

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 202192224 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2022.01.12

(22) Дата подачи заявки
2020.02.11

(51) Int. Cl. C09K 8/592 (2006.01)
C09K 8/62 (2006.01)
C09K 8/70 (2006.01)
C09K 8/92 (2006.01)
C09K 8/94 (2006.01)

(54) ОБРАБОТКА ПОДЗЕМНЫХ ПЛАСТОВ

(31) 1901923.1

(32) 2019.02.12

(33) GB

(86) PCT/GB2020/050311

(87) WO 2020/165574 2020.08.20

(71) Заявитель:
ИННОСПЕК ЛИМИТЕД (GB)

(72) Изобретатель:
Макробби Айан Малкольм, Тренхолм
Уильям (GB)

(74) Представитель:
Хмара М.В. (RU)

(57) Описан способ обработки подземного пласта, где способ включает приведение пласта в контакт со следующими веществами: (а) сульфатом аммония; и (b) окислителем, выбранным из перхлората или нитрита или их комбинаций; и/или (с) кислотой.

A1

202192224

202192224

A1

ОБРАБОТКА ПОДЗЕМНЫХ ПЛАСТОВ

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

Настоящее изобретение относится к обработке подземных пластов, например, к осуществлению разрыва пластов (геологических формаций) и/или к стимуляции (интенсификации) притока углеводорода, например, нефти и/или газа.

ПРЕДШЕСТВУЮЩИЙ УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

Извлечение запасов нефти и газа, захваченных в слабопроницаемых резервуарах, таких как сланцевые пласты и труднопроницаемые для газа породы, традиционными способами сопряжено с трудностями и высокими затратами. Для увеличения добычи из таких пластов необходимо создать широкомасштабную и сложную сеть трещин. Одним из наиболее часто применяемых способов является гидравлический разрыв (гидроразрыв) пласта. Несмотря на то, что в результате гидравлического разрыва пласта действительно образуются трещины, разброс и сложность трещинных систем могут быть недостаточны для максимального извлечения нефти, и, кроме того, использование больших объемов текучих сред для гидроразрыва приводит к высокой стоимости работ и может повреждать пласты. Таким образом, имеется необходимость в создании дополнительных способов дальнейшего повышения производительности нефтедобывающих скважин, например, скважин, подвергнутых гидроразрыву. Применение подходящего способа вторичного гидроразрыва приводит к образованию новых микротрещин/трещин, расширению существующих микротрещин/трещин или раскрытию природных трещин. Такой способ вторичного гидроразрыва повышает сложность сети трещин и стимулирует объем резервуара (общий объем породы-коллектора, в которой образуются трещины).

Уже были предложены разнообразные способы и композиции для проведения гидроразрыва. Однако известные способы могут быть дорогостоящими и/или требовать применения коррозионно активных химических средств. Кроме того, некоторые известные способы включают введение в пласт диоксида углерода и/или образование в пласте диоксида углерода. Образование в пласте больших количеств диоксида углерода может быть нежелательным, поскольку он может поглощаться нефтью и/или образовывать угольную кислоту, что может быть нежелательным.

В настоящее время имеется насущная необходимость создания улучшенных способов и химических средств для проведения гидроразрыва.

Генерация теплоты и газа внутри скважины для проведения операции вторичного гидроразрыва известна. Однако в известных способах образуется ограниченное количество газа. Величины давления, развивающегося внутри пласта, показывают, что для создания давления, достаточного для преодоления ограничивающего горного давления внутри ствола скважины, требуется большое количество газа.

СВЕДЕНИЯ, ПОДТВЕРЖДАЮЩИЕ ВОЗМОЖНОСТЬ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ ИЗОБРЕТЕНИЯ

В основе предпочтительных примеров осуществления настоящего изобретения лежит обработка, например, гидроразрыв, подземных пластов посредством применения смеси химических веществ, которые способны вступать в экзотермическую реакцию и/или генерировать большие количества газа под землей. Комбинация теплоты и давления газа может быть применена для обработки пласта, например, для образования трещин (разрывов). Воздействие комбинации теплоты и газа может создавать новые трещины, расширять существующие трещины или создавать микротрещины внутри трещин, образованных при гидроразрыве. В предпочтительных примерах осуществления смесь химических веществ генерирует большие объемы газа на один моль реагентов смеси и высвобождает нетоксичные побочные продукты. Кроме того, в предпочтительных примерах осуществления в реакции химических веществ, применяемых для обработки, образуются относительно небольшие количества диоксида углерода или предпочтительно диоксид углерода по существу не образуется.

Задача настоящего изобретения состоит в устранении проблем, связанных с гидроразрывом и/или стимуляцией притока углеводородов в пластах.

Первый аспект изобретения относится к способу обработки подземного пласта, где способ включает приведение пласта в контакт со следующими веществами:

(а) сульфаматом аммония;

(b) окислителем, выбранным из перхлората или нитрита или их комбинаций;

и/или

(с) кислотой (например, называемой в настоящей работе кислотой (АА)).

В одном из примеров осуществления способ может включать приведение в контакт с соединениями, указанными в пунктах (a) и (b) или в пунктах (a) и (c). Предпочтительно, однако, способ включает обработку подземного пласта соединениями, указанными в пунктах (a), (b) и (c).

- 5 Предпочтительным перхлоратом является перхлорат щелочного металла, и особенно предпочтительным является перхлорат натрия.

Предпочтительно окислитель выбран из перхлората или нитрита, и более предпочтительно окислитель включает перхлорат или нитрит, но не оба эти реагента.

- 10 Предпочтительно, при выборе между перхлоратом и нитритом предпочтительным является нитрит. В водном растворе нитрит предпочтительно способен генерировать нитрит-ионы.

- Нитрит может быть выбран из нитритов щелочных металлов, нитритов щелочноземельных металлов, нитрита аммония или органических нитритов. Нитрит
15 предпочтительно выбран из нитрита лития, нитрита натрия, нитрита калия, нитрита кальция, нитрита магния, нитрита аммония и комбинаций перечисленных веществ. Нитрит предпочтительно представляет собой нитрит натрия.

- Сульфамат аммония и окислитель, в частности нитрит, предпочтительно приводят в контакт друг с другом, что приводит к протеканию реакции, и в пласте
20 генерируется азот. В одном из примеров осуществления диоксид углерода не может генерироваться в пласте в результате осуществления способа.

- Отношение (A) определяют как отношение количества молей сульфамата аммония к количеству молей окислителя, приводимых в контакт с пластом. Не существует минимального или максимального количества нитрита, требуемого для
25 осуществления изобретения, то есть отношение (A) может составлять любую величину, превышающую 0. Отношение (A) может составлять от 0,05 до 2,0, например, от 0,1 до 0,8, и предпочтительно отношение (A) составляет от 0,2 до 0,6.

- Способ предпочтительно включает приведение пласта в контакт с сульфаматом аммония, окислителем (например, нитритом) и кислотой (AA). Кислота
30 (AA) может быть одноосновной кислотой, солью одноосновной кислоты, многоосновной кислотой, неполной солью многоосновной кислоты или солью многоосновной кислоты.

Кислота (AA) может подходящим образом представлять собой любую водорастворимую кислоту Брёнстеда.

Кислота (AA) может быть минеральной кислотой, неорганической кислотой или органической кислотой.

