

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2012127124/03, 28.06.2012

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
28.06.2012

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
29.06.2011 US 13/171,677

(43) Дата публикации заявки: 20.01.2014 Бюл. № 2

(45) Опубликовано: 27.05.2014 Бюл. № 15

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2411278 C1, 10.02.2011. RU 2351627 C2, 10.04.2009 . EA 7350 B1, 27.10.2006 . US 2009145607 A1, 11.06.2009. US 2006278390 A1, 14.12.2006. US 2007173413 A1, 26.07.2007. WO 20111061504 A2, 26.05.2011. US 2003019627 A1, 30.01.2003

Адрес для переписки:

109012, Москва, ул. Ильинка, 5/2, ООО
"Союзпатент"

(72) Автор(ы):

РЕДДИ Б Рагхава (US),
ИОФФ Ларри С. (US)

(73) Патентообладатель(и):

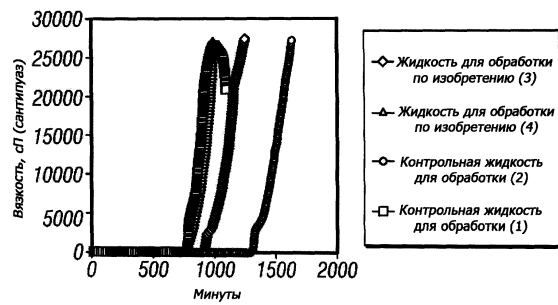
ХАЛЛИБЕРТОН ЭНЕРДЖИ СЕРВИСИЗ,
ИНК. (US)

(54) ГЕЛЕОБРАЗУЮЩИЕ ЖИДКОСТИ ДЛЯ ОБРАБОТКИ, СОДЕРЖАЩИЕ СОЛИ ЧЕТВЕРТИЧНОГО АММОНИЯ В КАЧЕСТВЕ МОДИФИКАТОРОВ ВРЕМЕНИ ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ, И СПОСОБЫ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

(57) Реферат:

Группа изобретений относится к способам и композициям для уменьшения количества воды, выводимой из подземных пластов, и, более конкретно, к способам и композициям для обработки подземного пласта. Способ уменьшения водопроницаемости подземного пласта включает введение гелеобразующей жидкости для обработки в, по меньшей мере, часть подземного пласта и выдерживание гелеобразующей жидкости для образования геля в подземном пласте. При этом гелеобразующая жидкость содержит водную базовую жидкость, базовый полимер, органический сшивающий

агент и модификатор времени гелеобразования. Причем базовый полимер содержит акриламидное мономерное звено. Модификатор времени гелеобразования содержит четвертичную аммониевую соль и уменьшает время гелеобразования жидкости для обработки. Органический сшивающий агент может содержать полимер, выбранный из группы, состоящей из полиэтиленimina, поливиниламина, любого их производного, любой их соли и любой их комбинации. Техническим результатом является повышение эффективности гелеобразования. 3 н. и 19 з.п. ф-лы, 3 пр., 4 ил.



ФИГ. 1

RU 2517342 C2

RU 2517342 C2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
E21B 33/138 (2006.01)
C09K 8/512 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2012127124/03, 28.06.2012
(24) Effective date for property rights:
28.06.2012
Priority:
(30) Convention priority:
29.06.2011 US 13/171,677
(43) Application published: 20.01.2014 Bull. № 2
(45) Date of publication: 27.05.2014 Bull. № 15
Mail address:
109012, Moskva, ul. Il'inka, 5/2, OOO "Sojuzpatent"

(72) Inventor(s):
**REDDI B Ragkhava (US),
IOFF Larri S. (US)**
(73) Proprietor(s):
**KhALLIBERTON EhNERDZhi SERVISIZ,
INK. (US)**

(54) **GEL-FORMING LIQUIDS CONTAINING QUATERNARY AMMONIUM SALTS AS GEL TIME MODIFIERS AND METHODS OF THEIR USE**

(57) Abstract:

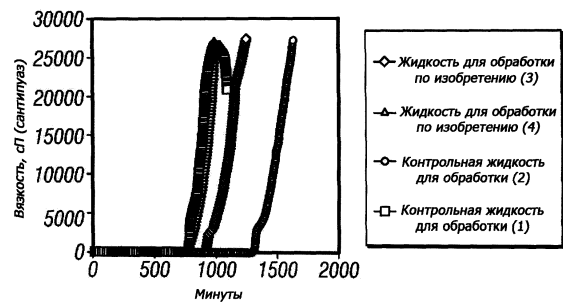
FIELD: oil and gas industry.

SUBSTANCE: group of inventions is related to methods and composites to reduce quantity of water drained from subsurface formations and more specifically to methods and composites used for treatment of subsurface formations. The method for reduction of water permeability of the subsurface formation includes introduction of a gel-forming liquid to at least a part of the subsurface formation and holding of the gel-forming liquid till gel is formed in the subsurface formation. At that the gel-forming liquid contains a water basic liquid, a base polymer, an organic cross-linking agent and a gel-forming time modifier. At that the base polymer contains an acrylamide monomeric unit. The gel-forming time modifier contains quaternary ammonium salt and reduces time of gel forming for treatment. The or-

ganic cross-linking agent can contain a polymer selected out of a group consisting of polyethyleneimine, polyvinylamine, any of their derivatives, any of their salts and any combination of these.

EFFECT: improving efficiency of gel-forming.

22 cl, 3 ex, 4 dwg



Фиг. 1

RU 2 517 342 C2

RU 2 517 342 C2

Уровень техники

Настоящее изобретение относится к способам и композициям для уменьшения количества воды, выводимой из подземных пластов, и, более конкретно, к способам и композициям для обработки по крайней мере части подземного пласта с целью
5 уменьшения водопроницаемости с использованием для этого гелеобразующей жидкости для обработки, которая содержит модификатор времени гелеобразования, содержащий четвертичную аммониевую соль.

Вода часто нежелательным образом сопровождает добычу нефти и газа из скважины, проходящей через подземный пласт. Нежелательная добыча воды из углеводород-
10 добывающих скважин может создавать серьезную техническую проблему и затраты при нефтедобыче. Если отношение добытой воды к добытым нефти и газу становится достаточно высоким, расходы на отделение воды и захоронение ее могут создать барьер для продолжения добычи. Это может привести к закрытию проходящей через подземный пласт скважины, даже если в ней остаются значительные количества углеводородов.

Высокая подвижность воды в подземном пласте часто позволяет ей протекать к или из ствола скважины через естественные или техногенные трещины, зоны высокой
15 проницаемости и т.п. В таких случаях менее проницаемые зоны в пласте можно обойти. Обход менее проницаемых зон может быть особенно проблематичным, когда в подземный пласт вводится водная жидкость для обработки. Например, в способах
20 усиленной нефтедобычи в подземный пласт во время работ по заводнению может вводиться водная жидкость. Если в подземном пласте имеются менее проницаемые зоны, может происходить снижение добычи нефти и газа из-за менее эффективно проведенной операции заводнения. Наличие естественных и техногенных трещин, высокопроницаемых зон и т.п. также создает проблемы, когда существует
25 необходимость ввода в низкопроницаемые зоны водных жидкостей в целях, отличных от целей работ по заводнению. Примеры таких целей включают кислотостимулирующие обработки и очистительные околостволовые жидкости. В таких случаях водные жидкости преимущественно поступают в высокопроницаемые зоны и обходят
30 низкопроницаемые зоны, которые являются целевыми жидкостями для обработки.

Одним из путей решения указанных выше проблем являются обработки с контролем
35 совместимости, с помощью которых зоны высокой проницаемости становятся полностью или частично заблокированы для потока флюидов. В случае нежелательной добычи воды полное блокирование водопродуцирующих проницаемых зон, вне зависимости от степени проницаемости, может остановить нежелательное поступление
40 воды. В случае работ по заводнению частичное блокирование высокопроницаемых зон может позволить добычу нефти из обойденных низкопроницаемых зон. В случае интенсификации пласта и околостволовой очистки частичное блокирование высокопроницаемых зон может позволить отклонение интенсифицирующей текучей среды (например, кислоты) и скважинно-очистительной жидкости к низкопроницаемой
45 зоне.

Обработки с контролем совместимости могут включать в себя введение гелеобразующих полимерных систем в подземный пласт с помощью водной жидкости для обработки. Гелеобразующие полимерные системы могут образовывать гель путем
50 образования поперечных сшивок у водорастворимого полимера с помощью сшивающего агента. К факторам, которые определяют эффективность обработки с контролем совместимости, относятся время гелеобразования и прочность геля гелеобразующих полимерных систем. Например, если время гелеобразования слишком мало, то введение или помещение гелеобразующей полимерной системы в подземный пласт может

оказаться проблематичным. Напротив, если время гелеобразования слишком велико, то гелеобразующая полимерная система может не образовать гель в заданной части подземного пласта либо могут потребоваться длительные периоды ожидания перед проведением последующих операций.

