, которая не содержит водорастворимое замедляющее действие кислот средство.

6. Водная композиция по п.1, имеющая вязкость при температурах от 70°F (21°C) до 200°F (93°C) и pH выше 3, которая выше вязкости эквивалентной водной композиции, которая не содержит водорастворимое замедляющее действие кислот средство.

7. Водная композиция по п.6, отличающаяся тем, что водорастворимое замедляющее действие кислот средство содержит хлорид магния (MgCl₂).

8. Способ обработки геологической формации, через которую проходит ствол скважины, включающий:

а) растворение водорастворимого замедляющего действие кислот средства в воде в количестве от 1 до 40 мас.% с образованием смеси, при этом водорастворимое замедляющее действие кислот средство содержит по меньшей мере одно из:

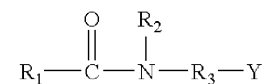
хлорида магния (MgCl₂),

мочевины,

производного мочевины, или

их сочетание;

б) одновременное или последовательное добавление в указанную смесь вязкоупругого поверхностно-активного вещества, при этом вязкоупругое поверхностно-активное вещество имеет структуру в соответствии с формулой III



Формула III,

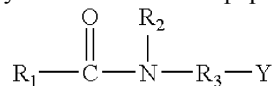
в которой R₁ представляет собой углеводородную группу, которая может быть с разветвленной или прямой цепью, ароматической, алифатической или олефиновой, и содержит от 17 до 26 атомов углерода,

и может включать амин; R_2 представляет собой водород или алкильную группу, содержащую от 1 до 4 атомов углерода; R_3 представляет собой углеводородную группу, содержащую от 1 до 5 атомов углерода; и Y представляет собой электроноакцепторную группу; и

хлористоводородной кислоты, присутствующей в концентрации от 7,5 до 45,7 мас.%;

с) осуществление обработки формации, соединенной по текучей среде со стволом скважины, с помощью нефтепромысловой жидкости для обработки, содержащей данную водную композицию.

9. Способ по п.8, отличающийся тем, что водорастворимое замедляющее действие кислот средство дополнительно содержит одно или несколько соединений из группы, состоящей из альфа-аминокислоты, бета-аминокислоты, гамма-аминокислоты, спирта с одним-пятью атомами углерода, поверхностно-активного вещества, имеющего структуру в соответствии с формулой I, и их комбинаций



Формула I,

в которой R_1 представляет собой углеводородную группу, которая может быть с разветвленной или прямой цепью, ароматической, алифатической или олефиновой, и содержит от 1 до 26 атомов углерода, и может включать амин; R_2 представляет собой водород или алкильную группу, содержащую от 1 до 4 атомов углерода; R_3 представляет собой углеводородную группу, содержащую от 1 до 5 атомов углерода; и Y представляет собой электроноакцепторную группу.

10. Способ по п.8, отличающийся тем, что вязкоупругое поверхностно-активное вещество представляет собой эруковый амидопропилдиметилбетаин.

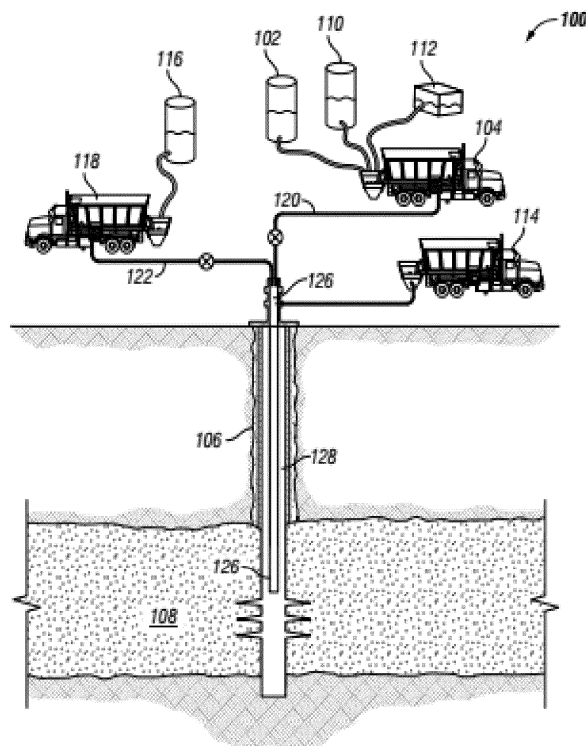
11. Способ по п.8, отличающийся тем, что водная композиция находится в форме геля.

12. Способ по п.8, отличающийся тем, что водная композиция имеет более низкую вязкость при pH ниже 0 по сравнению с вязкостью эквивалентной водной композиции, которая не содержит водорастворимое замедляющее действие кислот средство.

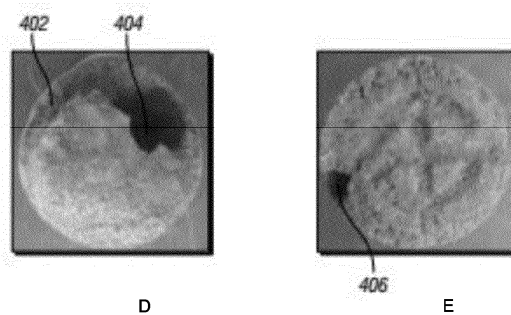
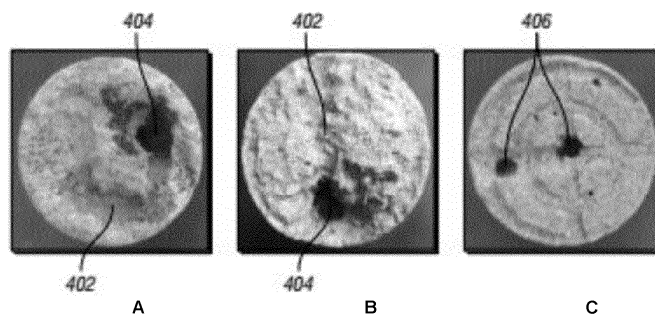
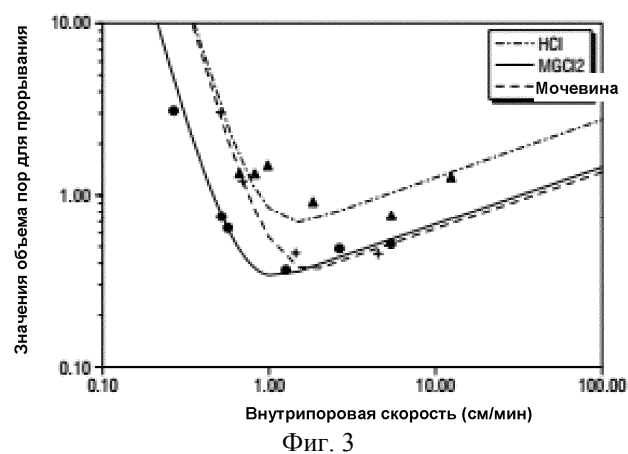
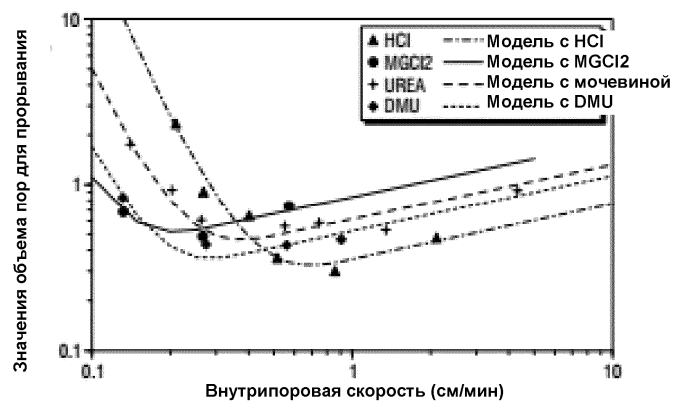
13. Способ по п.8, отличающийся тем, что водная композиция имеет вязкость при температурах от 70°F (21°C) до 200°F (93°C) и pH выше 3, которая выше вязкости эквивалентной водной композиции, которая не содержит водорастворимое замедляющее действие кислот средство.