5 Кислота (AA) может быть выбрана из: HCl, HF, муравьиной кислоты, молочной кислоты, фосфорной кислоты, сульфаминовой кислоты, бисульфата аммония, уксусной кислоты, щавелевой кислоты, азотной кислоты, угольной кислоты, азотистой кислоты, серной кислоты, лимонной кислоты, пропионовой кислоты, молочной кислоты, тригалогенуксусных кислот и предшественников кислот, из которых в условиях, характерных для ствола скважины, образуются кислоты, 10 таких как ангидриды, соли тригалогенуксусной кислоты, например, трихлорацетат аммония, или сложные эфиры, такие как триацетин (триацетилглицерин), метилацетат, или димеры, олигомеры или полимеры гидроксикислот, таких как молочная кислота. Кислота (AA) может быть выбрана из: HCl, сульфаминовой 15 кислоты и бисульфата аммония или их смесей. Кислота (AA) предпочтительно включает один или более атомов азота.

Кислота (AA) предпочтительно способна реагировать, например, с другими материалами, контактирующими с пластом, с образованием газа, где образующийся газ предпочтительно включает атомы азота, поставляемые кислотой (AA). Таким 20 образом, способ предпочтительно представляет собой способ обработки подземного пласта, включающий образование в пласте газа. Газ может подходить для разрыва пласта на участке, находящемся вблизи или внутри области, в которой образуется этот газ.

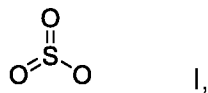
В настоящей работе термин “газ” включает продукты, находящиеся в 25 газообразном состоянии при стандартной температуре и стандартном давлении (сокращенно “СТД”) (что составляет 0°C и 1 атм. ($1,013 \cdot 10^5$ Па)).

Предпочтительно газ, получаемый, как указано выше, в реакции кислоты (AA), представляет собой газ, содержащий атом азота (например, N₂).

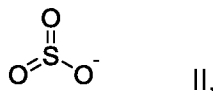
30 Таким образом, при использовании, как указано выше, кислоты (AA), кислота может быть обработана таким образом, что она образует газ, который может дополнять газ, получаемый по реакции сульфамата аммония и окислителя, например, нитрита.

Предпочтительно кислота (AA) включает атом азота.

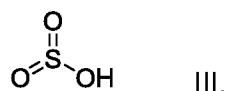
Предпочтительно кислота (AA) включает фрагмент



например, фрагмент



или фрагмент



Кислота (AA) может включать фрагмент NH_2 , такой как фрагмент, содержащийся в сульфаминовой кислоте или в бисульфате аммония (например, где фрагмент NH_2 представляет собой часть иона NH_4^+).

Кислота (AA) предпочтительно выбрана из сульфаминовой кислоты и бисульфата аммония. Может быть выбрана смесь кислот, например, вышеуказанных кислот.

Отношение (B), определяемое как отношение количества молей сульфамата аммония к общему количеству молей кислоты (приводимых в контакт с пластом и/или реагирующих с сульфаматом аммония и окислителем в пласте), может превышать 0 и может составлять 10 или менее. Отношение (B) может составлять от 0,1 до 2,5, подходящим образом от 0,2 до 1,5, предпочтительно от 0,4 до 1,1.

Общее количество молей кислоты может включать суммарное количество молей кислоты (AA) и любой другой кислоты, приведенной в контакт с пластом и/или реагирующей с сульфаматом и окислителем в пласте.

В одном из предпочтительных примеров осуществления кислота, применяемая для обработки, сама может передавать газу, образующемуся в способе, атомы (не являющиеся атомами водорода). Отношение (C), определяемое как отношение количества молей сульфамата аммония к суммарному количеству молей одной или более кислот, предназначенных для реакции, например, с другими

материалами, приведенными в контакт с пластом, где в реакции происходит передача атомов (не являющихся атомами водорода) газу (например, азоту), образующемуся в способе, может превышать 0 и может составлять 10 или менее. Отношение (C) может составлять от 0,1 до 2,5, подходящим образом от 0,2 до 1,5, предпочтительно от 0,4 до 1,1.

Для отдачи атомов (не являющихся атомами водорода) образующемуся газу кислота может включать атом азота. Отношение (D), определяемое как отношение количества молей сульфамата аммония к суммарному количеству молей одной или более кислот (приводимых в контакт с пластом и/или реагирующих с сульфаматом и нитритом в пласте), которые включают атом азота, например, как указано, фрагмент NH_2 , может превышать 0 и может составлять 10 или менее. Отношение (D) может составлять от 0,1 до 2,5, подходящим образом от 0,2 до 1,5, предпочтительно от 0,4 до 1,1.

Предпочтительными кислотами, которые, как описано, передают атомы газу, могут быть сульфаминовая кислота и бисульфат аммония. Отношение (E), определяемое как отношение количества молей сульфамата аммония к суммарному количеству молей сульфаминовой кислоты и бисульфата аммония (приводимых в контакт с пластом и/или реагирующих с сульфаматом и нитритом в пласте), может превышать 0 и может составлять 10 или менее. Отношение (E) может составлять от 0,1 до 2,5, подходящим образом от 0,2 до 1,5, предпочтительно от 0,4 до 1,1.

Отношение (H), определяемое как отношение количества молей окислителя к общему количеству молей кислоты (приводимых в контакт с пластом и/или реагирующих с сульфаматом аммония и окислителем в пласте), может составлять от 0,5 до 10, предпочтительно от 0,6 до 5,0, более предпочтительно от 0,75 до 4,0 и наиболее предпочтительно от 0,9 до 3,5.

Отношение (I), определяемое как отношение количества молей окислителя к суммарному количеству молей одной или более кислот, предназначенных для реакции, например, с другими материалами, приведенными в контакт с пластом, с целью образования газа (например, азота), как описано, может составлять от 0,5 до 10, предпочтительно от 0,6 до 5, более предпочтительно от 0,75 до 4,0 и, в частности, от 0,9 до 3,5.

Таким образом, предпочтительно, кислота не просто катализирует другую реакцию, а непосредственно участвует в образовании газа, предоставляя

образующемуся газу атомы, отличные от атомов водорода (например, предоставляя атомы азота).

Сульфамат аммония может быть предоставлен в виде суспензии, эмульсии или раствора. Сульфамат аммония может быть предоставлен в воде, и способ может включать выбор водного раствора сульфамата аммония. Раствор может иметь любую подходящую концентрацию, вплоть до образования насыщенного раствора. Сульфамат аммония может быть заключен в капсулы или может быть не заключен в капсулы, материал которых, например, способен замедлять реакцию с нитритом и/или кислотой (АА) при контакте с ними. Сульфамат аммония предпочтительно не заключен в капсулы.

Окислитель, например, нитрит может быть предоставлен в виде суспензии, эмульсии или раствора. Нитрит может быть предоставлен в воде, и способ может включать выбор водного раствора нитрита. Раствор может иметь любую подходящую концентрацию, вплоть до образования насыщенного раствора. Нитрит может быть заключен в капсулы или может быть не заключен в капсулы, материал которых, например, способен замедлять реакцию с сульфаматом и/или кислотой (АА) при контакте с ними. Нитрит предпочтительно не заключен в капсулы.

Если способ, как описано, включает применение кислоты (АА), то кислота (АА) может быть предоставлена в воде, например, в виде раствора или суспензии в воде. Кислота (АА) может быть заключена в капсулы или может быть не заключена в капсулы. Кислота (АА) предпочтительно не заключена в капсулы, материал которых, например, способен замедлять реакцию с сульфаматом аммония.

Кроме образования газа, как было описано, в способе также может выделяться теплота, облегчающая обработку пласта.