5 Для поперечного сшивания водорастворимых полимеров в гелеобразующих полимерных системах может быть использован ряд сшивающих агентов. Для сшивки акриламид-содержащих полимеров и сополимеров могут использоваться ионы хрома и переходных металлов. Обычно гели, образованные с использованием таких сшивающих агентов, оказываются непригодными при повышенных температурах
10 (например, выше примерно 80°C) из-за неконтролируемых скоростей поперечного сшивания (например, короткие времена гелеобразования), осаждения сшивающего агента, разложения полимера и т.п. Кроме того, ионы хрома и некоторых других переходных металлов могут оказывать нежелательное влияние на окружающую среду. Содержащие акриламид полимеры, сополимеры и их гидролизованные варианты могут
15 также образовывать гель с полиалкилениминами и полиалкиленполиаминами. В таких гелеобразующих полимерных системах время гелеобразования часто настолько мало, что сшивающий агент и водорастворимый полимер обычно закачивают в скважину по отдельности с тем, чтобы предотвратить возникновение преждевременного образования геля. Для изменения времени гелеобразования в таких системах используют также
20 ускорители времени гелеобразования и замедлители времени гелеобразования.

Гелеобразующие полимерные системы, как правило, содержат поперечно-сшиваемый полимер и сшивающий агент. Обычно при уменьшении концентрации в жидкости для обработки любого из этих компонентов время, необходимое для образования геля, которое измеряется по увеличению вязкости жидкости для обработки при данной
25 температуре и называется в заявке "временем гелеобразования", увеличивается. Как правило, время гелеобразования определяют измерением вязкости жидкости для обработки, содержащей гелеобразующую полимерную систему, как функции времени. Хотя жидкости для обработки, имеющие пониженную концентрацию гелеобразующей полимерной системы, являются желательными с точки зрения себестоимости,
30 увеличенное время гелеобразования при пониженных концентрациях может сделать такие жидкости для обработки неэффективными для обработки подземных пластов.

Время гелеобразования жидкости для обработки, содержащей гелеобразующую полимерную систему, обычно является функцией температуры и концентраций в ней водорастворимого полимера и сшивающего агента. Как правило, при повышенных
35 концентрациях этих компонентов время гелеобразования уменьшается. Напротив, при пониженных концентрациях время гелеобразования может увеличиться. В некоторых случаях гелеобразующие полимерные системы с низкой концентрацией указанных компонентов могут иметь время гелеобразования, которое увеличено до такой степени, что они становятся неэффективными для обработки подземного пласта. К тому же при
40 пониженных концентрациях может быть также до некоторой степени понижена прочность геля. Хотя прочность геля обычно не создает проблем в большей части жидкостей для обработки с контролем совместимости, благодаря относительно высоким концентрациям используемых водорастворимого полимера и сшивающего агента имеются сведения, что в гелеобразующих полимерных системах с низкой концентрацией
45 этих компонентов прочность геля может оказаться пониженной.

При обработках с контролем совместимости с использованием акриламид-содержащих полимеров и сополимеров и сшивающих агентов, таких, например, как полиэтиленмин и полиалкиленполиамины, используют, как правило, относительно

высокие концентрации обоих компонентов. С одной лишь экономической точки зрения, было бы желательно уменьшить количества каждого из этих материалов, сохранив при этом приемлемые для достижения успешного контроля совместимости время гелеобразования и прочность геля. В частности, в случае полиэтиленimina было бы также желательно уменьшить количества этого сильно агрессивного материала, используемого в жидкостях для обработки с контролем совместимости, с целью улучшения их экологической характеристики.

Краткое раскрытие изобретения

Настоящее изобретение относится к способам и композициям для уменьшения количества воды, добываемой из подземных пластов, и, более конкретно, к способам и композициям для обработки по крайней мере части подземного пласта с целью уменьшения водопроницаемости с использованием гелеобразующей жидкости для обработки, которая включает модификатор времени гелеобразования, содержащий четвертичную аммониевую соль.

В одном варианте осуществления настоящее изобретение предлагает способ, включающий: обеспечение гелеобразующей жидкости для обработки, которая содержит водную базовую жидкость; базовый полимер, содержащий звено акриламидного мономера; органический сшивающий агент и модификатор времени гелеобразования, содержащий четвертичную аммониевую соль; введение гелеобразующей жидкости для обработки в по крайней мере часть подземного пласта и выдерживание там гелеобразующей жидкости для обработки для образования геля в подземном пласте.

В одном варианте осуществления настоящее изобретение предлагает способ, включающий: обеспечение гелеобразующей жидкости для обработки, которая содержит водную базовую жидкость; базовый полимер, содержащий звено акриламидного мономера; органический сшивающий агент, содержащий полимер, выбранный из группы, состоящей из полиэтиленimina, поливиниламина, любого их производного, любой их соли и любой их комбинации, и модификатор времени гелеобразования, включающий четвертичную аммониевую соль, которая не содержит алкильных групп, которые больше C₄-алкильных групп; и в котором гелеобразующая жидкость для обработки имеет уменьшенное время гелеобразования по сравнению с подобной гелеобразующей жидкостью для обработки, не содержащей четвертичной аммониевой соли; введение гелеобразующей жидкости для обработки в по крайней мере часть подземного пласта и выдерживание там гелеобразующей жидкости для обработки для образования геля в подземном пласте.

В одном варианте осуществления настоящее изобретение предлагает гелеобразующую жидкость для обработки, содержащую: водную базовую жидкость; базовый полимер, содержащий акриламидное мономерное звено; органический сшивающий агент, содержащий полимер, выбранный из группы, состоящей из полиэтиленimina, поливиниламина, любого их производного, любой их соли и любой их комбинации, и модификатор времени гелеобразования, содержащий четвертичную аммониевую соль.

Отличительные признаки и преимущества настоящего изобретения станут совершенно очевидными специалисту при чтении описания предпочтительных вариантов осуществления, которое следует ниже.

Краткое описание чертежей

Приведенные ниже фигуры включены для иллюстрации некоторых аспектов настоящего изобретения, и их не следует рассматривать как исключительные варианты осуществления. Предмет изобретения может быть подвергнут значительной модификации, изменению и иметь эквиваленты по форме и функциям, что очевидно

специалисту, имеющему опыт в данной области техники и способному оценить преимущества данного изобретения.

5 Фиг.1 показывает иллюстративный график вязкости как функции времени для различных гелеобразующих жидкостей для обработки, содержащих трет-бутилакрилат/акриламид в качестве базового полимера и полиэтиленимин.

Фиг.2 показывает иллюстративный график вязкости как функции времени для различных гелеобразующих жидкостей для обработки, содержащих частично гидролизованный полиакриламид в качестве базового полимера и полиэтиленимин.

10 Фиг.3 показывает иллюстративный график вязкости как функции времени для различных гелеобразующих жидкостей для обработки, содержащих частично гидролизованный полиакриламид в качестве базового полимера и полиэтиленимин.

Фиг.4 показывает иллюстративный график, сравнивающий время гелеобразования гелеобразующих жидкостей для обработки, содержащих KCl, хлорид тетраметиламмония и хлорид тетраметиламмония/этаноламин как функцию концентрации.

15 **Подробное раскрытие изобретения**

Настоящее изобретение относится к способам и композициям для уменьшения количества воды, выводимой из подземных пластов, и, более конкретно, к способам и композициям для обработки по крайней мере части подземного пласта с целью уменьшения водопроницаемости с использованием гелеобразующей жидкости для 20 обработки, которая включает модификатор времени гелеобразования, содержащий четвертичную аммониевую соль.

Настоящее изобретение имеет много преимуществ. Например, настоящее изобретение предлагает составы жидкостей для обработки и способы их применения, в которых гелеобразующие полимерные системы присутствуют в более низких концентрациях, 25 чем те, которые традиционно используют в технике, и при этом обеспечивают время гелеобразования, длительность которого достаточна для успешного помещения жидкости для обработки в скважину и реализации ее технических характеристик. В контексте описания «жидкость для обработки» означает жидкость, которую помещают в подземный пласт для выполнения заданной функции. Жидкости для обработки могут 30 использоваться в различных подземных работах, включая (но без ограничения ими) операции бурения, обработки, связанные с добычей, интенсифицирующие обработки, ремонтные работы, операции по отводу флюидов, разрывные работы, операции, связанные с усиленной вторичной или третичной добычей, и т.п. В контексте описания термин «обработка» относится к любой подземной операции, в которой используется 35 текучая среда в сочетании с выполнением заданной функции и/или достижением желательной цели. Если не указано особо, то употребляемый в заявке термин «обработка» не предполагает какого-либо конкретного действия с помощью текучей среды или какого-либо конкретного ее компонента. Жидкости для обработки могут 40 включать, например, бурильные жидкости, разрывные жидкости, подкисляющие жидкости, жидкости для обработки, повышающие совместимость, жидкости для защиты от повреждений, корректирующие жидкости, жидкости для удаления и предотвращения окалин, химические заливки и т.п.