14. Способ по п.13, отличающийся тем, что водорастворимое замедляющее действие кислот средство содержит хлорид магния (MgCl_2).

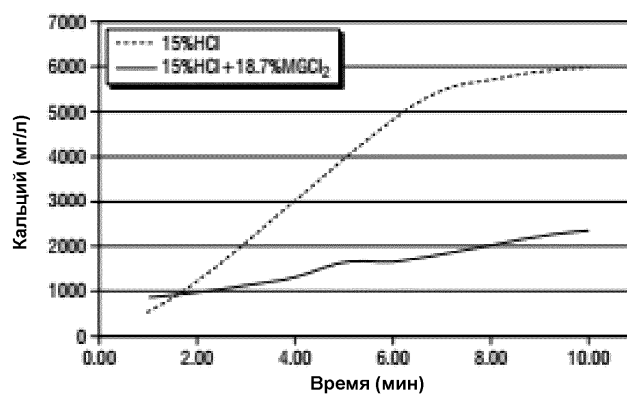
15. Способ по п.8, дополнительно включающий добавление в указанную смесь ингибитора коррозии на основе поверхностно-неактивного замещенного аммонийсодержащего аминокислотного производного.



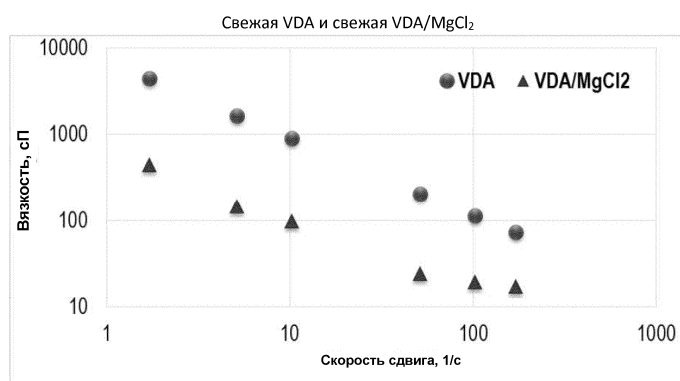
Фиг. 1



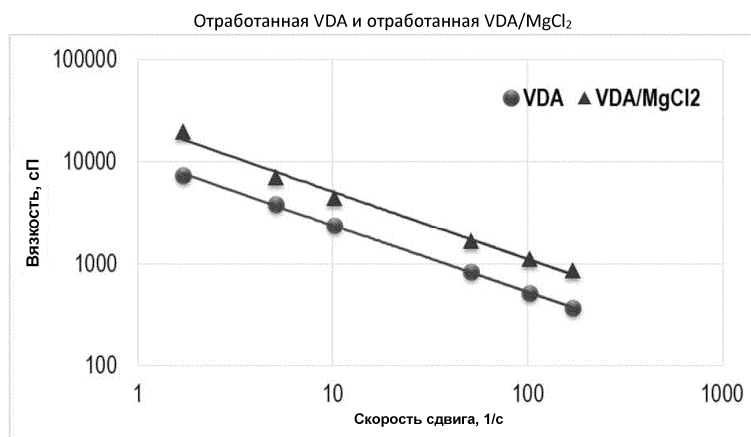
Фиг. 4А-Е