Способ обработки подземного пласта может быть применен для обработки любого подземного пласта, которой может способствовать полезный эффект быстрого выделения газа или тепла реакции, например, для усиления притока (облегчения извлечения) углеводородов. Способ может включать обработку подземного пласта при бурильных работах, работах по интенсификации (стимуляции) притока, работах по гидравлической интенсификации притока, при борьбе с пескопроявлением, операциях заканчивания скважины, при борьбе с отложениями в скважине, при образовании водяного барьера, при работе по стабилизации неустойчивых глин, при разрыве пласта пеной, при гидроразрыве,

совмещенном с установкой гравийного фильтра, при установке гравийных фильтров, при укреплении ствола скважины, при устранении провисания, при кислотной обработке, при щелочной обработке, при удалении отложений, при пароциклической обработке скважины, в способе ингибирования “взлома скважины”,
 5 при устранении повреждения ствола скважины, при прочистке перфорации, при снижении гидростатического давления в скважине, при высвобождении прихваченных гибких НКТ (насосно-компрессорных труб, наматываемых на барабан) и/или трубопроводов, при повторном нагнетании давления в резервуаре, при ограничении добычи минерального сырья, для отведения потоков флюида в
 10 дальней зоне, для уменьшения осаждения пропанта, для снижения количества осыпавшегося в скважину песка, для повышения сложности системы трещин или при осуществлении гидроразрыва.

Способ обработки пласта может представлять собой “пароциклическую обработку скважины”.

15 Пароциклическая обработка скважины представляет собой способ повторного нагнетания давления в прискважинной зоне резервуара и снижения вязкости нефти в окружающей породе. Вязкость нефти может быть понижена нагнетанием давления в резервуаре с помощью газа или текучей среды (флюида), включающей диоксид углерода, который растворяется в нефти и снижает ее
 20 вязкость. Давление в резервуаре может быть повышено посредством проведения любых реакций согласно изобретению, протекающих с образованием газа. Типичная пароциклическая обработка скважины включает первый этап (i) размещения газообразующих химических веществ в стволе скважины и протекания реакции этих веществ до достижения требуемого давления и второй этап “остановки скважины”
 25 (ii), во время которого останавливают фонтанирование скважины. Этап остановки скважины может длиться целые сутки или в течение ночи. После открытия скважины добыча может быть возобновлена.

Способ обработки подземного пласта может представлять собой способ ингибирования “взлома скважины”.

30 “Взлом скважины” происходит, если скважины были пробурены слишком близко друг к другу, и трещины, образовавшиеся в недавно пробуренной скважине, достигают продуктивной зоны более старой скважины и проникают через эту зону, в некоторых случаях вызывая повреждения более старой скважины. Трещины главным образом распространяются через слабые места в пласте, и, таким

образом, повышение давления в и вокруг более старой скважины может перенаправить и/или отклонить новые трещины от более старых скважин. Нагнетание давления в более старой скважине может быть произведено за счет контакта сульфамата аммония, окислителя, в частности нитрита, и кислоты (АА) в

5 стволе более старой скважины. Обработка может быть произведена в виде однократной обработки, или, для поддержания требуемого давления, закачка сульфамата аммония, окислителя, в частности нитрита, и кислоты (АА), может быть непрерывной.

Способ может включать обработку подземного пласта, например, для

10 разрыва пласта или повышения сложности сети трещин и/или стимуляции притока углеводородов, например, нефти и/или газа. Под стимуляцией притока углеводородов подразумевают способ, улучшающий течение углеводородов из пласта в продуктивную скважину. Более предпочтительно способ включает обработку подземного пласта для разрыва пласта или повышения сложности сети

15 трещин с целью улучшения притока углеводорода, например, нефти и/или газа. Например, способ может быть применен для расширения существующих трещин, создания новых трещин или создания микротрещин, распространяющихся за пределы гидравлического разрыва.

Предпочтительно способ применяют для: интенсификации притока,

20 гидравлической интенсификации притока, пароциклической обработки скважины, в способе ингибирования “взлома скважины”, для устранения повреждения ствола скважины, прочистки перфорации, снижения гидростатического давления в скважине, для высвобождения прихваченных гибких НКТ и/или трубопроводов, для повторного нагнетания давления, для ограничения добычи минерального сырья,

25 для отведения потоков флюида в дальней зоне, для уменьшения осаждения пропанта, для снижения количества осыпавшегося в скважину песка, для повышения сложности системы трещин или для осуществления гидроразрыва.

Способ обработки пласта может включать устранение повреждения ствола скважины.

Способ обработки пласта может представлять собой высвобождение

30 прихваченных гибких НКТ и/или трубопроводов.

Способ обработки пласта может включать очистку оборудования, например, бурового оборудования, такого как гибкие НКТ, находящиеся под землей.

Образующийся газ может быть направлен на очистку оборудования под давлением газа, с помощью которого из оборудования выдувают масляные (нефтесодержащие) и/или другие твердые/жидкие загрязняющие вещества.

5 Способ обработки пласта может включать операцию повторного нагнетания давления в резервуаре.

Способ обработки пласта может включать отведение потоков флюида в дальней зоне.

Способ обработки пласта может включать уменьшение осаждения пропанта.

Способ обработки пласта может включать операцию стимуляции притока.

10 В одном из примеров осуществления сульфамат аммония, описанный в подпункте (а), и окислитель, выбранный из перхлората и нитрита, как описано в подпункте (b), могут быть введены в различные стволы скважин, после чего реагенты диффундируют через пласт до тех пор, пока они не начинают контактировать друг с другом и реагировать друг с другом в пласте. В этом случае
15 стволы скважин предпочтительно находятся рядом друг с другом. Давление и концентрации реагентов могут быть подходящим образом выбраны, чтобы обеспечить протекание реакции по существу в определенном участке внутри пласта. Такой способ размещения реагентов внутри скважины может быть применен
20 для проведения повторного нагнетания давления в резервуаре, ограничения добычи минерального сырья, для устранения повреждений или для отклонения получаемых в результате гидравлического разрыва трещин в дальней зоне.

Подземный пласт может включать нефтегазоматеринскую породу, содержащую углеводороды (например, нефть или природный газ), и может включать сланец, песчаник или известняк, или смеси перечисленных пород.
25 Подземный пласт может находиться под толщей морской воды.

Способ согласно первому аспекту предпочтительно представляет собой способ обработки пласта с целью стимуляции пласта, например, для усиления притока углеводородов, например, нефти или газа из пласта. Способ может включать обработку пласта для образования или усиления распространения
30 разрыва в пласте. Способ предпочтительно включает обработку уже разорванного пласта, причем способ выполняют с целью усиления существующей сети трещин

и/или дополнительной стимуляции притока углеводородов из существующего пласта.

Способ может включать введение пропанта и/или микропропанта в пласт так, что он проникает в трещины, образованные при выполнении способа. Пропант и/или микропропант может быть включен в композицию, вводимую в пласт после обработки пласта сульфаматом аммония, окислителем и необязательно другими реагентами, как было описано.

Способ также может включать введение пропанта и/или микропропанта в составе одной или более применяемых в способе композиций для расклинивания трещин или микротрещин, образующихся в результате обработки.

Способ может включать введение сульфамата аммония, например, в водном растворе, в пласт. Сульфамат аммония может быть направлен в тот участок пласта, который нуждается в обработке, например, в проведении разрыва и/или стимуляции. Способ может включать введение сульфамата аммония через нагнетательную скважину. Для подачи сульфамата аммония к требуемому участку могут быть применены гибкие НКТ (или подобное оборудование).

Способ может включать введение окислителя, предпочтительно нитрита, например, в водном растворе, в пласт. Окислитель, предпочтительно нитрит, может быть направлен в тот участок пласта, который нуждается в обработке, например, в проведении разрыва и/или стимуляции. Способ может включать введение окислителя, предпочтительно нитрита, в подземный пласт, например, через подходящую скважину, такую как нагнетательная скважина. Способ может включать введение окислителя, предпочтительно нитрита, в продуктивную скважину. Для подачи окислителя, предпочтительно нитрита, в требуемый участок могут быть применены гибкие НКТ (или подобное оборудование).