Согласно настоящим вариантам осуществления неожиданным образом было обнаружено, что включение описанных в заявке модификаторов времени 45 гелеобразования может сократить время гелеобразования жидкости для обработки, содержащей низкоконцентрированную гелеобразующую полимерную систему, до уровня, соизмеримого с уровнем подобной высококонцентрированной гелеобразующей полимерной системы. Более конкретно, в жидкостях для обработки, включающих

базовый полимер, содержащий акриламидное мономерное звено (например, полиакриламид, акриламидные полимеры и их частично гидролизованные версии), и органический сшивающий агент (например, полиэтиленимин и полиалкиленамины),
5 неожиданным образом было обнаружено, что низкие концентрации четвертичной аммониевой соли могут полезным образом сокращать время гелеобразования жидкостей для обработки. Для дополнительного модифицирования времени гелеобразования могут использоваться также другие добавки в комбинации с четвертичной аммониевой солью, что обсуждается ниже.

Особенно неожиданным является то, что четвертичные аммониевые соли выполняют
10 функцию сокращения времени гелеобразования в настоящих жидкостях для обработки, в то время как в уровне техники было установлено, что простые неорганические аммониевые соли (например, хлорид аммония) могут, в действительности, увеличивать время гелеобразования в жидкостях для обработки, содержащих гелеобразующие полимерные системы. Как правило, в жидкостях для обработки, содержащих
15 гелеобразующую полимерную систему, используется водная базовая жидкость типа рассола или подобного ему солевого раствора (например, 2%-ного водного раствора KCl). Как было продемонстрировано в уровне техники, замена некоторого или всего количества соли хлоридом аммония приводит к увеличению времени гелеобразования. Используемые в настоящем изобретении соли четвертичного аммония неожиданным
20 образом проявляют противоположный эффект, как можно видеть из представленных в описании репрезентативных примеров. Иными словами, в жидкостях для обработки настоящего изобретения соли четвертичного аммония могут сокращать время гелеобразования. Уровень сокращения времени гелеобразования может быть таким, что жидкость для обработки с низкой концентрацией гелеобразующей полимерной
25 системы имеет соизмеримое время гелеобразования с жидкостью для обработки, имеющей высокую концентрацию гелеобразующей полимерной системы.

В последнее время возникла озабоченность относительно влияния на окружающую среду жидкостей для обработки, используемых для различных подземных работ. Поскольку жидкости для обработки настоящего изобретения имеют более низкую
30 концентрацию по крайней мере одного из компонентов гелеобразующей полимерной системы, чем традиционные жидкости для обработки, имеющие сопоставимое время гелеобразования, жидкости для обработки настоящего изобретения могут представлять особые преимущества с экологической точки зрения. В частности, в некоторых вариантах осуществления жидкости для обработки настоящего изобретения могут
35 иметь более низкую концентрацию сшивающего агента. В более специфических вариантах осуществления применение соли четвертичного аммония в жидкостях для обработки настоящего изобретения позволяет снизить концентрацию используемого в жидкости для обработки полиэтиленimina, который вызывает сильную коррозию.

Вдобавок, соединения четвертичного аммония способны ингибировать набухание
40 глин и сланцевых зон при воздействии на них водных жидкостей (см., например, патенты US 4842073, 4974678, 4977962 и 5089151, каждый из которых включен в настоящую заявку посредством ссылки). В отсутствие тетраалкиламмониевых соединений для предотвращения набухания глин и сланцевых зон можно, как это обычно принято в практике, добавить такие соли, как хлорид натрия или хлорид калия. Однако хлорид
45 натрия и хлорид калия обычно не столь эффективны в предупреждении набухания глины и в поддержании проницаемости подземного пласта, как тетраалкиламмониевые соединения. Предотвращение набухания в таких зонах может быть существенным во время бурения, а также при впрыске жидкостей в матрицу подземного пласта. Кроме

того, избыточное добавление солей щелочных металлов с целью предотвращения набухания глин и сланцев может чрезмерно продлить время гелеобразования жидкостей для обработки настоящего изобретения. Таким образом, существует также необходимость во введении материалов, которые предотвращают набухание глин и сланцев и в то же время не удлиняют в значительной степени время гелеобразования настоящих композиций.

Хотя в настоящем описании преимущественно раскрываются жидкости для обработки, которые могут быть использованы в операциях контроля совместимости, следует иметь в виду, что жидкости для обработки настоящего изобретения могут быть использованы на любой из следующих стадий: стадии бурения, стадии добычи, стадии интенсифицирования пласта, в операциях усиленной добычи нефти или на стадии корректирования подземной работы. Любая из этих операций может выиграть, например, от пониженного количества воды, выводимой из подземного пласта, или от уменьшения водопроницаемости пласта.

Жидкости для обработки настоящего изобретения содержат, как правило, в качестве непрерывной фазы водную базовую жидкость. Базовыми жидкостями водной фазы могут быть, например, свежая вода, подкисленная вода, морская вода, рассол или водный солевой раствор. В некоторых вариантах осуществления жидкости для обработки могут также содержать небольшие количества углеводородов с тем, чтобы водная базовая жидкость оставалась в виде непрерывной фазы. Небольшие количества углеводородов могут быть введены из любого источника. В одном варианте осуществления введение небольших количеств углеводородов в жидкости для обработки настоящего изобретения может производиться одновременно с введением компонентов гелеобразующей полимерной системы, так как некоторые из этих компонентов могут быть получены на рынке в углеводородной базовой жидкости. Предполагается, что небольшие количества углеводородов, в случае их присутствия, не будут в значительной степени влиять на способность жидкости для обработки к образованию геля.

В разных вариантах осуществления жидкости для обработки настоящего изобретения могут включать в качестве непрерывной фазы водную базовую жидкость. В некоторых вариантах осуществления водной базовой жидкостью может быть водный солевой раствор. Такие водные солевые растворы могут иметь концентрацию соли примерно от 0,1% до 10 вес.%. Концентрация соли может колебаться примерно от 1% до 10 вес.% в некоторых вариантах осуществления и примерно от 2% до 5 вес.% в других вариантах осуществления. В некоторых вариантах осуществления соль таких водных солевых растворов может полностью состоять из четвертичной аммониевой соли. В других вариантах осуществления соль таких водных солевых растворов может представлять собой смесь четвертичной аммониевой соли и соли щелочного металла или щелочноземельного металла. Иллюстративные соли щелочных металлов включают, например, LiF, LiCl, LiBr, Lil, NaF, NaCl, NaBr, NaI, KF, KCl, KBr, KI, RbF, RbCl, RbBr, Rbl, CsF, CsCl, CsBr и Csl. Из них предпочтительными для настоящего изобретения являются хлорид натрия и хлорид калия. Иллюстративные соли щелочноземельных металлов включают, например, CaCl₂, CaBr₂, Cal₂, MgCl₂, MgBr₂, Mgl₂, SrCl₂, SrBr₂, Srl₂, BaCl₂, BaBr₂ и Bal₂. Для приготовления водного солевого раствора могут также использоваться другие соли щелочных металлов и щелочноземельных металлов, такие, например, как нитраты, ацетаты и растворимые формиаты. При их использовании в комбинации с какой-либо солью щелочного металла или солью щелочноземельного металла четвертичная аммониевая соль может присутствовать в соотношении четвертичная аммониевая соль: соль щелочного/щелочноземельного металла,

колеблющемся от примерно 1:99 до примерно 99:1. В некоторых вариантах осуществления может присутствовать самое большое около 10% четвертичной аммониевой соли и не менее чем примерно 90% соли щелочного/щелочноземельного металла. В других вариантах осуществления может присутствовать самое большее около 20% четвертичной аммониевой соли и не менее чем примерно 80% соли щелочного/щелочноземельного металла или самое большее около 30% четвертичной аммониевой соли и не менее чем примерно 70% соли щелочного/щелочноземельного металла, или самое большее около 40% четвертичной аммониевой соли и не менее чем примерно 60% соли щелочного/щелочноземельного металла, или самое большее около 50% четвертичной аммониевой соли и не менее чем примерно 50% соли щелочного/щелочноземельного металла, или самое большее около 60% четвертичной аммониевой соли и не менее чем примерно 40% соли щелочного/щелочноземельного металла, или самое большее около 70% четвертичной аммониевой соли и не менее чем примерно 30% соли щелочного/щелочноземельного металла, или самое большее около 80% четвертичной аммониевой соли и не менее чем примерно 20% соли щелочного/щелочноземельного металла, или самое большее около 90% четвертичной аммониевой соли и не менее чем примерно 10% соли щелочного/щелочноземельного металла. Как правило, предпочтительнее использовать как можно более низкую концентрацию четвертичной аммониевой соли, при которой достигается желаемое время гелеобразования для данной подземной операции. По меньшей мере одной из причин предпочтительности использования как можно более низкой концентрации четвертичной аммониевой соли является ее стоимость, поскольку четвертичные аммониевые соли стоят несколько дороже, чем большинство солей щелочных/щелочноземельных металлов.

В некоторых вариантах осуществления гелеобразующие жидкости для обработки настоящего изобретения могут содержать водную базовую жидкость, базовый полимер, содержащий акриламидное мономерное звено, органический сшивающий агент и модификатор времени гелеобразования, включающий четвертичную аммониевую соль.