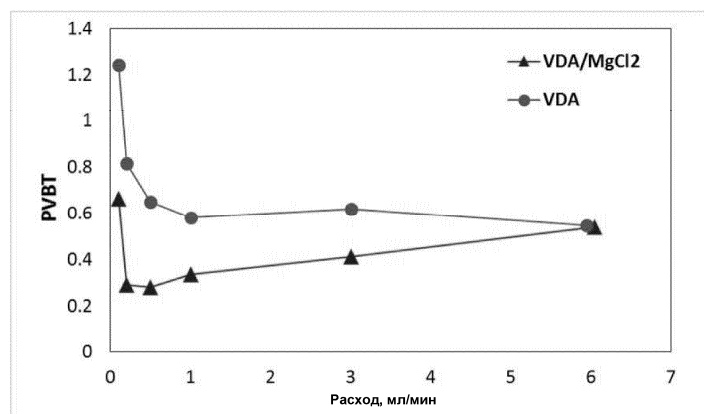
Фиг. 5



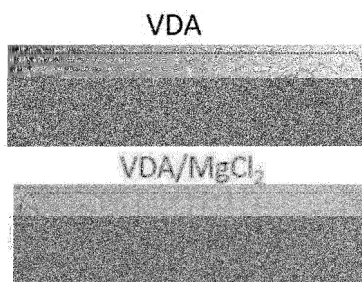
Фиг. 6



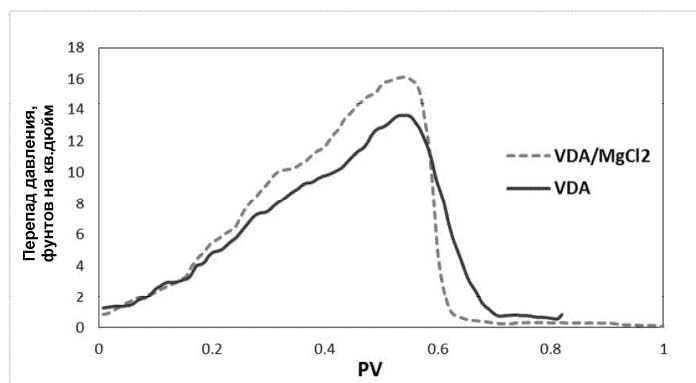
Фиг. 7



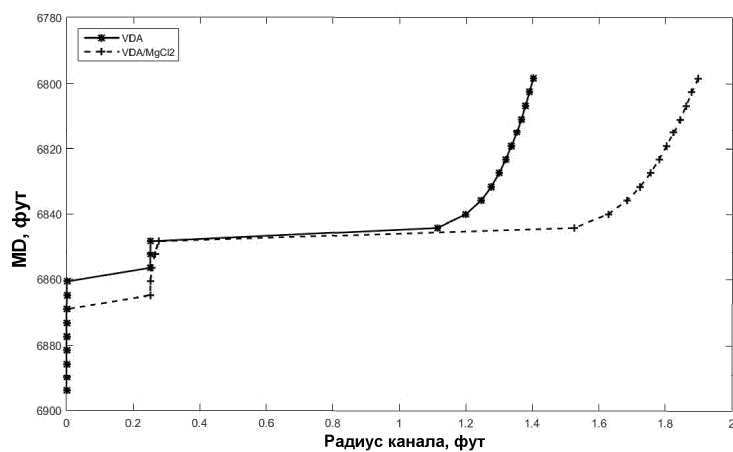
Фиг. 8



Фиг. 9

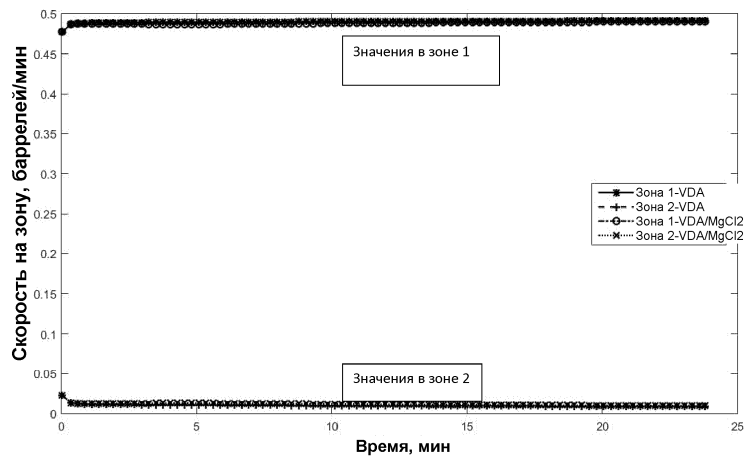


Фиг. 10



100 мД/1 мД; скорость закачивания 0,5 барреля/мин

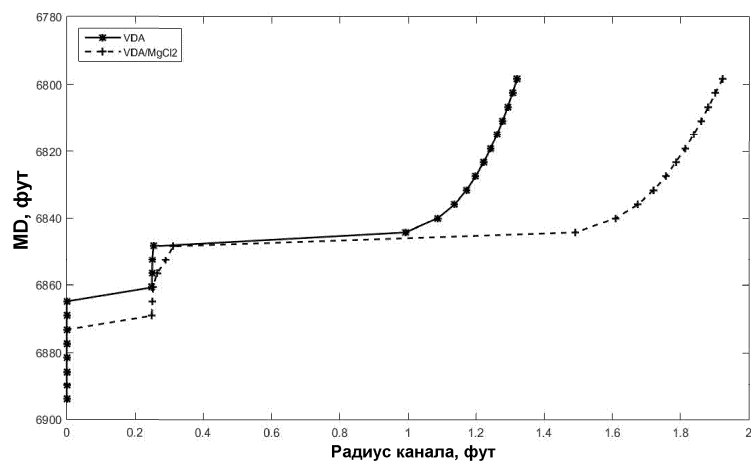
Фиг. 11



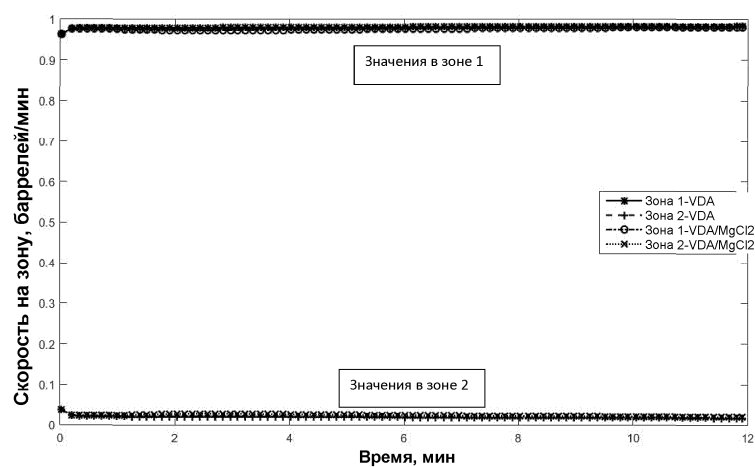
100мД/1 мД; скорость закачивания 0,5 барреля/мин