Способ может включать введение в пласт кислоты (АА), например, в водном растворе. Кислота (АА) может быть направлена в тот участок пласта, который нуждается в обработке, например, в проведении разрыва и/или стимуляции. Способ может включать введение кислоты (АА) через нагнетательную скважину. Для подачи кислоты (АА) в требуемый участок могут быть применены гибкие НКТ (или подобное оборудование).

В некоторых примерах осуществления способа сульфамат аммония и окислитель, предпочтительно нитрит, предпочтительно не приводят в контакт друг с

другом в надземном участке. Их предпочтительно приводят в контакт под землей в процессе транспортировки или предпочтительно вблизи или внутри участка пласта, который необходимо обработать.

В других примерах осуществления может быть желательным осуществление
 5 контакта сульфамата аммония и окислителя, предпочтительно нитрита, в надземном участке и, предпочтительно, принятие мер для устранения или минимизации протекания реакции между этими реагентами. Принятие мер может включать регулирование pH композиции сульфамата аммония и окислителя, предпочтительно нитрита. Регулирование может включать добавление в
 10 композицию сульфамата аммония и окислителя, предпочтительно нитрита, щелочи для повышения и поддержания pH в диапазоне, препятствующем протеканию реакции сульфамата аммония и окислителя, предпочтительно нитрита. Например, pH может превышать 7, например, составлять по меньшей мере 8.

При осуществлении способа кислоту (AA) предпочтительно не приводят в
 15 контакт с сульфаматом аммония и окислителем, предпочтительно нитритом, в надземном участке. Ее предпочтительно приводят в контакт с сульфаматом аммония и/или нитритом под землей, предпочтительно внутри и/или вблизи того участка пласта, который необходимо обработать.

При осуществлении способа, например, при гидроразрыве пласта
 20 посредством образования в пласте газа, суммарное массовое процентное содержание композиции (F1) (например, водной композиции), включающей сульфамат аммония, композиции (F2) (например, водной композиции), включающей окислитель, предпочтительно нитрит, композиции (F3) (например, водной композиции), включающей кислоту (AA), вводимых в пласт, составляет по меньшей
 25 мере 80% масс., предпочтительно по меньшей мере 90% масс., более предпочтительно по меньшей мере 98% масс. от общей массы материалов, вводимых в пласт при проведении операций гидроразрыва пласта посредством образования в пласте газа, как было указано выше. Во избежание неясностей
 30 следует отметить, что вышеуказанное суммарное массовое процентное содержание не включает массу композиции (например, инертной буферной жидкости), которая может быть введена в пласт (и может контактировать с композициями (F1), (F2) и/или (F3)), но которая не включает активного ингредиента, участвующего, как описано в настоящей работе, в генерации в пласте газа.

В другом примере осуществления способа, например, при гидроразрыве пласта посредством образования в пласте газа, суммарное массовое процентное содержание композиции (F3) (например, водной композиции), включающей кислоту (AA), и композиции (F4) (например, водной композиции), включающей сульфамат аммония, окислитель, предпочтительно нитрит, и щелочь, которые вводят в пласт, составляет по меньшей мере 80% масс., предпочтительно по меньшей мере 90% масс., более предпочтительно по меньшей мере 98% масс. от общей массы материалов, вводимых в пласт в операциях способа обработки пласта посредством образования газа и/или подачи тепла в пласт, как описано в первом аспекте. Во избежание неясностей следует отметить, что вышеуказанное суммарное массовое процентное содержание не включает массу композиции (например, инертной буферной жидкости), которая может быть введена в пласт (и может контактировать с композицией (F3) и/или (F4)), но которая не включает активного ингредиента, участвующего, как описано в настоящей работе, в генерации в пласте газа.

Суммарное массовое процентное содержание сульфамата аммония и воды в композиции (F1), вводимой в пласт, предпочтительно составляет по меньшей мере 80% масс., предпочтительно по меньшей мере 90% масс., более предпочтительно по меньшей мере 95% масс.

Суммарное массовое процентное содержание окислителя, предпочтительно нитрита, и воды в композиции (F2), вводимой в пласт, предпочтительно составляет по меньшей мере 80% масс., предпочтительно по меньшей мере 90% масс., более предпочтительно по меньшей мере 95% масс.

Суммарное массовое процентное содержание кислоты (AA) и воды в композиции (F3), вводимой в пласт, предпочтительно составляет по меньшей мере 80% масс., предпочтительно по меньшей мере 90% масс., более предпочтительно по меньшей мере 95% масс.

Суммарное массовое процентное содержание сульфамата аммония, окислителя, предпочтительно нитрита, щелочи и воды в композиции (F4), вводимой в пласт, предпочтительно составляет по меньшей мере 80% масс., предпочтительно по меньшей мере 90% масс., более предпочтительно по меньшей мере 95% масс.

В другом примере осуществления способа, например, при гидроразрыве пласта посредством генерации в пласте газа, может быть предоставлена композиция (F5), которая представляет собой водную композицию и включает

сульфамат аммония и кислоту (AA). При осуществлении способа, например, при гидроразрыве пласта посредством генерации в пласте газа, суммарное массовое процентное содержание композиции (F5) и композиции (F2) (например, водной композиции), включающей окислитель, предпочтительно нитрит, составляет по меньшей мере 80% масс., предпочтительно по меньшей мере 90% масс., более предпочтительно по меньшей мере 98% масс. от общей массы материалов, вводимых в пласт при проведении операций гидроразрыва пласта посредством генерации в пласте газа, как было указано выше. Во избежание неясностей следует отметить, что вышеуказанное суммарное массовое процентное содержание не включает массу композиции (например, инертной буферной жидкости), которая может быть введена в пласт (и может контактировать с композицией (F5) и/или (F2)), но которая не включает активного ингредиента, участвующего, как описано в настоящей работе, в генерации в пласте газа.

Любая из композиций (F1), (F2), (F3), (F4) и (F5) может включать дополнительные компоненты, обычно применяемые при обработке подземных пластов, например: биоциды, разжижители, соразтворители, ингибиторы коррозии, сшивающие агенты, понизители водоотдачи, понизители трения, добавки для контроля содержания ионов железа, поглотители кислорода, регуляторы pH, пропанты, микропропанты, соли, ингибиторы образования отложений, поверхностно-активные вещества, поглотители сульфидов, увеличители вязкости, стабилизаторы глин и подобные компоненты.

В любую из композиций (F1), (F2), (F3), (F4) и (F5) для повышения растворимости реагентов в воде и/или для повышения термодинамической стабильности раствора могут быть добавлены соразтворители. Соразтворителями предпочтительно являются полярные растворители, например: спирты, гликоли, амиды, сложные эфиры, кетоны, сульфоксиды и т.д. Предпочтительно соразтворителями являются метанол или формамид или их смеси. Конкретные примеры соразтворителей могут быть выбраны из метанола и/или формамида.

Для размещения реагентов в скважине и/или подачи в требуемый участок пласта может быть применен любой подходящий способ. Скважина может быть горизонтальной или вертикальной. Однако в предпочтительных способах выбранные реагенты находятся в изолированном друг от друга состоянии до тех пор, пока они не достигнут требуемого участка пласта.

Для размещения реагентов внутри скважины могут быть применены гибкие насосно-компрессорные трубы (НКТ). В этом случае конец трубы размещают в том месте, в котором требуется генерация газа. Один раствор прокачивают через трубу, а другой раствор – вдоль защитного кожуха. Например, композиция (F3) может быть
5 закачана через гибкую трубу, и композиция (F4) может быть закачана вдоль защитного кожуха.

Гибкие НКТ могут быть особенно подходящими для размещения реагентов внутри скважины при проведении следующих операций: гидроразрыва, прочистки перфорации, устранения повреждения ствола скважины, снижения
10 гидростатического давления в скважине или для высвобождения прихваченных гибких НКТ и/или трубопроводов.