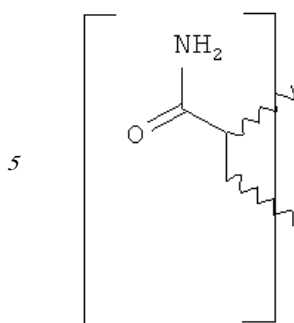
В разных вариантах осуществления гелеобразующие жидкости для обработки могут иметь уменьшенное время гелеобразования по сравнению со временем гелеобразования подобной жидкости для обработки, не содержащей четвертичной аммониевой соли. В контексте описания термин «подобная жидкость для обработки» относится к некоей второй жидкости для обработки, имеющей по существу такой же состав, что и первая жидкость для обработки, за исключением того, что 1) вторая жидкость для обработки имеет отличающуюся от первой концентрацию по меньшей мере одного из компонентов и 2) вторая жидкость для обработки не содержит модификатора времени гелеобразования, содержащего четвертичную аммониевую соль. В «подобной жидкости для обработки» могут также присутствовать инертные компоненты, которые не оказывают значительного влияния на время гелеобразования.

Четвертичные аммониевые соли, используемые в жидкостях для обработки настоящего изобретения, являются в типичных случаях солями тетраалкиламмония. Иллюстративные тетраалкиламмониевые соли могут включать (без ограничения) галогениды тетраметиламмония, галогениды тетраэтиламмония, галогениды тетрапропиламмония, галогениды тетрабутиламмония и т.п. Алкильные группы в четвертичных аммониевых солях могут содержать либо прямую, либо разветвленную цепь. В некоторых вариантах осуществления алкильные группы могут быть одинаковыми, а в других вариантах осуществления они могут быть разными. Некоторые примеры тетраалкиламмониевых солей, содержащих разные алкильные группы, описаны

в патенте US 4842073, который включен в заявку в виде ссылки. В некоторых вариантах осуществления жидкости для обработки настоящего изобретения могут содержать в качестве четвертичной аммониевой соли хлорид тетраметиламмония. Четвертичные аммониевые соли с более длинными алкильными цепями (например, C₄) могут быть катионными ПАВ. Однако, не будучи связанными теорией или механизмом действия, авторы полагают, что четвертичные аммониевые соли в настоящих вариантах осуществления не выступают в роли ПАВ. Хотя, как предполагается, в настоящих вариантах осуществления могут использоваться четвертичные аммониевые соли, имеющие любую длину углеродной цепи, но предпочтительнее, чтобы четвертичные аммониевые соли содержали алкильные группы, в которых ни одна из алкильных групп не была бы больше C₄-алкильных групп. Однако в альтернативных вариантах осуществления могут также использоваться четвертичные аммониевые соли, содержащие по меньшей мере одну алкильную группу, которая больше C₄-алкильной группы.

В некоторых вариантах осуществления базовые полимеры могут быть водорастворимыми. В некоторых вариантах осуществления базовые полимеры настоящих жидкостей для обработки могут содержать акриламидное мономерное звено. Такие базовые полимеры могут включать, например, полиакриламид, акриламидные сополимеры и их частично гидролизованные варианты. В альтернативных вариантах осуществления могут использоваться базовые полимеры, содержащие метакриламидное мономерное звено. Примеры подходящих (мет)акриламидных базовых полимеров описаны в патенте US 6176315, который полностью включен в настоящую заявку в виде ссылки. Такие базовые полимеры могут включать, например, водорастворимый полиметакриламид, метакриламидные сополимеры и их частично гидролизованные варианты. Необязательно акриламидные и метакриламидные мономеры могут использоваться в комбинации друг с другом. В некоторых вариантах осуществления базовым полимером может быть частично гидролизованный полиакриламид. Такого рода базовый полимер может быть получен от Halliburton Energy Services of Duncan, Oklahoma, под торговым названием "FDP-835™", который имеет молекулярную массу примерно 640000. В некоторых вариантах осуществления базовым полимером может быть сополимер акриламида и акрилата. В более специфических вариантах осуществления базовым полимером может быть сополимер акриламида и трет-бутилакрилата. Такого рода базовый полимер может быть получен от Halliburton Energy Services of Duncan, Oklahoma, под торговым названием "HZ-10™", который имеет молекулярную массу примерно 107000. В других вариантах осуществления базовым полимером может быть сополимер акриламида и/или метакриламида с такими мономерами, как, например, этилен, пропилен, стирол, малеиновый ангидрид и т.п. Такие полимеры могут быть также частично гидролизованными. В еще одних альтернативных вариантах осуществления акриламид или метакриламид может быть заменен акрилатным сложноэфирным мономерным звеном или использоваться в комбинации с акриламидом или метакриламидом.

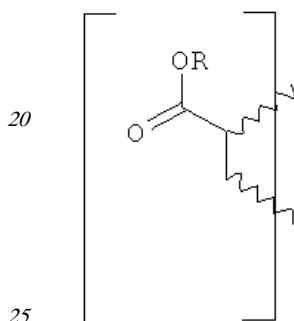
Часть базового полимера, содержащая акриламидное мономерное звено, представлена приведенной ниже формулой (1), где волнистые линии означают связи с другими мономерными звеньями.



Формула (1)

В некоторых вариантах осуществления базовый полимер может содержать акрилатное сложноэфирное мономерное звено. Часть базового полимера, содержащая акрилатное сложноэфирное мономерное звено, представлена приведенной ниже формулой (2), где волнистые линии означают связи с другими мономерными звеньями, а R обозначает, например, алкильную или арильную группу.

15



Формула (2)

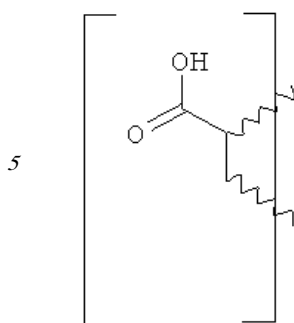
В некоторых вариантах осуществления базовые полимеры, содержащие акриламидные или акрилатные сложноэфирные мономерные звенья, могут быть по крайней мере частично гидролизованными. В контексте описания термин «по крайней мере частично гидролизованный» относится к базовым полимерам, у которых по крайней мере часть их находящихся в боковых цепях амидных или сложноэфирных групп гидролизована до образования кислотных групп в этих боковых цепях. Иными словами, частично гидролизованные базовые полимеры имеют по крайней мере некоторое количество акриловокислотных мономерных звеньев. В разных вариантах осуществления степень гидролиза может варьировать примерно от 0,1% до 30% акриламидных/акрилатных мономерных звеньев. Частичная структура базового полимера, содержащего акриловокислотные мономерные звенья, представлена приведенной ниже формулой (3), где волнистые линии означают связи с другими мономерными звеньями (например, с другими акриловокислотными мономерными звеньями и/или с другими акриламидными или акрилатными сложноэфирными мономерными звеньями).

30

35

40

45



10

Формула (3)

В зависимости от рН жидкости для обработки, в базовых полимерах, которые являются по меньшей мере частично гидролизованнными, их кислотные боковые цепи могут быть протонированными (т.е. кислотными) или депротонированными (т.е. в анионной форме). В разных вариантах осуществления базовые полимеры настоящего изобретения могут иметь молекулярную массу примерно от 100000 до 20000000.

Наряду с прочими факторами, технические характеристики описанных выше базовых полимеров могут подвергаться влиянию температуры, при которой их выдерживают для образования геля. Иными словами, время гелеобразования базовых полимеров может изменяться в зависимости от температуры подземного пласта, в который их вводят. Например, базовый полимер, который характеризуется приемлемым временем гелеобразования при пониженных температурах, может образовывать гель с неприемлемо высокой скоростью при более высоких температурах. И, наоборот, базовый полимер, который образует гель с приемлемой скоростью при повышенной температуре, может не образовывать геля с приемлемой скоростью или вообще не образовывать геля при более низких температурах. В случае обработок с контролем совместимости с использованием описанных выше конкретных базовых полимеров в комбинации с полиэтиленимином в качестве органического сшивающего агента сополимер акриламида/трет-бутилакрилата используется, как правило, в тех случаях, когда температура подземного пласта равна примерно 160°F (71°C) или выше, в то время как частично гидролизованный полиакриламид используется, как правило, тогда, когда температура подземного пласта составляет примерно от 60°F (28°C) до 160°F (71°C). Следует заметить, что эти предпочтительные диапазоны рабочих температур предназначены для гелеобразующих жидкостей для обработки, которые не содержат четвертичной аммониевой соли. Применение четвертичной аммониевой соли в качестве модификатора времени гелеобразования в вариантах осуществления настоящего изобретения может обеспечить расширенный эффективный диапазон рабочих температур базового полимера. Соответственно, жидкости для обработки настоящего изобретения могут эффективно использоваться при температурах ниже температур, традиционно применяемых в технике, в частности те жидкости для обработки, которые содержат сополимер акриламида/трет-бутилакрилата.