Фиг. 12

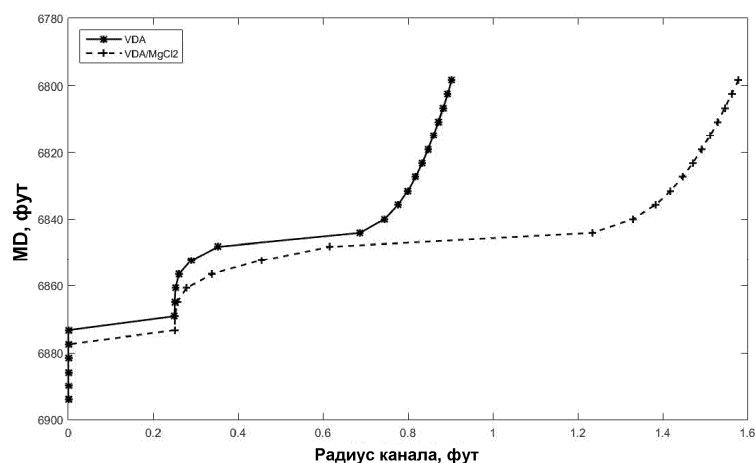
041391



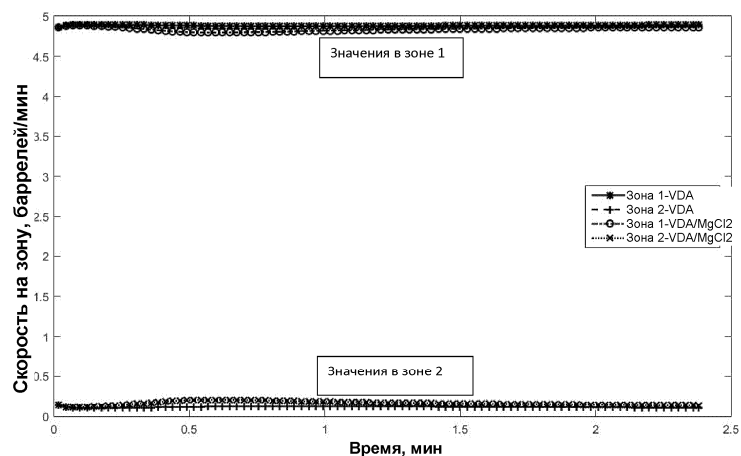
Фиг. 13



Фиг. 14

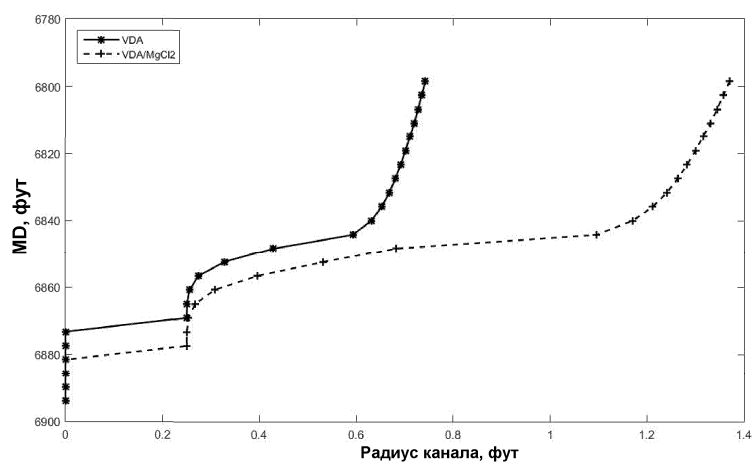


Фиг. 15



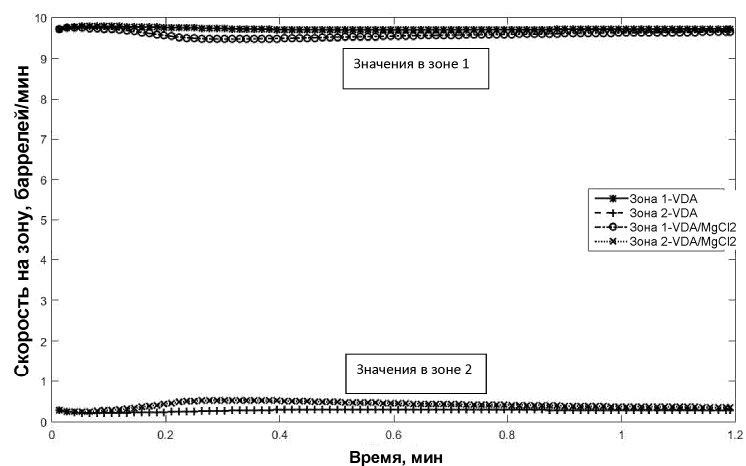
100 мД/1 мД; скорость закачивания 5 баррелей/мин

Фиг. 16



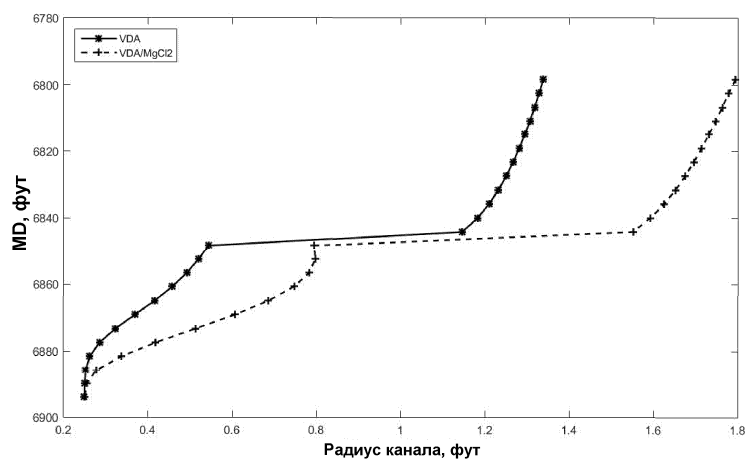
100 мД/1 мД; скорость закачивания 10 баррелей/мин