Для поддержания реагентов и/или композиций отдельно друг от друга до тех пор, пока они не достигнут целевого участка в пласте, могут быть применены буферные жидкости. Согласно этой методике, для разделения двух композиций, содержащих реакционноспособные компоненты, применяют текучую среду,
15 предпочтительно инертную текучую среду. Обычно для осуществления этой методики может быть использовано от 5 до 10 баррелей (что приблизительно составляет от 0,8 до 1,6 м³) инертной текучей среды. Примеры инертных текучих сред, подходящих для осуществления этой методики, включают, без ограничений,
20 чистую воду и нефть.

В одном из примеров осуществления композиции (F1), (F2) и (F3) вводят в любом порядке, и при этом все композиции разделяют инертной буферной жидкостью. В качестве буферной жидкости для разделения композиций (F1) и (F2) может быть применена композиция (F3).

25 В другом примере осуществления композиции (F3) и (F4) могут быть введены в пласт таким образом, чтобы эти две композиции были разделены инертной буферной жидкостью.

Буферные жидкости могут быть применены для размещения композиций внутри скважины при проведении следующих операций: повторная разработка
30 резервуара, ограничение добычи минерального сырья, устранение повреждений, отведение потоков флюида в дальней зоне, проведение гидроразрыва, уменьшение осаждения песка или пропанта.

Композиции могут быть предоставлены в виде части эмульсии, например, эмульсии “вода в масле” или двойной эмульсии, например, “вода в масле в воде”. В двойной эмульсии внутренняя водная фаза может быть композицией, например, (F3), и внешняя водная фаза может быть другой композицией, например, (F4).

- 5 В предпочтительных примерах осуществления, описанных в настоящей работе, количество молей газа, образующегося на один моль реагентов, может быть увеличено по сравнению с предшествующим уровнем техники.

Выраженная в граммах (г) суммарная масса сульфамата аммония, окислителя, предпочтительно нитрита, и кислоты (кислот) (включающей или

10 состоящей из кислоты (AA)), вводимых в пласт, в настоящей работе обозначена SUM-W. Выраженный в см^3 суммарный объем газа (например, CO_2 и/или N_2), образующегося в реакции сульфамата аммония, окислителя, предпочтительно нитрита, и кислоты (кислот), в настоящей работе обозначен SUM-V. Предпочтительно, при осуществлении способа Эффективность Реакции

15 определяют как отношение объема образующихся газов к массе реагентов (т.е. отношение величины SUM-V к величине SUM-W). Эффективность Реакции предпочтительно составляет по меньшей мере $100 \text{ см}^3/\text{г}$, например, по меньшей мере $160 \text{ см}^3/\text{г}$ или по меньшей мере $180 \text{ см}^3/\text{г}$, в частности, она составляет по меньшей мере $190 \text{ см}^3/\text{г}$. Она может составлять менее $300 \text{ см}^3/\text{г}$.

20 Эффективность Реакции, как было описано, может быть подходящим образом вычислена, исходя из масс конкретных выбранных реагентов и газа, образующегося в реакции этих реагентов, проводимой в контролируемых условиях на поверхности, с пересчетом на количества реагентов, которые необходимо ввести в пласт, поскольку проведение измерений в пласте не представляется практически

25 реализуемым. Если не указано иное, указываемые величины подходящим образом определяют при стандартной температуре и стандартном давлении (СТД).

Для уменьшения количеств одной или более композиций, которые могут просачиваться в пласт, и для усиления эффекта гидроразрыва желательно, чтобы газ образовывался вскоре после приведения компонентов в контакт друг с другом.

30 Образование газа может по существу завершаться в течение 10 минут после приведения всех компонентов в контакт друг с другом. Предпочтительно образование газа по существу завершается в течение 5 минут после приведения компонентов в контакт друг с другом.

Количества композиций, которые вводят в пласт при выполнении части способа, могут быть подходящим образом выбраны в зависимости от характеристик пласта, например, ограничивающего горного давления и давления, необходимого для достижения требуемого эффекта от способа обработки пласта. Таким образом, согласно изобретению, может быть использовано любое количество композиций. Однако предпочтительно по меньшей мере может быть использован 1 баррель (0,16 м³), например, от 10 до 500 баррелей (от 1,6 до 79,5 м³) или от 100 до 350 баррелей (от 15,9 до 55,6 м³), предпочтительно от 150 до 250 баррелей (от 23,8 до 39,7 м³).

Скорость, с которой вводят одну или более текучих сред, может быть подходящим образом отрегулирована в соответствии со способом обработки пласта и способом подачи компонентов. Например, компоненты могут быть введены со скоростью, достаточной для создания давления, подходящего для разрыва пласта.

В некоторых способах обработки подземного пласта может быть предпочтительной генерация в пласте импульсов более высокого и более низкого давления. Такой эффект может быть достигнут за счет многократного проведения в пласте реакции газообразующей композиции. Для регулирования режима приведения композиций в контакт с пластом с целью создания серии импульсов давления могут быть применены как механические, так и химические способы или комбинации механических и химических способов. Импульсы давления могут генерироваться при обработке подземного пласта способом, включающим:

- (i) введение в пласт первой газообразующей композиции, которая генерирует в пласте газ;
- (ii) снижение скорости генерации газа в пласте таким образом, что достигаемое на этом этапе давление оказывается ниже, чем на этапе (i) и может быть равно 0;
- (iii) введение в пласт второй газообразующей композиции, причем композиция может быть идентична первой газообразующей композиции или отличаться от первой газообразующей композиции, что приводит к нагнетанию давления, превышающего давление на этапе (ii); и необязательно
- (iv) снижение скорости введения второй газообразующей композиции в пласт.

При необходимости этапы (ii) и (iii) могут быть подходящим образом повторены для создания дополнительных импульсов давления.

Этапы (i)-(iv) могут быть проведены непрерывно, дискретно или в виде комбинации непрерывных и дискретных операций.

На этапе (ii) снижение скорости генерации газа в пласте может быть произведено механическим образом, например, за счет уменьшения или
5 прекращения подачи одного или более газообразующих реагентов, вводимых в пласт.

Этап (ii) может быть проведен с применением химических средств. Например, в одном из примеров осуществления этап (ii) может быть проведен закачиванием инертной текучей среды, например, буферной жидкости между
10 операциями закачивания газообразующих композиций. В другом примере осуществления этап (ii) может быть проведен закачиванием инертной текучей среды одновременно с первой газообразующей композицией для снижения концентрации газообразующей композиции и скорости образования газа. Затем этап (iii) может включать прекращение закачивания инертной текучей среды.

В некоторых примерах осуществления газообразующие реагенты, включаемые в состав газообразующей композиции, применяемой на этапе (i), могут находиться не в стехиометрическом соотношении. В этом случае при проведении
15 этапа (ii) один из реагентов (в рассматриваемом случае реагент (P)) может закончиться, в результате чего генерация газа прекращается, и остается избыток остальных реагентов (в рассматриваемом случае реагентов (Q)). Затем этап (iii) может включать введение композиции, включающей избыток реагента (P). Этапы (i)-
20 (iii) могут быть проведены многократно с попеременным введением композиций. Например, на этапе (i) способ может включать приведение пласта в контакт с 20 баррелями (3,2 м³) раствора аммониевого соединения и кислоты и 10 баррелями
25 (1,6 м³) раствора нитрита натрия. Этап (ii) проводят, расходуя 10 баррелей нитрита натрия. Этап (iii) может включать введение 10 баррелей или более нитрита натрия для создания второго импульса давления. Если способ выполняют многократно, то на этапе (iii) возможно применение большого избытка нитрита натрия.

