

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **042904**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2023.03.31**

(51) Int. Cl. **C04B 26/04** (2006.01)  
**C09K 8/44** (2006.01)

(21) Номер заявки  
**202091554**

(22) Дата подачи заявки  
**2018.12.28**

**(54) СПОСОБ РЕГУЛИРОВАНИЯ ПРОНИЦАЕМОСТИ НЕФТЯНОЙ СКВАЖИНЫ**

(31) **102017000151257**

(56) US-A1-2016215199  
US-A-3727691  
US-A1-2011079389  
US-A-4637467

(32) **2017.12.29**

(33) **IT**

(43) **2020.12.15**

(86) **PCT/IB2018/060679**

(87) **WO 2019/130253 2019.07.04**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:  
**ЭНИ С.П.А. (IT)**

(72) Изобретатель:  
**Ди Бьязе Элиза, Минелли Матиа,  
Москателли Давиде, Агостини  
Адзурра (IT)**

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

(57) Изобретение относится к способу регулирования проницаемости нефтяной скважины, имеющей зону поглощения, включающему следующие стадии: I) приготовление полимеризуемой двухкомпонентной системы, содержащей, по меньшей мере, флюид А, содержащий (a-i) по меньшей мере, олефиноненасыщенное первое полимеризуемое соединение; (a-ii) необязательно, по меньшей мере один инициатор радикальной полимеризации I<sub>A</sub> для полимеризации указанного полимеризуемого соединения, указанный инициатор I<sub>A</sub> активируется термическим образом или в присутствии ускоряющего соединения; флюид В, содержащий активатор радикальной полимеризации, указанный активатор выбран из (b-i) инициатора радикальной полимеризации I<sub>B</sub> для полимеризации указанного полимеризуемого соединения, указанный инициатор I<sub>B</sub> имеет температуру активации, равную или ниже, чем температура указанной зоны поглощения, (b-ii) ускорителя указанного инициатора I<sub>A</sub>; II) инжектирование одного из указанного флюида А и указанного флюида В в затрубное пространство указанной скважины до достижения указанной зоны поглощения; III) инжектирование оставшегося из указанного флюида А и указанного флюида В в трубчатый элемент, образованный колонной полых буровых штанг, до тех пор, пока он не приходит в контакт с флюидом, инжектированным через указанное затрубное пространство, чтобы сформировать блокирующий полимер в указанной зоне поглощения.

**042904 B1**

**042904 B1**

Данное изобретение относится к способу регулирования проницаемости нефтяной скважины. Способ по данному изобретению является особенно применимым для устранения потери циркуляции бурового раствора во время бурения нефтяной скважины в горной породе. Способ по данному изобретению может также быть применен, чтобы контролировать флюидопроницаемость нефтяной скважины также во время этапов добычи и ликвидации скважины, включая ее возможное перекрытие.

Бурение нефтяной скважины посредством технологии "роторного" бурения основано на бурении горной породы при применении бурового инструмента (бурового долота), который вращают и нажимают одновременно на породу забоя скважины посредством бурильной колонны. Бурильная колонна содержит трубчатый элемент, обычно состоящий из последовательности полых труб свинченных совместно последовательно, обычно изготовленных из стали и с круговым поперечным сечением, подходящий для передачи вращательного движения и образования в его внутренней области обсадной трубы, подходящей для протекания флюида. Во время бурения обломки породы, образованные буровым долотом, (буровой шлам) выводят на поверхность посредством бурового флюида (так называемого бурового раствора), обычно состоящего из жидкости на водной основе или на нефтяной основе. Буровой раствор сделан циркулирующим от поверхности к дну скважины посредством указанного полого трубчатого элемента. На забое скважины буровой раствор выводится из трубы, которая является каналом для соединения флюида с зоной подземных работ, и из которой он возвращается к поверхности, передавая буровой шлам, проходящий через зазор, сформированный посредством затрубного пространства, ограниченного на одной стороне посредством трубы, сформированной последовательностью штанг, и на другой стороне стенки ствола скважины или, в более обычном случае, обсадной колонны скважины. Вытекающий буровой раствор, после удаления обломков породы, инжектируют снова к забою скважины. Циркуляция бурового раствора в таком случае имеет место в замкнутой гидравлической схеме, которая делает возможным поддержание постоянного заполнения ствола скважины.