Фиг. 17

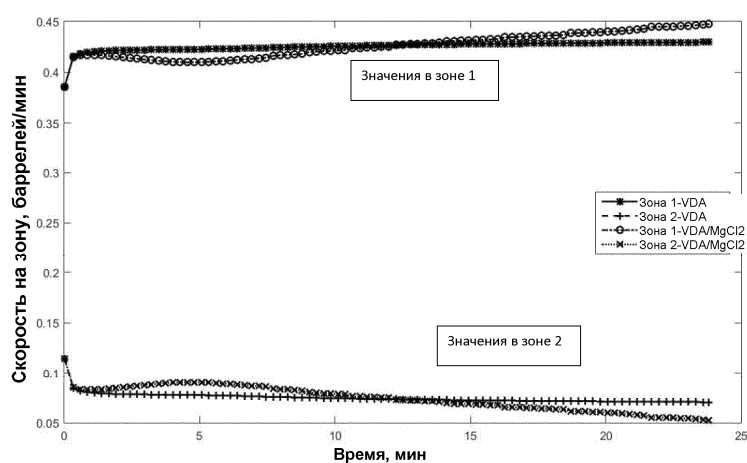


100 мД/1 мД; скорость закачивания 10 баррелей/мин

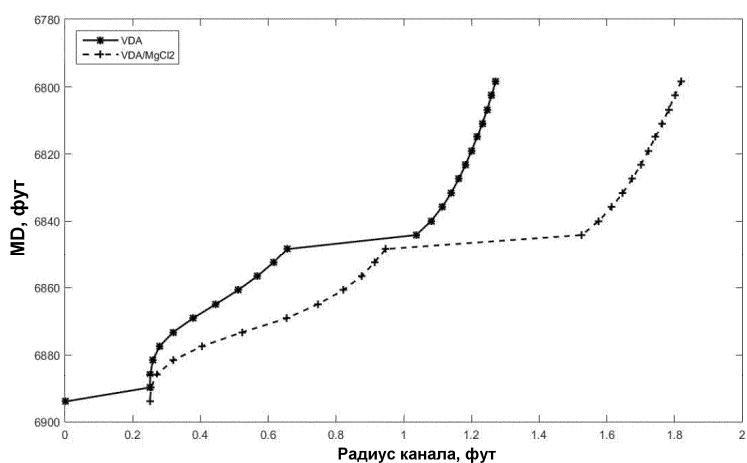
Фиг. 18



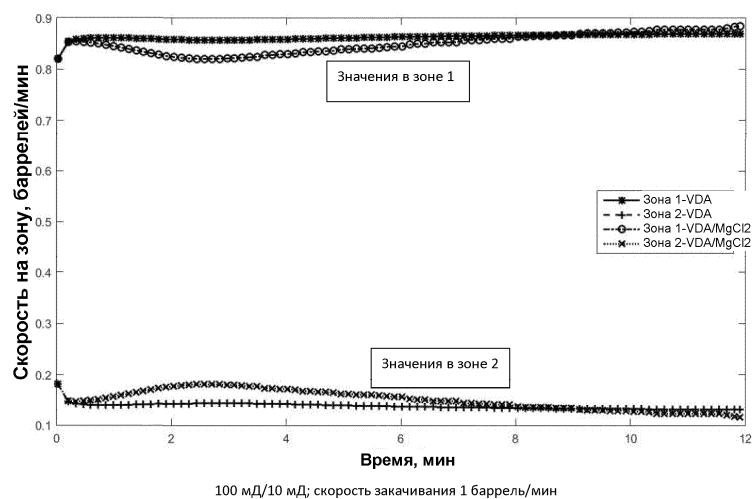
Фиг. 19



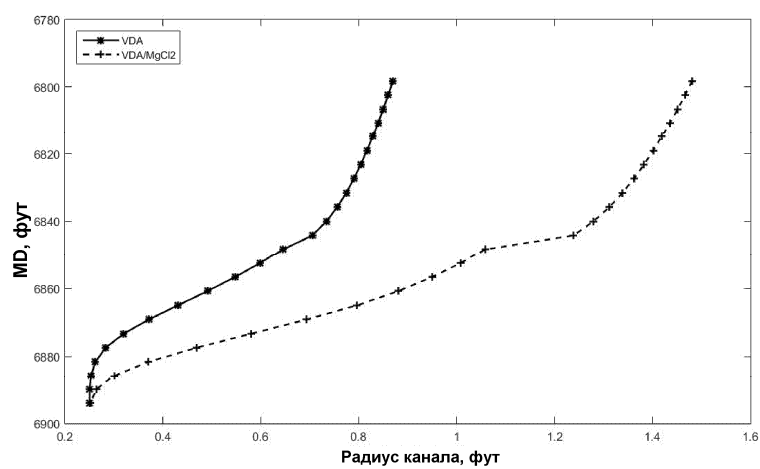
Фиг. 20



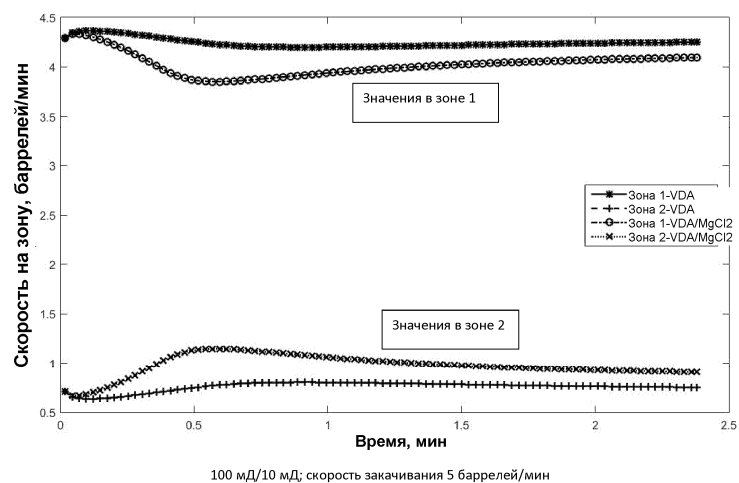
Фиг. 21



Фиг. 22

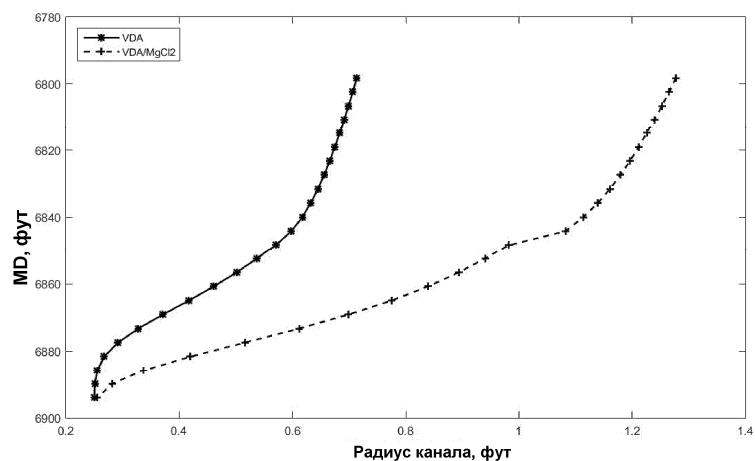


Фиг. 23



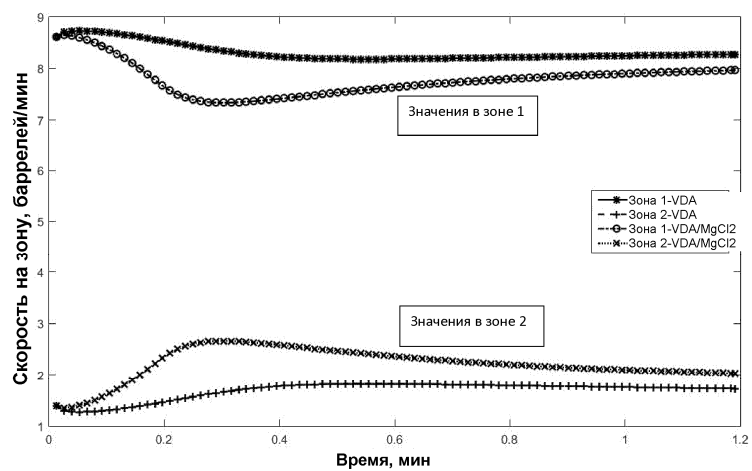
Фиг. 24

041391



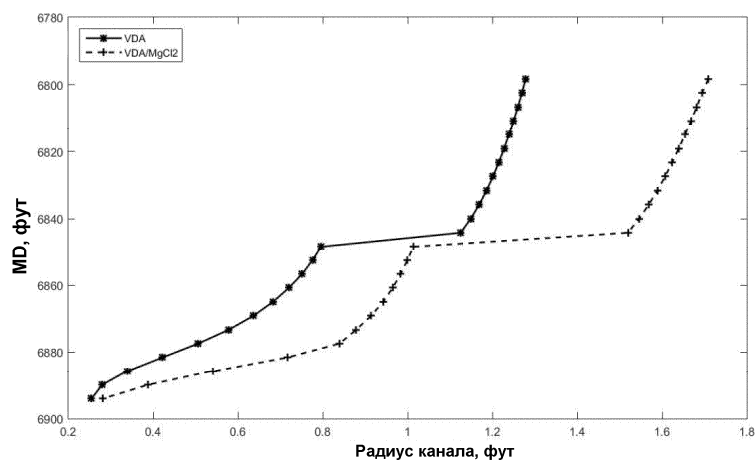
100 мД/10 мД; скорость закачивания 10 баррелей/мин