Второй аспект изобретения относится к смеси для обработки подземного
30 пласта, которая включает:

- (a) сульфамат аммония;
- (b) окислитель, выбранный из перхлората или нитрита или их комбинаций;

(с) кислоту (например, называемую в настоящей работе кислотой (АА)).

Смесь может быть образована под землей, например, внутри подземного пласта.

Смесь может включать более одной кислоты, например, кислоту,
5 включающую кислоту (АА).

Сульфамат, окислитель, кислота, включая кислоту (АА), могут представлять собой вещества, рассмотренные в первом аспекте.

Третий аспект изобретения относится к размещению реагентов (средств) вблизи подземного пласта и/или вблизи нагнетательной скважины подземного
10 пласта, включающее размещение (Р), (Q) или (R), указанных ниже:

(Р) композиции, включающей сульфамат аммония (например, композиции (F1) согласно первому аспекту), которая предпочтительно содержится внутри емкости (например, емкости (А));

композиции, включающей окислитель (например, композиции (F2) согласно
15 первому аспекту), которая предпочтительно содержится внутри емкости (например, емкости (В)); и, необязательно (но предпочтительно)

композиции, включающей кислоту (АА) (например, композиции (F3) согласно первому аспекту), где композиция предпочтительно содержится внутри емкости (например, емкости (С));

(Q) композиции, включающей сульфамат аммония и окислитель,
20 предпочтительно нитрит, которая предпочтительно содержится внутри емкости; и, необязательно (но предпочтительно)

композиции, включающей кислоту (АА), где композиция предпочтительно содержится внутри емкости;

(R) композиции (F5), где композиция представляет собой водную композицию
25 и включает сульфамат аммония и кислоту (АА), и композиция предпочтительно содержится внутри емкости; и

композиции (F2) (например, водной композиции), включающей окислитель, предпочтительно нитрит, которая предпочтительно содержится внутри емкости.

Размещение реагентов подходящим образом включает применение сети трубопроводов для доставки композиций в подземный пласт. Емкость (А) может находиться в соединении с трубопроводом (который может включать гибкие НКТ), установленным с возможностью подачи в пласт композиции (F1). Емкость (В) может
5 находиться в соединении с трубопроводом (который может включать гибкие НКТ), установленным с возможностью подачи в пласт композиции (F2). Емкость (С) может находиться в соединении с трубопроводом (который может включать гибкие НКТ), установленным с возможностью подачи в пласт композиции (F3).

Четвертый аспект относится к применению для генерации газа в подземном
10 пласте следующих веществ:

- (a) сульфамата аммония;
- (b) окислителя, выбранного из перхлората или нитрита или их комбинаций; и необязательно
- (c) кислоты (АА).

15 Количество молей газа, образующегося на один моль реагентов, может быть увеличено по сравнению с предшествующим уровнем техники.

Применение может представлять собой применение, рассмотренное в первом аспекте.

Любой признак любого аспекта изобретения или любого примера
20 осуществления изобретения, описанного в настоящей работе, может быть скомбинирован, с учетом необходимых поправок, с любым признаком любого аспекта любого другого примера осуществления изобретения, описанного в настоящей работе.

Ниже описаны конкретные неограничивающие примеры осуществления
25 настоящего изобретения.

ОПИСАНИЕ ПРИМЕРОВ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Подземный пласт может быть обработан реагентами, которые подходят для проведения реакции образования газа и/или подачи тепла в пласт. Это может стимулировать пласт посредством улучшения сети трещин в пласте, например, за
30 счет образования новых трещин, увеличения существующих трещин, раскрытия

природных трещин или образования микротрещин. В нижеследующих примерах описаны реагенты, которые могут быть применены для обработки.

Пример 1

Общая процедура проведения реакций

5 В круглодонную колбу помещали аммониевое соединение и соединение, содержащее нитрит или перхлорат, и все растворяли в минимальном количестве воды. Устанавливали подходящее устройство для измерения количества высвобождаемого газа, и раствор нагревали при перемешивании до 75°C. После того, как температура раствора достигала 75°C, в реакционный сосуд вводили
10 выбранное количество кислоты, также нагретой до 75°C. Выделившееся количество газа регистрировали.

В Примерах 2-4 сравнивали применение в качестве аммониевого соединения сульфамата аммония с применением других аммониевых соединений, а именно: хлорида аммония и бикарбоната аммония.

15 Примеры 2 и 3

Сравнение реакции сульфамата аммония и хлорида аммония с сульфаминовой кислотой

Для сравнения применения сульфамата аммония с применением хлорида аммония сульфамат аммония вводили в реакцию с сульфаминовой кислотой
20 (Пример 2), и определяли объем газа. Для сравнения проводили ту же реакцию и определение, заменяя сульфамат аммония хлоридом аммония (Пример 3). В каждом случае в качестве окислителя брали 30 ммоль нитрита натрия.

Результаты представлены в приведенной ниже таблице, и эти результаты показывают, что в реакции сульфамата аммония образуется гораздо большее
25 количество газа, чем в реакциях других аммониевых соединений.

Но. примера	Аммониевая соль	Кислота	Газ, выделившийся при реакции с кислотой (см ³)
2	сульфамат аммония	сульфаминовая	1320
3 (сравнительный)	хлорид аммония	сульфаминовая	960

Примеры 4-6Сравнение реакции сульфамата аммония и других аммониевых соединений с соляной кислотой

Повторяли процедуру, описанную в Примерах 2 и 3, в которой вместо сульфаминовой кислоты использовали соляную кислоту. Результаты представлены в приведенной ниже таблице.

Но. примера	Аммониевая соль	Кислота	Газ, выделившийся при реакции с кислотой (см ³)
4	сульфамат аммония	соляная	920
5 (сравнительный)	хлорид аммония	соляная	330
6 (сравнительный)	бикарбонат аммония	соляная	560

В этом случае также следует отметить, что в реакции сульфамата аммония выделилось гораздо большее количество газа, чем в реакциях других аммониевых соединений.

Известно, что сульфаминовая кислота имеет относительно низкую растворимость. Для решения этой проблемы в реакциях с сульфаматом аммония применяют смеси сульфаминовой кислоты и бисульфата аммония (который очень хорошо растворим), как описано ниже в Примерах 7-18.

Пример 7

В круглодонную колбу помещали 2,9 мл водного раствора сульфамата аммония (5 ммоль) и нитрита натрия (20 ммоль). Устанавливали подходящее устройство для измерения количества высвобождаемого газа, и раствор нагревали до 75°C. После того, как температура раствора достигала 75°C, в реакционный сосуд вводили 0,83 мл 12М водного раствора соляной кислоты (10 ммоль), нагретой до той же температуры. Выделившееся количество газа регистрировали.

Пример 8

В круглодонную колбу помещали 2,9 мл водного раствора сульфамата аммония (5 ммоль) и нитрита натрия (20 ммоль). Устанавливали подходящее устройство для измерения количества высвобождаемого газа, и раствор нагревали до 75°C. После того, как температура раствора достигала 75°C, в реакционный

сосуд вводили 4,0 мл водного раствора, содержащего сульфаминовую кислоту (7,5 ммоль) и бисульфат аммония (2,5 ммоль), нагретого до той же температуры. Выделившееся количество газа регистрировали.

Пример 9

5 В круглодонную колбу помещали 2,9 мл водного раствора сульфамата аммония (5 ммоль) и нитрита натрия (20 ммоль). Устанавливали подходящее устройство для измерения количества высвобождаемого газа, и раствор нагревали до 75°C. После того, как температура раствора достигала 75°C, в реакционный
10 сосуд вводили 3,0 мл водного раствора, содержащего сульфаминовую кислоту (5 ммоль) и бисульфат аммония (5 ммоль), нагретого до той же температуры. Выделившееся количество газа регистрировали.