В некоторых вариантах осуществления базовые полимеры настоящего изобретения не модифицированы гидрофобным образом. В контексте описания термин «не модифицированный гидрофобным образом» относится к базовому полимеру, который не несет гидрофобной модификации. В контексте описания гидрофобной модификацией базового полимера считается присутствие любой гидрофобной группы, имеющей более примерно 4 атомов углерода. Более конкретно, в некоторых вариантах осуществления базовые полимеры настоящего изобретения не содержат мономерных звеньев, имеющих

кватернизированный атом азота и гидрофобную модификацию на нем.

Особенно подходящими органическими сшивающими агентами, которые можно использовать с описанными выше базовыми полимерами, являются сами поперечно-сшиваемые полимеры. В некоторых вариантах осуществления подходящими поперечно-сшиваемыми полимерами могут быть, например, полиалкиленимины и полиалкиленполиамины, любое их производное, любая их соль и любая их комбинация. В более конкретных вариантах осуществления подходящими поперечно-сшиваемыми полимерами могут быть, например, полиэтиленимин, поливиниламин (полиэтиленполиамин), любое их производное, любая их соль и любая их комбинация. В альтернативных вариантах осуществления поперечно-сшиваемыми полимерами могут быть полипропиленимин, полипропиленполиамин, полиаллиламин, любое их производное, любая их соль и любая их комбинация. В других альтернативных вариантах осуществления органическим сшивающим агентом может быть хитозан, полимиксины, полилизин, любое их производное, любая их соль и любая их комбинация.

Следует отметить, что время гелеобразования настоящих жидкостей для обработки может также зависеть от количества используемой четвертичной аммониевой соли. Обычно полагают, что повышение концентраций неорганических солей может увеличивать время гелеобразования. Однако неожиданным образом было обнаружено, что четвертичные аммониевые соли могут проявлять противоположный эффект. В этом отношении четвертичные аммониевые соли особенно полезны, так как их можно использовать при более низких концентрациях, чем чисто неорганические соли, для достижения соизмеримого времени гелеобразования. При этом для предотвращения набухания глин и сланцев без чрезмерного растягивания времени гелеобразования четвертичные аммониевые соли можно использовать в меньших количествах по сравнению с неорганическими солями. В некоторых вариантах осуществления концентрация четвертичной аммониевой соли в гелеобразующей жидкости для обработки может быть достаточной для снижения концентрации используемых в гелеобразующей жидкости для обработки базового полимера или органического сшивающего агента, в то время как в гелеобразующей жидкости для обработки, не содержащей четвертичной аммониевой соли и имеющей более высокое или практически то же самое время гелеобразования, концентрация базового полимера или органического сшивающего агента является более высокой.

Как правило, базовый полимер, органический сшивающий агент и четвертичная аммониевая соль используют совместно в концентрациях, необходимых для достижения желаемого времени гелеобразования для данного применения. С учетом преимуществ настоящего изобретения специалист обычной квалификации в области техники способен самостоятельно определить подходящие концентрации базового полимера, органического сшивающего агента и четвертичной аммониевой соли путем рутинного экспериментирования. В разных вариантах осуществления гелеобразующие жидкости для обработки настоящего изобретения имеют уменьшенное время гелеобразования по сравнению с подобной жидкостью для обработки, не содержащей четвертичной аммониевой соли. Необходимые концентрации четвертичной аммониевой соли приведены выше. Обычно концентрация базового полимера в жидкости для обработки, не содержащей четвертичной аммониевой соли, составляет примерно 10 вес.% или ниже. Аналогичным образом, концентрация органического сшивающего агента в жидкости для обработки, не содержащей четвертичной аммониевой соли, составляет примерно 5 вес.% или ниже. В некоторых вариантах осуществления для данного времени гелеобразования присутствие четвертичной аммониевой соли, необязательно в

комбинации с другим модификатором времени гелеобразования, может позволить снизить концентрацию по меньшей мере одного из базового полимера или органического сшивающего агента по меньшей мере примерно на 25% при поддержании времени гелеобразования, соизмеримого с временем гелеобразования подобной жидкости для обработки, имеющей более высокую концентрацию базового полимера и/или органического сшивающего агента, но не содержащей четвертичной аммониевой соли. В контексте описания время гелеобразования считается соизмеримым с другим временем гелеобразования, если расхождение между ними составляет максимум около 20%. В других вариантах осуществления для данного времени гелеобразования присутствие четвертичной аммониевой соли, необязательно в комбинации с другим модификатором времени гелеобразования, может позволить снизить концентрацию по меньшей мере одного из базового полимера или органического сшивающего агента по меньшей мере примерно на 50%. В еще одних вариантах осуществления для данного времени гелеобразования присутствие четвертичной аммониевой соли, необязательно в комбинации с другим модификатором времени гелеобразования, может позволить снизить концентрацию по меньшей мере одного из базового полимера или органического сшивающего агента по меньшей мере примерно на 75%.

В некоторых вариантах осуществления базовый полимер и органический сшивающий агент могут присутствовать в соотношении базовый полимер:органический сшивающий агент, составляющем примерно до 50:1. В других вариантах осуществления отношение базовый полимер: органический сшивающий агент может составлять самое большее примерно 20:1. В еще одних вариантах осуществления отношение базовый полимер: органический сшивающий агент может составлять самое большее примерно 10:1. Как очевидно обычному специалисту, с уменьшением количества базового полимера в жидкостях для обработки настоящего изобретения при одновременном сохранении количества органического сшивающего агента таким же, как в подобной жидкости для обработки, не содержащей четвертичной аммониевой соли, соотношение этих двух компонентов будет ниже, чем в подобной жидкости для обработки более высокой концентрации, не содержащей четвертичной аммониевой соли. Аналогичным образом, при уменьшении количества органического сшивающего агента в жидкостях для обработки настоящего изобретения при одновременном сохранении количества базового полимера таким же, как в подобной жидкости для обработки, не содержащей четвертичной аммониевой соли, соотношение этих двух компонентов будет выше. При уменьшении количества как базового полимера, так и органического сшивающего агента соотношение этих двух компонентов может быть ниже, выше или таким же в зависимости от того, насколько снижено количество каждого компонента по отношению к другому.

В некоторых вариантах осуществления жидкости для обработки настоящего изобретения могут также содержать по меньшей мере один дополнительный модификатор времени гелеобразования в дополнение к четвертичной аммониевой соли. Такие дополнительные модификаторы времени гелеобразования могут быть ускорителями гелеобразования в некоторых вариантах осуществления изобретения или замедлителями гелеобразования в других вариантах осуществления в зависимости от того, желательнее увеличить или сократить время гелеобразования в конкретной жидкости для обработки. Иллюстративные модификаторы времени гелеобразования могут включать, например, агенты, модифицирующие pH, такие как, например, неорганические кислоты, органические кислоты, органические соли и неорганические соли. Примеры таких модификаторов времени гелеобразования приведены в патентах

US 7331390, 7325613, 7322414 и 7287587 и в одновременно рассматриваемых патентных заявках US 12/716951, 12/716979 и 12/717004, все поданы 3 марта 2010 г. Конкретные иллюстративные примеры рН-модифицирующих агентов могут включать, например, карбонаты, бикарбонаты, ацетаты, формиаты и гидроксиды щелочных металлов; органические кислоты (например, фенолы и уксусная кислота); минеральные кислоты (например, соляная кислота) и кислоты Льюиса (например, борная кислота). Иллюстративные пригодные для использования в настоящем изобретении замедлители гелеобразования включают, например, соли переходных металлов, способные координироваться с органическим сшивающим агентом, и ангидриды кислот, которые могут по крайней мере частично ацилировать аминокруппы органического сшивающего агента. Подходящий координированный органический сшивающий агент описан в имеющем совместную принадлежность патенте US 6196317, который полностью включен в настоящую заявку в виде ссылки. Использование ангидридов кислот в качестве замедлителя гелеобразования описано в имеющем совместную принадлежность патенте US 7091160, который полностью включен в настоящую заявку в виде ссылки. В случае использования замедлителя гелеобразования прочность координационной связи и степень ацилирования могут оказывать помощь в регулировании времени гелеобразования.

В некоторых вариантах осуществления по меньшей мере один дополнительный модификатор времени гелеобразования может представлять собой соединение, отличающееся от тех, которые описаны выше и которые традиционно используются в технике. Например, в некоторых вариантах осуществления по меньшей мере одним дополнительным модификатором времени гелеобразования может быть аминоспирт, олигомерный полиамин, имеющий молекулярную массу менее примерно 400, любая их соль, любое их производное и любая их комбинация. Использование указанных выше соединений в качестве модификаторов времени гелеобразования описано в имеющей совместную принадлежность патентной заявке US, реестровый номер поверенного 2011-IP-041819U1 под названием "Гелеобразующие жидкости для обработки, включающие модификаторы времени гелеобразования, содержащие аминокруппу, и способы их применения», поданной 29 июня 2011 г., поданной одновременно с настоящей заявкой, которая полностью включена в настоящую заявку в виде ссылки. В частности, эта родственная заявка демонстрирует то, что в некоторых вариантах осуществления аминоспирты и олигомерные полиамины, имеющие молекулярную массу менее 400, могут иметь полезным образом уменьшенное время гелеобразования, подобно тем, в которых использованы четвертичные аммониевые соли в настоящих вариантах осуществления. Однако в других вариантах осуществления повышенные концентрации аминоспиртов и олигомерных полиаминов могут оказывать противоположный эффект и иметь следствием увеличение времени гелеобразования. Таким образом, при выборе правильной концентрации дополнительного модификатора времени гелеобразования можно по мере необходимости увеличивать или уменьшать время гелеобразования для обработки подземного пласта. Конкретные примеры аминоспиртов могут включать, например, этаноламин, диэтанолламин, триэтанолламин, пропаноламин, их соли, их производные и их комбинации. Конкретные примеры олигомерных полиаминов могут включать, например, диэтилентриамин, триэтилентетраамин, тетраэтиленпентаамин, их соли, их производные и их комбинации. Является особенно неожиданным, что аминоспирты и низкомолекулярные полиамины (например, с молекулярной массой менее примерно 400) могут ускорять гелеобразование, так как они имеют значительно меньше аминокрупп, чем органические сшивающие

агенты настоящих вариантов осуществления, и, соответственно, как следовало бы ожидать, в меньшей степени осуществляют поперечное сшивание.