Фиг. 25



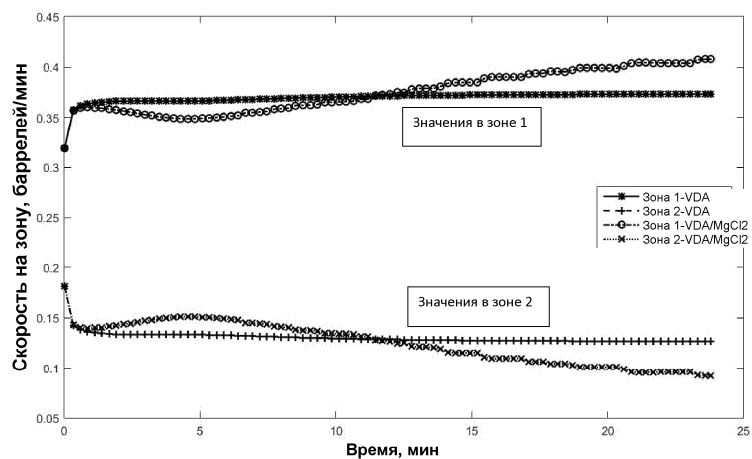
100 мД/10 мД; скорость закачивания 10 баррелей/мин

Фиг. 26



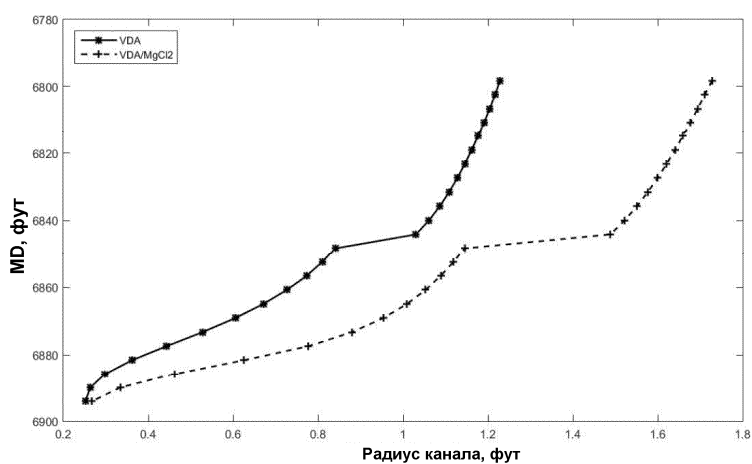
100 мД/20 мД; скорость закачивания 0,5 барреля/мин

Фиг. 27



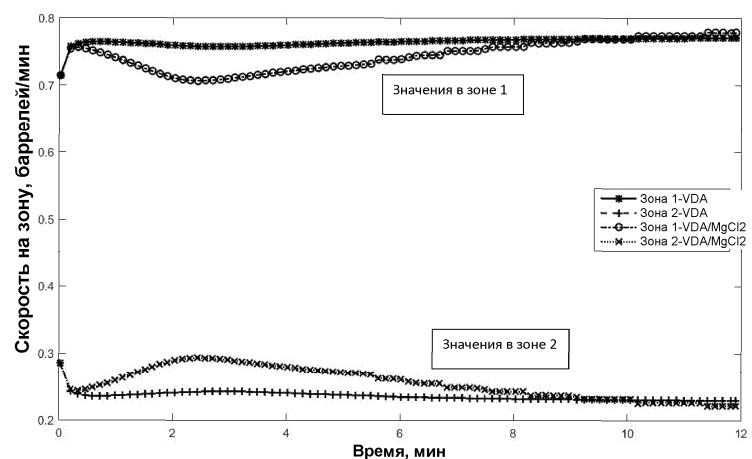
100 мД/20 мД; скорость закачивания 0,5 барреля/мин

Фиг. 28



100 мД/20 мД; скорость закачивания 1 баррель/мин

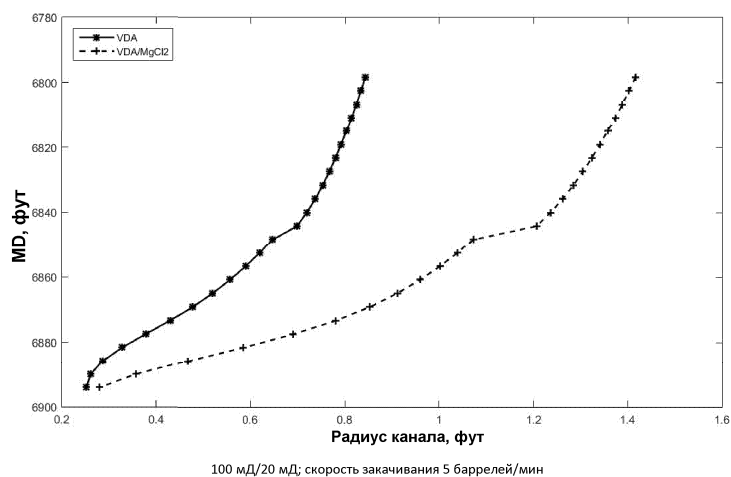
Фиг. 29



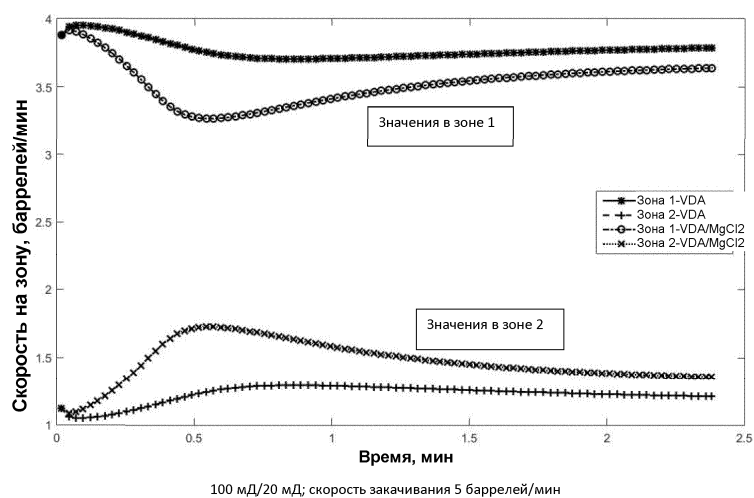
100 мД/20 мД; скорость закачивания 1 баррель/мин