Пример 10

В круглодонную колбу помещали 2,9 мл водного раствора сульфамата аммония (5 ммоль) и нитрита натрия (20 ммоль). Устанавливали подходящее
15 устройство для измерения количества высвобождаемого газа, и раствор нагревали до 75°C. После того, как температура раствора достигала 75°C, в реакционный сосуд вводили 1,95 мл водного раствора, содержащего сульфаминовую кислоту (2,5 ммоль) и бисульфат аммония (7,5 ммоль), нагретого до той же температуры. Выделившееся количество газа регистрировали.

20

Пример 11

В круглодонную колбу помещали 2,2 мл водного раствора, содержащего сульфамат аммония (7 ммоль), сульфаминовую кислоту (1 ммоль) и бисульфат аммония (9 ммоль). Устанавливали подходящее устройство для измерения количества высвобождаемого газа, и раствор нагревали до 75°C. После того, как
25 температура раствора достигала 75°C, в реакционный сосуд вводили 2,2 мл водного раствора, содержащего нитрит натрия (20 ммоль), нагретого до той же температуры. Выделившееся количество газа регистрировали.

Пример 12

В круглодонную колбу помещали 2,5 мл водного раствора, содержащего сульфамат аммония (5 ммоль), сульфаминовую кислоту (2,5 ммоль) и бисульфат аммония (7,5 ммоль). Устанавливали подходящее устройство для измерения количества высвобождаемого газа, и раствор нагревали до 75°C. После того, как
30

температура раствора достигала 75°C, в реакционный сосуд вводили 2,5 мл водного раствора, содержащего нитрит натрия (20 ммоль), нагретого до той же температуры. Выделившееся количество газа регистрировали.

Пример 13

5 В круглодонную колбу помещали 2,2 мл водного раствора, содержащего сульфамат аммония (6,25 ммоль), сульфаминовую кислоту (1,5 ммоль) и бисульфат аммония (8,5 ммоль). Устанавливали подходящее устройство для измерения количества высвобождаемого газа, и раствор нагревали до 75°C. После того, как температура раствора достигала 75°C, в реакционный сосуд вводили 2,2 мл водного
10 раствора, содержащего нитрит натрия (20 ммоль), нагретого до той же температуры. Выделившееся количество газа регистрировали.

Пример 14

В круглодонную колбу помещали 2,2 мл водного раствора, содержащего сульфамат аммония (6,25 ммоль), сульфаминовую кислоту (1,75 ммоль) и
15 бисульфат аммония (7 ммоль). Устанавливали подходящее устройство для измерения количества высвобождаемого газа, и раствор нагревали до 75°C. После того, как температура раствора достигала 75°C, в реакционный сосуд вводили 2,2 мл водного раствора, содержащего нитрит натрия (20 ммоль), нагретого до той же температуры. Выделившееся количество газа регистрировали.

Пример 15

В круглодонную колбу помещали 2,2 мл водного раствора, содержащего сульфамат аммония (5,5 ммоль), сульфаминовую кислоту (2,63 ммоль) и бисульфат аммония (4,88 ммоль). Устанавливали подходящее устройство для измерения количества высвобождаемого газа, и раствор нагревали до 75°C. После того, как
25 температура раствора достигала 75°C, в реакционный сосуд вводили 2,2 мл водного раствора, содержащего нитрит натрия (20 ммоль), нагретого до той же температуры. Выделившееся количество газа регистрировали.

Пример 16

В круглодонную колбу помещали 2,2 мл водного раствора, содержащего сульфамат аммония (6 ммоль), сульфаминовую кислоту (2,24 ммоль) и бисульфат аммония (4,76 ммоль). Устанавливали подходящее устройство для измерения количества высвобождаемого газа, и раствор нагревали до 75°C. После того, как
30

температура раствора достигала 75°C, в реакционный сосуд вводили 2,2 мл водного раствора, содержащего нитрит натрия (20 ммоль), нагретого до той же температуры. Выделившееся количество газа регистрировали.

Пример 17

- 5 В круглодонную колбу помещали 2,2 мл водного раствора, содержащего сульфамат аммония (6,25 ммоль), сульфаминовую кислоту (2,50 ммоль) и бисульфат аммония (4,25 ммоль). Устанавливали подходящее устройство для измерения количества высвобождаемого газа, и раствор нагревали до 75°C. После того, как температура раствора достигала 75°C, в реакционный сосуд вводили 2,2
- 10 мл водного раствора, содержащего нитрит натрия (20 ммоль), нагретого до той же температуры. Выделившееся количество газа регистрировали.

Пример 18

- 15 В круглодонную колбу помещали 2,2 мл водного раствора, содержащего сульфамат аммония (6,25 ммоль), сульфаминовую кислоту (2,50 ммоль) и бисульфат аммония (3,75 ммоль). Устанавливали подходящее устройство для измерения количества высвобождаемого газа, и раствор нагревали до 75°C. После того, как температура раствора достигала 75°C, в реакционный сосуд вводили 2,2 мл водного раствора, содержащего нитрит натрия (20 ммоль), нагретого до той же температуры. Выделившееся количество газа регистрировали.
- 20 Полученные в Примерах 7-18 результаты представлены в нижеследующей таблице.

Пример	ммоль $\text{NH}_4\text{NH}_2\text{SO}_3$	ммоль NaNO_2	Кислота	ммоль кислоты	Выделившийся газ (см^3)	Общая масса (г)	Эффек- тивность ($\text{см}^3/\text{г}$)
7	5	20	Соляная	10,0	460	2,95	156
8	5	20	Сульфаминовая/ бисульфат аммония (75:25)	10,0	740	2,97	249
9	5	20	Сульфаминовая/ бисульфат аммония (50:50)	10,0	700	3,01	232
10	5	20	Сульфаминовая/ бисульфат аммония (25:75)	10,0	660	3,06	216
11	7	20	Сульфаминовая/ бисульфат аммония (10:90)	10,0	630	3,31	190
12	5	20	Сульфаминовая/ бисульфат аммония (25:75)	10,0	660	3,06	216
13	6,25	20	Сульфаминовая/ бисульфат аммония (15:85)	10,0	640	3,22	199
14	6,25	20	Сульфаминовая/ бисульфат аммония (20:80)	8,8	660	3,07	215
15	5.5	20	Сульфаминовая/ бисульфат аммония (35:65)	7,5	660	2,82	234
16	6	20	Сульфаминовая/ бисульфат аммония (32:68)	7,0	665	2,83	235
17	6,25	20	Сульфаминовая/ бисульфат аммония (37:63)	6,8	670	2,83	237
18	6,25	20	Сульфаминовая/ бисульфат аммония (40:60)	6,3	650	2,77	235

Таким образом, сульфамат аммония может быть с успехом применен для генерации относительно больших количеств газа и предпочтительно без образования диоксида углерода (или любого углеродсодержащего газа).

- 5 Изобретение не ограничено деталями описанного выше примера (примеров) осуществления. Изобретение включает любой новый признак или любую новую комбинацию признаков, описанных в настоящей работе (включая любые прилагаемые пункты формулы изобретения, реферат и графические материалы),

или любой новый этап или любую новую комбинацию этапов любого описанного способа.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ обработки подземного пласта, где способ включает приведение пласта в контакт со следующими веществами:

(a) сульфаматом аммония; и

5 (b) окислителем, выбранным из перхлората или нитрита или их комбинаций; и/или

(c) кислотой.

2. Способ по пункту 1, где способ представляет собой способ обработки пласта с целью стимуляции пласта, например, для усиления притока из пласта углеводородов, например, нефти или газа.

3. Способ по пункту 1 или пункту 2, где способ включает обработку пласта для образования или увеличения разрыва в пласте.

4. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором окислитель включает нитрит.

15 5. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором окислитель представляет собой нитрит натрия.

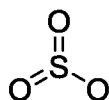
6. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором сульфамат аммония и окислитель приводят в контакт, приводящий к их реакции, которая приводит к образованию в пласте азота.

20 7. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором отношение (A), определяемое как отношение количества молей сульфамата аммония к количеству молей нитрита, контактирующих с пластом и/или реагирующих в пласте, составляет от 0,05 до 2,0, предпочтительно от 0,2 до 0,6.

25 8. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что способ включает приведение пласта в контакт с сульфаматом аммония, окислителем и кислотой (AA), причем кислота (AA) способна реагировать с образованием газа, и образующийся газ включает атомы углерода и/или азота, предоставляемые кислотой (AA).

9. Способ по пункту 8, в котором кислоту (AA) обрабатывают при осуществлении способа, в результате чего образуется газ, дополняющий газ, получаемый в результате реакции сульфамата аммония и окислителя.

10. Способ по пункту 8 или пункту 9, в котором кислота (AA) включает
5 фрагмент



I.

11. Способ по любому из пунктов 8-10, в котором кислота (AA) включает атом азота.

12. Способ по любому из пунктов 8-11, в котором кислота (AA) выбрана из
10 сульфаминовой кислоты и бисульфата аммония, а также из смесей сульфаминовой кислоты и бисульфата аммония.

13. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором отношение (B), определяемое как отношение количества молей сульфамата аммония к общему количеству молей кислоты, приводимых в контакт с пластом и/или реагирующих с сульфаматом и окислителем, предпочтительно нитритом, в пласте, превышает 0 и
15 составляет 10 или менее; и предпочтительно это отношение составляет от 0,4 до 1,1.

14. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором отношение (C), определяемое как отношение количества молей сульфамата аммония к
20 суммарному количеству молей одной или более кислот, предназначенных для реакции с другими материалами, приводимыми в контакт с пластом с целью образования газа, превышает 0 и составляет 10 или менее; предпочтительно это отношение составляет от 0,4 до 1,1.

15. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором отношение
25 (E), определяемое как отношение количества молей сульфамата аммония к суммарному количеству молей сульфаминовой кислоты и бисульфата аммония, приводимых в контакт с пластом, составляет от 0,1 до 2,5, предпочтительно от 0,4 до 1,1.

16. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором отношение
30 (D), определяемое как отношение количества молей сульфамата аммония к

суммарному количеству молей одной или более кислот, которые включают атом азота, приводимых в контакт с пластом и/или реагирующих с сульфаматом аммония и/или окислителем в пласте, составляет от 0,1 до 2,5, предпочтительно от 0,4 до 1,1.

5 17. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором отношение (Н), определяемое как отношение количества молей окислителя к общему количеству молей кислоты, приводимых в контакт с пластом и/или реагирующих с сульфаматом аммония, составляет от 0,5 до 10, и предпочтительно от 0,9 до 3,5.

10 18. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором отношение (I), определяемое как отношение количества молей окислителя к суммарному количеству молей одной или более кислот, предназначенных для реакции с целью образования газа, составляет от 0,5 до 10 и предпочтительно составляет от 0,9 до 3,5.

15 19. Способ по любому из предшествующих пунктов, где способ включает приведение пласта в контакт с кислотой (AA), причем кислота (AA) передает газу, образующемуся в способе, атомы, не являющиеся атомами водорода.

20. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором сульфамат аммония предоставлен в виде суспензии, эмульсии или раствора, и, предпочтительно, способ включает выбор водного раствора сульфамата аммония.

20 21. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором окислитель, например, нитрит, предоставлен в воде, и способ включает выбор водного раствора окислителя, например, нитрита.

25 22. Способ по любому из предшествующих пунктов, где способ включает приведение пласта в контакт с кислотой (AA), причем кислота (AA) предоставлена в воде, и способ включает выбор водного раствора или суспензии кислоты (AA).

30 23. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что в способе суммарное массовое процентное содержание композиции (F1), включающей сульфамат аммония, композиции (F2), включающей окислитель, предпочтительно нитрит, и композиции (F3), включающей кислоту или кислоту (AA), которые вводят в пласт, составляет по меньшей мере 80% масс., предпочтительно по меньшей мере 98% масс. от общей массы материалов, вводимых в пласт при

проведении части операций гидроразрыва пласта посредством генерации в пласте газа.

24. Способ по любому из пунктов 1-23, отличающийся тем, что способ включает приведение пласта в контакт с композицией (F5), которая представляет собой водную композицию и включает сульфат аммония и кислоту, например, кислоту (AA).

25. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором:

выраженная в граммах (г) общая суммарная масса сульфата аммония, окислителя, предпочтительно нитрита, и кислоты (кислот), вводимых в пласт, обозначена SUM-W;

выраженный в см^3 суммарный общий объем газа, образующегося в реакции сульфата аммония, окислителя, предпочтительно нитрита, и кислоты (кислот), обозначен SUM-V;

в способе Эффективность Реакции определяют как отношение SUM-V к SUM-W; и

Эффективность Реакции составляет по меньшей мере $100 \text{ см}^3/\text{г}$, предпочтительно по меньшей мере $160 \text{ см}^3/\text{г}$.

26. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором композиции, включающие сульфат аммония, окислитель и/или кислоту, включают один или более сорастворителей, выбранных из метанола или формамида.

27. Способ по любому из предшествующих пунктов, который включает создание в пласте импульсов, например, посредством регулирования контакта и/или количеств сульфата аммония, окислителя и/или кислоты в пласте.

28. Смесь для обработки подземного пласта, включающая:

- (a) сульфат аммония;
- (b) окислитель, выбранный из перхлората или нитрита или их комбинаций; и
- (c) кислоту (например, называемую в настоящей работе кислотой (AA)).

29. Смесь по пункту 28, которая включает сульфат аммония, окислитель и кислоту (AA) по любому из пунктов 1-26.

30. Размещение реагентов вблизи подземного пласта и/или вблизи нагнетательной скважины подземного пласта, где размещение реагентов включает размещение (P), (Q) или (R), указанных ниже:

5 (P) композиции, включающей сульфамат аммония, которая предпочтительно содержится внутри емкости;

композиции, включающей окислитель, которая предпочтительно содержится внутри емкости, и необязательно (но предпочтительно)

композиции, включающей кислоту (AA), где композиция предпочтительно содержится внутри емкости;

10 (Q) композиции, включающей сульфамат аммония и окислитель, которая предпочтительно содержится внутри емкости; и необязательно (но предпочтительно)

композиции, включающей кислоту (AA), где композиция предпочтительно содержится внутри емкости;

15 (R) композиции (F5), где композиция представляет собой водную композицию и включает сульфамат аммония и кислоту (AA), причем композиция предпочтительно содержится внутри емкости; и

композиции (F2), включающей окислитель, которая предпочтительно содержится внутри емкости.

20 31. Размещение реагентов по пункту 30, в котором сульфамат аммония, окислитель и кислота (AA) представляют собой сульфамат аммония, окислитель и кислоту (AA) по любому из пунктов 1-29.

32. Применение следующих веществ для генерации газа в подземном пласте:

25 (a) сульфамата аммония;

(b) окислителя, предпочтительно нитрита; и

(c) кислоты (AA).

33. Применение по пункту 32 для стимуляции подземного пласта и/или для образования или увеличения разрыва в пласте.

34. Применение по пункту 32 или пункту 33, в котором сульфамат аммония, окислитель и кислота (АА) представляют собой сульфамат аммония, окислитель и кислоту (АА) по любому из пунктов 1-29.