Буровой раствор, в дополнение к доставке обломков породы, образованных буровым долотом, назад к поверхности, выполняет другие функции, такие как: охлаждение и смазывание бурового долота, предотвращающее проникновение в скважину нежелательного слоя флюидов и временное сдерживание разрушения стенок скважин.

При бурении, буровой раствор может протекать в горную породу, вызывая потерю в циркуляционной системе (называемую "потеря циркуляции"). Потери циркуляции обусловлены в основном присутствием пустых пространств (разломов или трещин) в горной породе или высокой проницаемостью горной породы. Зону горной породы, где происходит потеря циркуляции, также называют "зоной поглощения", и данный термин будет применен в этом значении далее в данном документе и в формуле изобретения. Это обычно служит препятствием во время этапа бурения вблизи зоны забоя скважины.

Потери циркуляции, которые происходят во время бурения скважины, могут создавать многочисленные помехи. Например, внезапная потеря циркуляции может вызывать нежелательное проникновение слоя флюидов в скважину, разрушения ствола скважины или накопление обломков породы против потока бурильной колонны, создавая образование наслоений, что может препятствовать нормальному функционированию или может даже создавать ухудшение безопасности для буровой установки в целом. В определенных случаях, потери циркуляции могут быть такого размера, как требуется для прерывания буровых работ, чтобы сделать возможным вмешательство для восстановления циркуляционной системы, с последующим негативным экономическим воздействием на активность в целом.

При известном состоянии в данной области техники, данные вмешательства, выполняемые, чтобы устранить потери циркуляции, основаны в основном на инъекции в скважину закупоривающих флюидов, способных изменять проницаемость зоны поглощения. Закупоривающие флюиды обычно получают посредством добавления к буровому раствору волокнистых материалов (например, пеньки, джута, древесных опилок), материалов в виде хлопьев (например, слюдяных листочков, стружек), зернистых материалов (например, размельченной скорлупы грецких орехов) или более крупных кусковых материалов, в соответствии с проницаемостью горной породы. Как только они инжектированы в скважину, эти флюиды образуют пробки в зоне поглощения, которые модифицируют флюидопроницаемость породы, восстанавливая систему для циркуляции буровых растворов.

В случае значительных потерь циркуляции, в отличие от вышеуказанных закупоривающих флюидов, также возможно применение флюидов на основе цементных растворов или полимеризуемых соединений. Поскольку в этих флюидах закупоривающий материал сформирован в результате химической реакции (реакции отверждения цементного раствора или реакции полимеризации), они составлены таким образом, чтобы обеспечивать то, что вышеуказанная реакция для формирования закупоривающего материала начинается лишь, когда флюид расположен в зоне поглощения и, в особенности, когда он полностью вытек из колонны насосных штанг, примененных для его инъекции.

Технологии для устранения потерь циркуляции известного уровня техники имеют несколько недостатков.

Блокирующее действие, полученное посредством пробки, например, во многих случаях является лишь временным. Поскольку геологическая природа зоны поглощения, подлежащей закупориванию, не может быть известна с достаточной точностью, применяемые закупоривающие материалы часто не яв-

ляются наиболее подходящими для данной цели.

Пробки, полученные посредством материалов известного уровня техники, кроме того, не всегда являются способными противостоять давлению, приложенным посредством бурового раствора, когда активность буровых работ на скважине возобновляется.

Дополнительный недостаток известного уровня техники связан с тем фактом, что инжекция закупоривающих флюидов часто требует извлечения бурильной колонны из скважины, с последующим увеличением времен, требующихся для выполнения вмешательства, и увеличением соответствующих затрат.