Фиг. 30

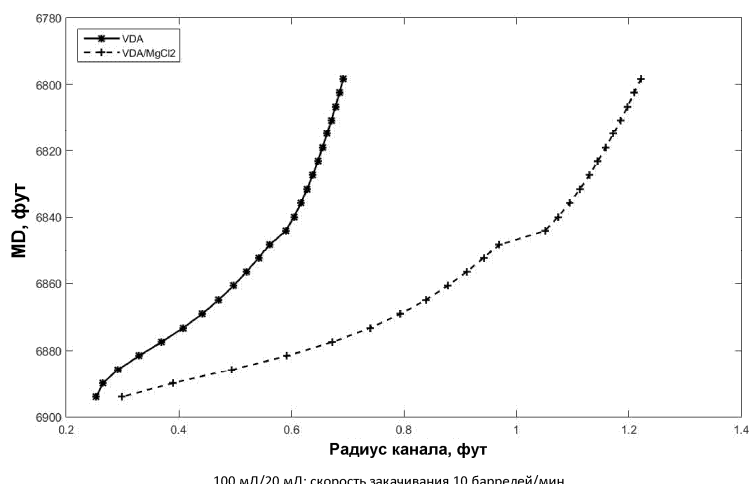
041391



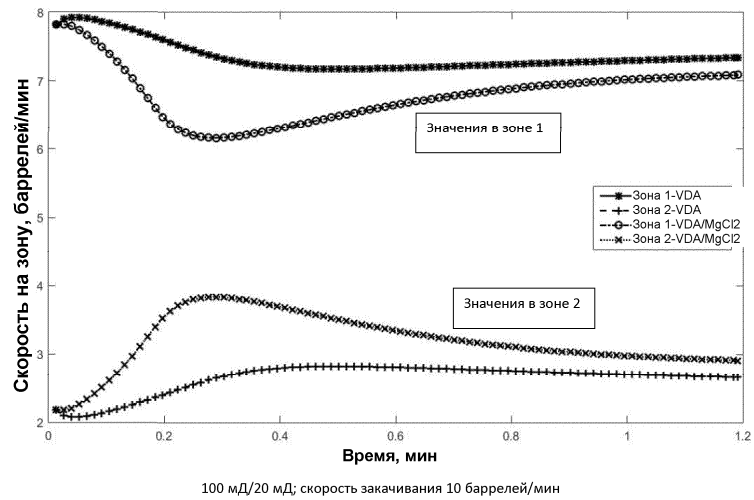
Фиг. 31



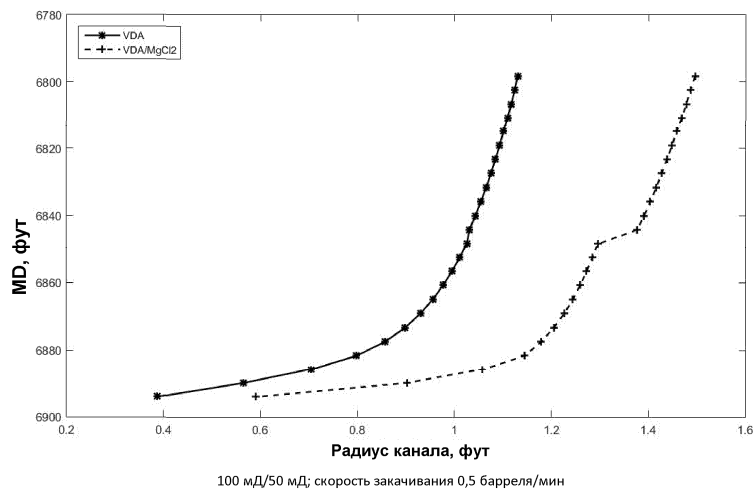
Фиг. 32



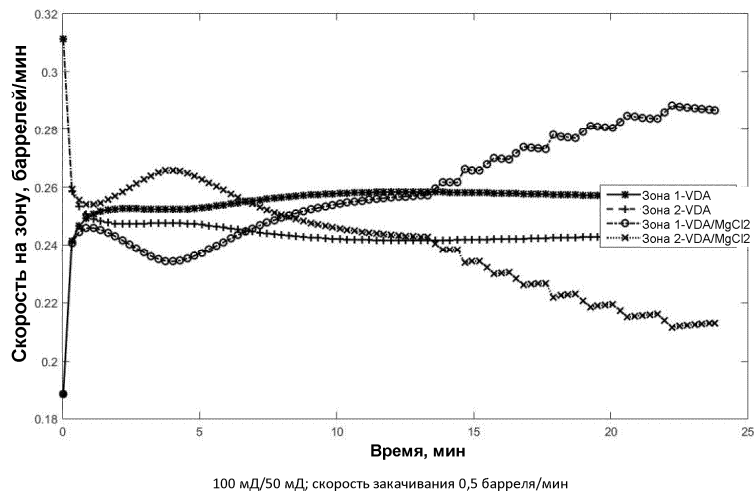
Фиг. 33



Фиг. 34

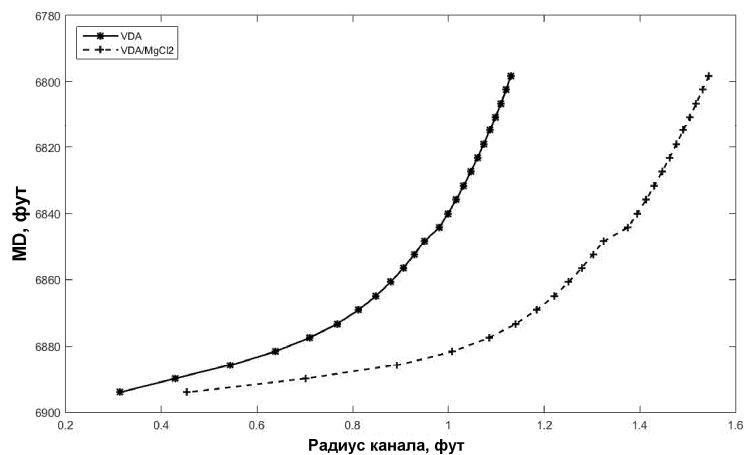


Фиг. 35



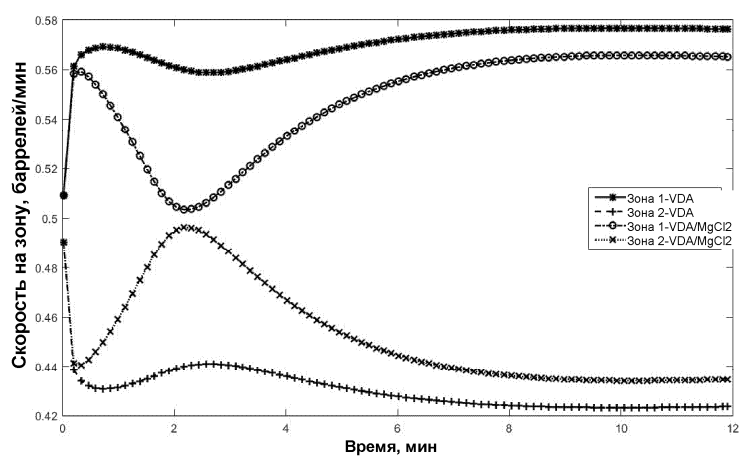
Фиг. 36

041391



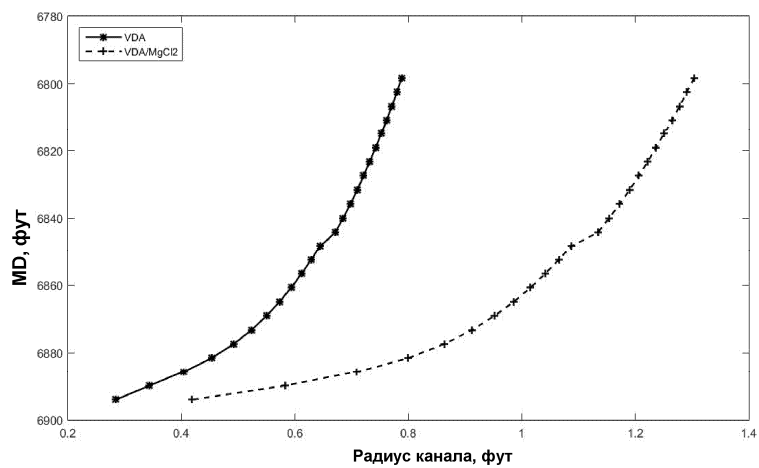
100 мД/50 мД; скорость закачивания 1 баррель/мин