В некоторых вариантах осуществления жидкости для обработки настоящего изобретения могут также содержать по меньшей мере одно поверхностно-активное вещество (ПАВ). В число таких ПАВ входят катионные ПАВ, анионные ПАВ, цвиттерионные ПАВ и неионные ПАВ, множество примеров которых известны рядовым специалистам. В случае присутствия ПАВ может использоваться в разных вариантах осуществления настоящих жидкостей для обработки в концентрации в диапазоне от примерно 0,1% до примерно 2,0 вес.% или от примерно 0,5% до примерно 1,0 вес.%.

Иллюстративные примеры ПАВ могут включать (без ограничения) этоксилированные нонилфенолфосфатные эфиры, алкилфосфонаты, нормальные спирты, соединения нонилфенола, алкоксилированные жирные кислоты, алкилфенол-алкоксилаты, этоксилированные амиды, этоксилированные алкиламины, бетаины, метилэфирные сульфонаты (например, такие, которые описаны в имеющих совместную принадлежность патентах US 7159659; 7299874 и 7303019 и в патентной заявке US 11/058 611, зарегистрированной 2 февраля 2005 г. (в настоящее время доступна в виде публикации патентной заявки US 2006/0183646), содержание которых в полном объеме включено в настоящую заявку в виде ссылок), гидролизированный кератин (например, такой как описанный в имеющем совместную принадлежность патенте US 6 547 871, содержание которого в полном объеме включено в настоящую заявку в виде ссылки), сульфосукцинаты, таураты, аминоксиды, алкоксилированные жирные кислоты, алкоксилированные спирты (например, лауриловый спирт-этоксилат, этоксилированный нонилфенол), этоксилированные жирные амины, этоксилированные алкиламины (например, кокоалкиламин-этоксилат), модифицированные бетаины, алкиламидобетаины (например, кокоамидопропил-бетаин) и четвертичные аммониевые соединения (например, хлорид триметил(талло)аммония, хлорид триметил(коко)аммония). Пригодные ПАВ могут использоваться в жидкой или порошковой форме.

Далее, жидкости для обработки настоящего изобретения могут необязательно содержать любое число дополнительных добавок, обычно используемых в жидкостях для обработки, включая, например, антиоксиданты, присадки, предотвращающие разложение полимеров, модификаторы относительной проницаемости, ингибиторы образования накипи, ингибиторы коррозии, пенообразователи, противовспенивающие агенты, пеногасители, эмульгирующие агенты, деэмульгаторы, железоконтролирующие агенты, расклинивающие агенты или другие зернистые материалы, зернистые диверторы, соли, кислоты, добавки, регулирующие потерю текучести, газы, катализаторы, стабилизаторы глин, диспергенты, флокулянты, нейтрализаторы (очистители) (например, H₂S-нейтрализаторы, CO₂-нейтрализаторы или O₂-нейтрализаторы), смазочные средства, измельчители, антифрикционные агенты, закупоривающие агенты, загустители, утяжелители, солиобилизаторы, pH-регуляторы (например, буферы), ингибиторы гидратов, консолидирующие агенты, бактерициды и т.д. Могут также использоваться комбинации этих добавок.

В некоторых вариантах осуществления описанные в заявке гелеобразующие жидкости для обработки могут использоваться для обработки по крайней мере части подземного пласта. В некоторых вариантах осуществления такие обработки могут включать в себя уменьшение количества воды, поступающей из этой части подземного пласта. В некоторых вариантах осуществления такие обработки могут приводить к частичному или полному уменьшению водопроницаемости подземного пласта.

В некоторых вариантах осуществления способы настоящего изобретения могут включать обеспечение гелеобразующей жидкости для обработки, которая содержит водную базовую жидкость, базовый полимер, содержащий акриламидное мономерное звено, органический сшивающий агент и модификатор времени гелеобразования, содержащий четвертичную аммониевую соль; введение гелеобразующей жидкости для обработки по крайней мере в часть подземного пласта и выдерживание там гелеобразующей жидкости для обработки для образования геля в подземном пласте.

В некоторых вариантах осуществления способы настоящего изобретения могут включать обеспечение гелеобразующей жидкости для обработки, которая содержит водную базовую жидкость, базовый полимер, содержащий акриламидное мономерное звено, органический сшивающий агент, выбранный из полиэтиленimina, поливиниламина, любого их производного, любой их соли и любой их комбинации, и модификатор времени гелеобразования, содержащий четвертичную аммониевую соль, которая не содержит алкильных групп, больше C₄-алкильных групп; введение гелеобразующей жидкости для обработки по крайней мере в часть подземного пласта и выдерживание там гелеобразующей жидкости для обработки для образования геля в подземном пласте. В таких вариантах осуществления гелеобразующая жидкость для обработки имеет уменьшенное время гелеобразования по сравнению с подобной жидкостью для обработки, не содержащей четвертичной аммониевой соли.

С целью облегчить лучшее понимание настоящего изобретения ниже приведены примеры предпочтительных вариантов осуществления. Следующие примеры ни в коем случае не следует рассматривать как ограничивающие или определяющие объем изобретения.

Примеры

Пример 1. Время гелеобразования в гелеобразующих жидкостях для обработки, содержащих трет-бутилакрилат/акриламид в качестве базового полимера и полиэтиленimin. Были приготовлены контрольные гелеобразующие жидкости для обработки следующего состава: (1) 350 гал/Мгал "Ж-10" и 30 гал/Мгал "HZ-20" в 2% водном растворе KCl (базовая жидкость) и (2) 175 гал/Мгал "HZ-10" и 30 гал/Мгал "HZ-20" в 2% водном растворе KCl (базовая жидкость). Были также приготовлены гелеобразующие жидкости для обработки настоящего изобретения следующего состава: (3) 175 гал/Мгал "HZ-10" и 30 гал/Мгал "HZ-20" в 2% водном растворе хлорида тетраметиламмония и (4) 175 гал/Мгал "HZ-10" и 30 гал/Мгал "HZ-20" в 2% водном растворе хлорида тетраметиламмония, содержащем также 0,5% этаноламина. "HZ-10" представляет собой сополимер трет-бутилакрилата/акриламида, поставляемый Halliburton Energy Services of Duncan, Oklahoma. "HZ-20" представляет собой полиэтиленiminный полимер, поставляемый Halliburton Energy Services of Duncan, Oklahoma. Источником хлорида тетраметиламмония был "CLAY FIX II", поставляемый Halliburton Energy Services of Duncan, Oklahoma.

Для определения времени гелеобразования указанных выше жидкостей для обработки измеряли вязкость этих жидкостей как функцию времени. Измерения вязкости проводили при 160°F (71°C). На фиг.1 приведен иллюстративный график зависимости вязкости от времени для разных гелеобразующих жидкостей для обработки, содержащих трет-бутилакрилат/акриламид в качестве базового полимера и полиэтиленimin. Как следует из фиг.1, контрольная жидкость для обработки (1) имела время гелеобразования, равное примерно 750 мин. При уменьшении вдвое концентрации базового полимера в контрольной жидкости для обработки (2) время гелеобразования увеличилось до примерно 1300 мин. В противоположность этому, при замене 2% водного раствора KCl

(базовая жидкость) в контрольной жидкости для обработки (2) 2% водным раствором хлорида тетраметиламмония время гелеобразования сократилось до примерно 900 минут в жидкости для обработки по изобретению (3). Дальнейшее сокращение времени гелеобразования в жидкости для обработки по изобретению (4) было достигнуто при введении 0,5% этаноламина в базовую жидкость. В случае жидкости для обработки по изобретению (4) время гелеобразования составило примерно 750 минут, что сравнимо с временем гелеобразования первоначальной контрольной жидкости для обработки (1). Однако жидкость для обработки изобретения (4) достигла этого времени гелеобразования при снижении вдвое первоначального количества базового полимера.