В случае закупоривающих флюидов, основанных на цементных растворах или полимеризуемых соединениях, кроме того, времена для возобновления операций бурения являются часто очень продолжительными (например, вплоть до 12 ч. Для того, чтобы предотвратить отверждение или полимеризацию закупоривающего флюида внутри колонны насосных штанг, которые вызывают закупорку трубчатого элемента, сформированного таким образом, соответственно подвергание опасности в отношении безопасности буровой установки, специальные добавки добавляют к этим флюидам, чтобы задерживать начало отверждения или полимеризации. Однако, присутствие этих добавок неизбежным образом увеличивает время, необходимое для закупоривающего материала, чтобы быть сформированным в виде подпочвы. Кроме того, эти флюиды имеют дополнительный недостаток, заключающийся в ограниченном сроком годности, хотя и частично продленным посредством присутствия вышеуказанных добавок. Ограниченный срок годности предоставляет операторам сравнительно короткое время для завершения инъекции закупоривающего флюида в породу после его приготовления.

Дополнительные недостатки закупоривающих технологий известного уровня техники заключаются в трудности позиционирования закупоривающего флюида с достаточной точностью в зоне поглощения и в возможном загрязнении закупоривающего флюида буровым раствором, присутствующим в скважине, что может вызывать его разбавление, соответственно уменьшая его эффективность.

Уже известным в данной области техники является применение двухкомпонентных полимеризуемых систем в операциях эксплуатации нефтяного пласта, однако в основном посредством ссылки на операции для ограниченных подземных зон, особенно, чтобы уменьшать образование конуса обводнения.

Принимая во внимание вышеуказанное состояние данной области техники, заявитель установил для себя главной целью предоставление способа регулирования, и, в частности, уменьшение или ингибирование флюидопроницаемости ствола нефтяной скважины, что позволяет преодолеть один или несколько недостатков имеющегося известного уровня техники.

В частности, в рамках вышеуказанной главной цели, целью данного изобретения является предоставление способа регулирования проницаемости нефтяной скважины, который является эффективным и быстро выполнимым, чтобы делать возможным быстрое восстановление активности скважины (например, в отношении бурения, заканчивания, добычи или ликвидации).

Второй целью данного изобретения является предоставление способа регулирования проницаемости нефтяной скважины, который может быть реализован в более безопасном режиме для операторов установки по отношению к способам известного уровня техники.

Дополнительной целью данного изобретения является предоставление способа регулирования проницаемости нефтяной скважины, который является легко выполнимым и экономически целесообразным.

Заявитель нашел, что эти и другие цели, которые будут лучше проиллюстрированы в последующем описании, могут быть достигнуты инжектированием раздельным образом в нефтяную скважину двух реакционноспособных компонентов двухкомпонентной полимеризуемой системы, так что они вступают в контакт и реагируют лишь после того, как они достигли зоны горной породы ствола скважины, чья проницаемость должна быть модифицирована (зоны поглощения); контакт между двумя реагентами активизирует реакцию полимеризации с образованием *in situ* блокирующего полимера, который служит в качестве барьера, непроницаемого для флюидов, таких как флюиды бурового раствора.

Вышеуказанный технический эффект может быть получен посредством инжектирования в скважину одного из двух реакционноспособных компонентов внутрь трубчатого элемента, и другого компонента в затрубное пространство, отделенное стенкой трубчатого элемента и стенкой скважины, или, возможно, обсадной колонной, связанной с ними, если она присутствует.

Двухкомпонентную систему формируют посредством первого флюидного компонента (флюид А), содержащего по меньшей мере одно полимеризуемое соединение и посредством второго флюидного компонента (флюид В), содержащий по меньшей мере один активатор полимеризации, чтобы активировать полимеризацию полимеризуемого соединения, инжектированного посредством первого компонента.

Особенно выгодным аспектом данного изобретения является то, что активирование реакции полимеризации является легко контролируемым. Реакция запускается лишь после контактирования обоих компонентов внутри скважины. Это делает возможным контролирование времени инициирования с большей точностью, таким образом уменьшая период, зачастую неопределенной протяженности, необходимый для формирования блокирующего полимера в стволе и ускорения возобновления функционирования скважины, избегая также, во многих случаях, необходимости в применении замедлителей полимеризации.

Формирование блокирующего полимера посредством полимеризации *in situ* двух реакционноспособных компонентов, инжектированных раздельно в скважину, посредством двух отдельных полостей, также делает возможным избежание формирования закупоривающего материала в колонне полых труб внутреннего трубчатого элемента или в затрубном пространстве с последующей закупоркой их полости, если, по любой причине, флюид, содержащий полимеризуемые мономеры, остается в указанных полостях дольше, чем ожидалось. Это значительно уменьшает риски аварии и повреждений наземного оборудования и оборудования забоя скважины.