Фиг. 37



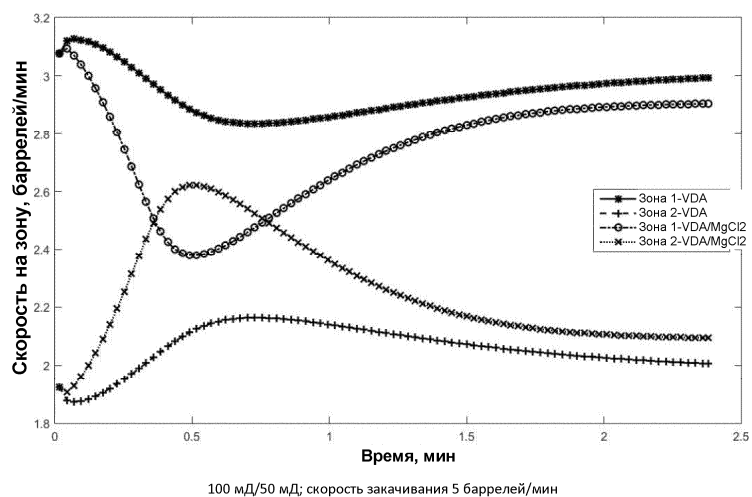
100 мД/50 мД; скорость закачивания 1 баррель/мин

Фиг. 38

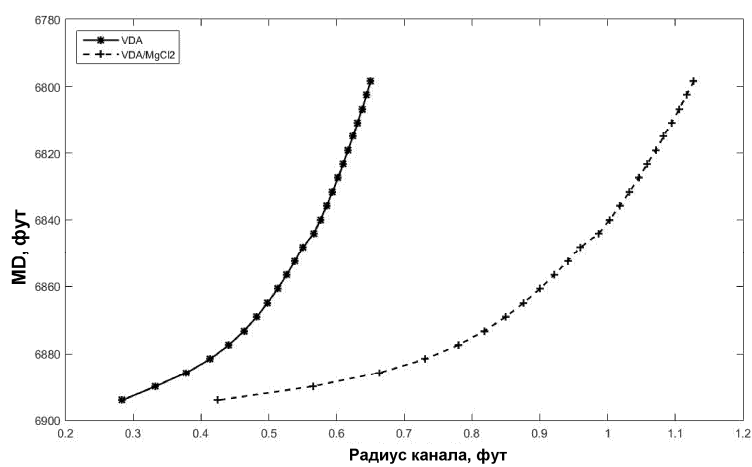


100 мД/50 мД; скорость закачивания 5 баррелей/мин

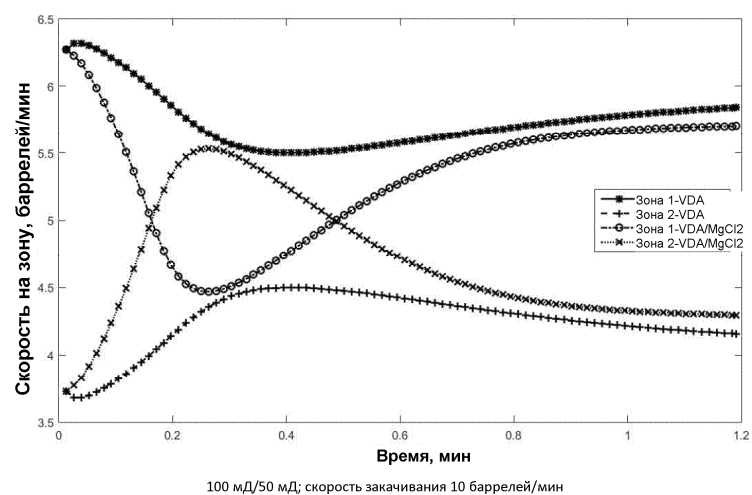
Фиг. 39



Фиг. 40



Фиг. 41



Фиг. 42



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

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