10 Пример 2. Время гелеобразования в гелеобразующих жидкостях для обработки, содержащих частично гидролизованный полиакриламид в качестве базового полимера и полиэтиленимин. Была приготовлена контрольная гелеобразующая жидкость для обработки следующего состава: (5) 175 гал/Мгал "FDP-835™" и 30 гал/Мгал "HZ-20™" в 2% водном растворе KCl (базовая жидкость). Были приготовлены также жидкости для обработки в соответствии с изобретением следующего состава: (6) 175 гал/Мгал "FDP-835" и 30 гал/Мгал "HZ-20™" в 2% водном растворе хлорида тетраметиламмония и (7) 175 гал/Мгал "FDP-835™" и 15 гал/Мгал "HZ-20™" в 2% водном растворе хлорида тетраметиламмония. "FDP-835™" представляет собой частично гидролизованный полиакриламид, поставляемый Halliburton Energy Services of Duncan, Oklahoma.

15 20 Источником хлорида тетраметиламмония был "CLAY FIX II™".

Для определения времени гелеобразования указанных выше жидкостей для обработки измеряли вязкость этих жидкостей как функцию времени. Измерения вязкости проводили при 160°F (71°C). На фиг.2 и 3 представлены иллюстративные графики зависимости вязкости от времени для разных гелеобразующих жидкостей для обработки, содержащих частично гидролизованный полиакриламид в качестве базового полимера и полиэтиленимин. Из фиг.2 очевидно, что контрольная жидкость для обработки (5) имела время гелеобразования примерно 150 минут. В случае гелеобразования при тех же концентрациях базового полимера и полиэтиленимина в присутствии 2% хлорида тетраметиламмония в жидкости для обработки по изобретению (6) время гелеобразования сократилось до примерно 90 минут. Подобно этому, как показано на фиг.3 для жидкости для обработки по изобретению (7), при снижении наполовину количества полиэтиленимина в контрольной жидкости для обработки (5) и жидкости для обработки по изобретению (6) время гелеобразования сократилось по сравнению с временем гелеобразования контрольной жидкости для обработки (5) и по существу не изменилось относительно времени гелеобразования жидкости для обработки по изобретению (6). Следует заметить, что, хотя время гелеобразования осталось по существу таким же в жидкостях для обработки изобретения (6) и (7), вязкость геля жидкости для обработки (7) была ниже, чем вязкость геля жидкости для обработки (6). То есть в последнем случае образовавшийся гель был более слабым.

40 Пример 3. Сравнительная оценка способности неорганических солей, тетраалкиламмониевых солей и аминоксодержащих соединений к модификации времени гелеобразования в гелеобразующих жидкостях для обработки, содержащих /трет-бутилакрилат/акриламид в качестве базового полимера и полиэтиленимин. Была приготовлена гелеобразующая жидкость для обработки, содержащая 175 гал/Мгал "HZ-10™" и 30 гал/Мгал "HZ-20™", к которой по отдельности добавляли различные количества KCl, хлорида тетраметиламмония и хлорида тетраметиламмония, содержащего фиксированное количество (0,82%) этаноламина. Время гелеобразования измеряли при 160°F (71°C). На фиг.4 представлен иллюстративный график,

сравнивающий время гелеобразования гелеобразующих жидкостей для обработки, содержащих KCl, хлорид тетраметиламмония и хлорид тетраметиламмония/этанолламин, как функцию концентрации. Фиг.4 показывает следующие результаты: (1) при данном количестве соли в вес.% хлорид тетраметиламмония обеспечивал меньшее время гелеобразования по сравнению с таким же количеством KCl; (2) увеличение количества хлорида тетраметиламмония удлиняло время гелеобразования, хотя в значительно меньшей степени, чем KCl; (3) применение комбинации хлорида тетраметиламмония с этаноламинол приводит к дальнейшему сокращению времени гелеобразования. Обычно такое сокращение времени гелеобразования не может быть достигнуто, кроме как за счет повышения концентрации сшивающего агента, общей концентрации полимеров или уменьшения концентрации соли. Предшествующие варианты по сегодняшним стандартам считаются неэкономичными. Последний вариант может приводить к набуханию глины/глинистого сланца, что может уменьшить проницаемость подземного пласта и увеличить трудности с введением гелеобразующей жидкости для обработки в подземный пласт.

Таким образом, настоящее изобретение хорошо адаптировано к достижению вышеупомянутых целей и преимуществ, а также к тому, что ему присуще. Раскрытые в описании частные варианты его осуществления являются только иллюстративными, поскольку настоящее изобретение может модифицироваться и реализоваться на практике различными, но эквивалентными путями, очевидными для специалиста в области техники и обеспечивающими полезные преимущества вышеизложенного. Кроме того, не предполагается ограничений в отношении показанных здесь деталей конструкции или дизайна, помимо тех, какие описаны в прилагаемой формуле изобретения. Таким образом, должно быть понятно, что описанные выше конкретные иллюстративные варианты осуществления изобретения могут изменяться, комбинироваться или модифицироваться и что все такие вариации должны рассматриваться в пределах объема и сущности настоящего изобретения. Хотя композиции и способы описываются в описании в терминах "охватывающий", "содержащий" или "включающий" различные компоненты или стадии, композиции и способы могут также "состоять в основном из" или "состоять из" различных компонентов и стадий. Все указанные выше цифровые значения и диапазоны могут варьировать на некоторое количество. Каждый раз, когда раскрывается цифровой диапазон с нижним предельным значением и верхним предельным значением, любое цифровое значение и любой включенный диапазон, попадающие в пределы указанного диапазона, указываются конкретно. В частности, каждый раскрываемый в описании диапазон значений (типа "от примерно а до примерно b" или, эквивалентно, "от примерно а до b," или, эквивалентно, "от примерно a-b") следует понимать как раскрывающий каждое цифровое значение и диапазон, охваченные более широким диапазоном значений. Термины в формуле изобретения имеют свое обычное общепринятое значение, если патентообладателем точно и четко не оговаривается что-либо иное. Более того, неопределенные артикли "а" или "an", используемые в формуле изобретения, имеют значение "один" или "более чем один" элемент, который этот артикль определяет. В случае возникновения противоречия в употреблении какого-либо слова или термина в настоящем описании и в одном или более патентах либо других документах, которые могут быть включены в настоящую заявку в виде ссылки, официально должны быть приняты те их значения, которые совместимы с настоящим описанием.

Формула изобретения

1. Способ уменьшения водопроницаемости подземного пласта, включающий: обеспечение гелеобразующей жидкости для обработки, которая содержит: водную базовую жидкость; базовый полимер, содержащий акриламидное мономерное звено; органический сшивающий агент и модификатор времени гелеобразования, содержащий четвертичную аммониевую соль, который уменьшает время гелеобразования жидкости для обработки; введение гелеобразующей жидкости для обработки в, по меньшей мере, часть подземного пласта и выдерживание гелеобразующей жидкости для обработки для образования геля в подземном пласте.
2. Способ по п.1, в котором базовый полимер содержит частично гидролизованный полиакриламид.
3. Способ по п.1, в котором базовый полимер содержит сополимер акриламида и трет-бутилакрилата.
4. Способ по п.1, в котором органический сшивающий агент содержит сшивающий полимер.
5. Способ по п.4, в котором сшивающий полимер содержит полимер, выбранный из группы, состоящей из полиэтиленimina, поливиниламина, любого их производного, любой их соли и любой их комбинации.
6. Способ по п.1, в котором четвертичная аммониевая соль не содержит алкильных групп, которые больше, чем C₄-алкильные группы.
7. Способ по п.1, в котором четвертичная аммониевая соль включает хлорид тетраметиламмония.
8. Способ по п.1, в котором гелеобразующая жидкость для обработки имеет уменьшенное время гелеобразования по сравнению с подобной гелеобразующей жидкостью, не содержащей четвертичной аммониевой соли.
9. Способ по п.1, в котором концентрация четвертичной аммониевой соли в гелеобразующей жидкости для обработки является достаточной для того, чтобы сделать возможным снижение концентрации, по меньшей мере, одного из двух компонентов - базового полимера или органического сшивающего агента, используемых в гелеобразующей жидкости для обработки, при одновременном поддержании времени гелеобразования, более короткого или в основном идентичного времени гелеобразования гелеобразующей жидкости для обработки, не содержащей четвертичной аммониевой соли и имеющей повышенную концентрацию, по меньшей мере, одного из двух компонентов - базового полимера или органического сшивающего агента.
10. Способ по п.1, в котором гелеобразующая жидкость для обработки содержит также, по меньшей мере, один дополнительный модификатор времени гелеобразования.
11. Способ по п.10, в котором, по меньшей мере, один дополнительный модификатор времени гелеобразования содержит соединение, выбранное из группы, состоящей из аминоспиртов, олигомерных полиаминов, имеющих молекулярную массу менее примерно 400, любой их соли, любого их производного и любой их комбинации.
12. Способ уменьшения водопроницаемости подземного пласта, включающий: обеспечение гелеобразующей жидкости для обработки, которая содержит: водную базовую жидкость; базовый полимер, содержащий акриламидное мономерное звено; органический сшивающий агент, содержащий полимер, выбранный из группы, состоящей из полиэтиленimina, поливиниламина, любого их производного, любой их соли и любой их комбинации, и модификатор времени гелеобразования, содержащий четвертичную аммониевую соль, которая не содержит алкильных групп, которые больше, чем C₄-алкильные группы, в котором гелеобразующая жидкость для обработки имеет уменьшенное время гелеобразования по сравнению с подобной гелеобразующей

жидкостью для обработки, не содержащей четвертичной аммониевой соли; введение гелеобразующей жидкости для обработки в, по меньшей мере, часть подземного пласта и выдерживание гелеобразующей жидкости для обработки для образования геля в подземном пласте.

5 13. Способ по п.12, в котором базовый полимер содержит частично гидролизированный полиакриламид.

14. Способ по п.12, в котором базовый полимер содержит сополимер акриламида и трет-бутилакрилата.

10 15. Способ по п.12, в котором четвертичная аммониевая соль содержит хлорид тетраметиламмония.

16. Способ по п.12, в котором гелеобразующая жидкость для обработки содержит также, по меньшей мере, один дополнительный модификатор времени гелеобразования, содержащий соединение, выбранное из группы, состоящей из аминоспиртов, олигомерных полиаминов, имеющих молекулярную массу менее примерно 400, любой
15 их соли, любого их производного и любой их комбинации.

17. Гелеобразующая жидкость для обработки для уменьшения водопроницаемости подземного пласта, содержащая: водную базовую жидкость; базовый полимер, содержащий акриламидное мономерное звено; органический сшивающий агент, содержащий полимер, выбранный из группы, состоящей из полиэтиленimina,
20 поливиниламина, любого их производного, любой их соли и любой их комбинации, и модификатор времени гелеобразования, содержащий четвертичную аммониевую соль, который уменьшает время гелеобразования жидкости для обработки.

18. Гелеобразующая жидкость для обработки по п.17, в которой четвертичная аммониевая соль не содержит алкильных групп, которые больше, чем C₄-алкильные
25 группы.

19. Гелеобразующая жидкость для обработки по п.17, в которой базовый полимер содержит частично гидролизированный полиакриламид.

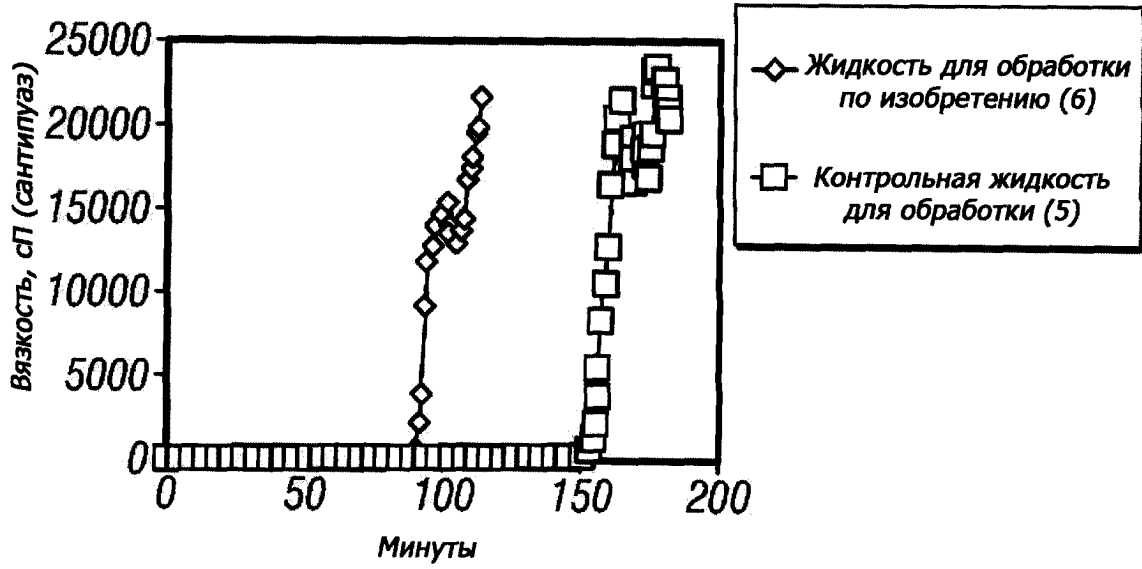
20. Гелеобразующая жидкость для обработки по п.17, в которой базовый полимер содержит сополимер акриламида и трет-бутилакрилата.

30 21. Гелеобразующая жидкость для обработки по п.17, содержащая также, по меньшей мере, один дополнительный модификатор времени гелеобразования.

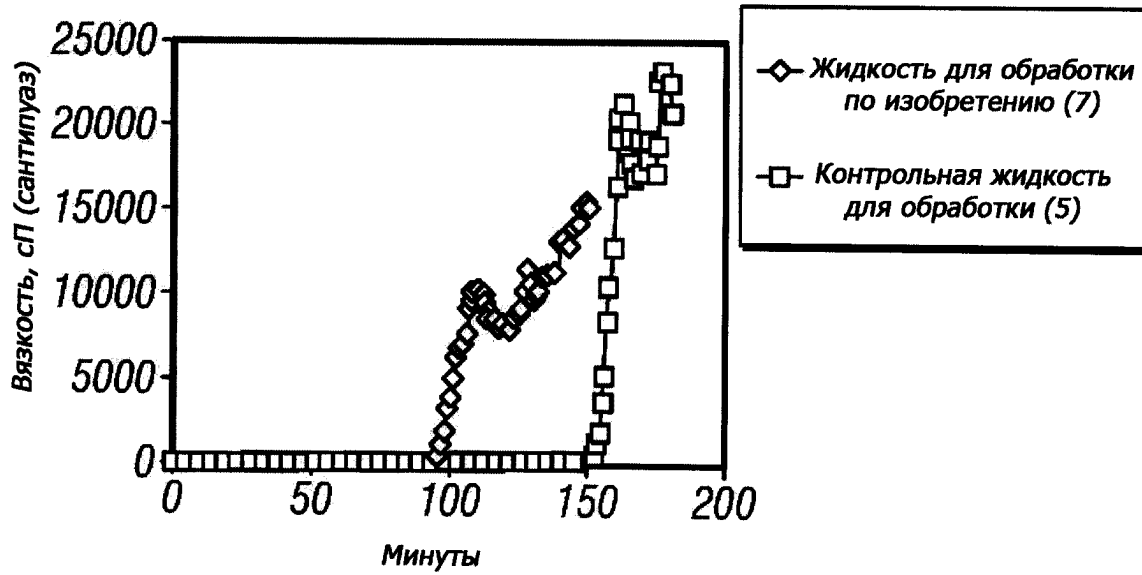
22. Гелеобразующая жидкость для обработки по п.21, в которой, по меньшей мере, один дополнительный модификатор времени гелеобразования содержит соединение, выбранное из группы, состоящей из аминоспиртов, олигомерных полиаминов, имеющих
35 молекулярную массу менее примерно 400, любой их соли, любого их производного и любой их комбинации.

40

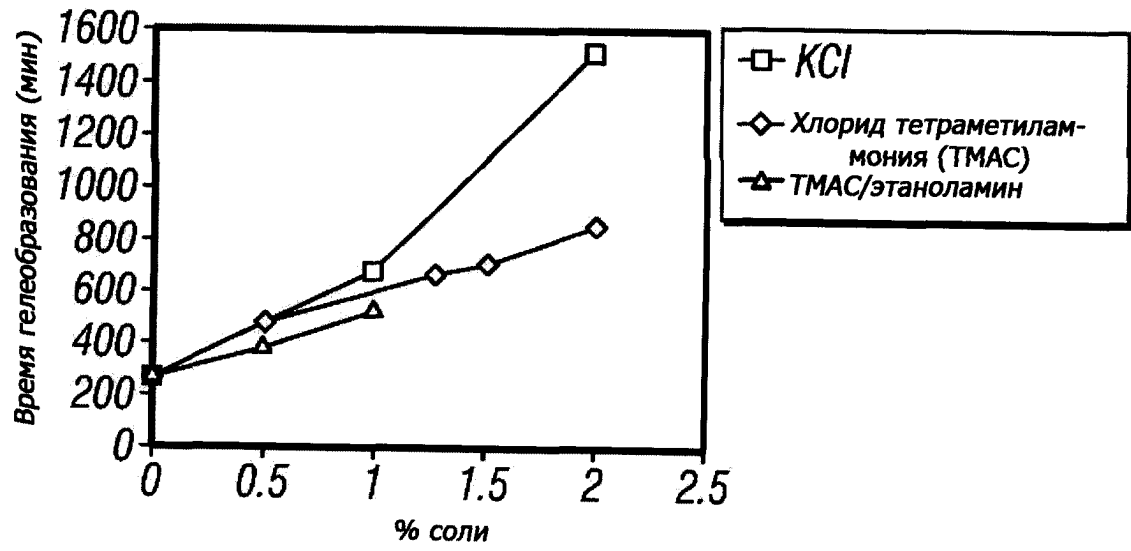
45



ФИГ. 2



ФИГ. 3



ФИГ. 4