Инъекция двух компонентов полимеризуемой системы в скважину через отдельные полости, кроме того, делает возможным расположение блокирующего полимера точным образом в желательном месте горной породы, в которой скважина пробурена.

Способ по данному изобретению, в дополнение к тому, что он может быть применен, чтобы контролировать флюидопроницаемость зоны поглощения нефтяной скважины во время операций бурения, может также выгодным образом быть применен на этапах добычи или вывода скважины из эксплуатации. Также на этих этапах, проблемы, включающие потерю флюидов, инжектированных в скважину, могут происходить вследствие присутствия зон поглощения в горной породе, или может становиться необходимым закупоривание скважины, чтобы быть выведенной из эксплуатации, чтобы обеспечить ее безопасность и стабильность.

Полимеризуемая двухкомпонентная система, применяемая для целей данного изобретения, кроме того, не является по существу подверженной проблемам, связанным со сроком годности, поскольку два компонента начинают формирование блокирующего полимера лишь когда они взаимно приходят в контакт внутри скважины. Кроме того, каждый из двух реакционноспособных компонентов, отдельно, имеет сравнительно высокую стабильность. Два компонента могут в таком случае быть приготовлены и сохранены раздельно на поверхности более простым и безопасным образом по отношению к монокомпонентным полимеризуемым композициям известного уровня техники.

Дополнительное преимущество данного изобретения заключается в том, что полимеризуемая двухкомпонентная система может быть инжектирована в скважину, используя колонну труб, присутствующую в ней (например, буровые штанги), без применения специализированной колонны насосных штанг, с очевидными преимуществами с экономической точки зрения и с точки зрения организации технической установки.

В соответствии с первым аспектом, данное изобретение, кроме того, включает способ регулирования проницаемости нефтяной скважины, содержащей:

по меньшей мере один полый трубчатый элемент, расположенный внутри вышеуказанной скважины в направлении, параллельном ее продольной оси,

необязательно, по меньшей мере одну трубчатую обсадную колонну на стенке вышеуказанной скважины, и

по меньшей мере одно затрубное пространство, расположенное между указанным трубчатым элементом и стенкой вышеуказанной скважины или указанной необязательной трубчатой обсадной колонной, указанная нефтяная скважина также содержит по меньшей мере одну зону поглощения,

указанный способ, включает следующие стадии:

I) приготовление полимеризуемой двухкомпонентной системы, содержащей, по меньшей мере:

флюид А, содержащий:

(a-i) по меньшей мере одно первое олефиноненасыщенное полимеризуемое соединение;

(a-ii) необязательно, по меньшей мере один инициатор радикальной полимеризации  $I_A$  для полимеризации указанного полимеризуемого соединения, указанный инициатор  $I_A$  активируется термическим образом или в присутствии ускоряющего соединения;

флюид В, содержащий активатор радикальной полимеризации, указанный активатор выбран из:

(b-i) инициатора радикальной полимеризации  $I_B$  для полимеризации указанного полимеризуемого соединения, указанный инициатор  $I_B$  имеет температуру активации, равную или ниже, чем температура указанной зоны поглощения,

(b-ii) ускорителя указанного инициатора  $I_A$ ;

II) инжектирование одного из указанного флюида А и указанного флюида В в указанное затрубное пространство до достижения указанной зоны поглощения;

III) инжектирование оставшегося из указанного флюида А и указанного флюида В в указанный полый трубчатый элемент до тех пор, пока он не приходит в контакт с флюидом, инжектированным через указанное затрубное пространство, чтобы сформировать блокирующий полимер в указанной зоне поглощения.

В соответствии с данным изобретением, указанные стадии (II) и (III) могут быть выполнены, полностью или частично, одновременно одна с другой, или независимым образом одна после другой, или при подходящем интервале времени одной относительно другой.

Для целей данного описания и приложенной формулы изобретения, глагол "содержать" и термины, производные от него также включают глагол "состоять из" и "состоять по существу из", также как и термины, производные от них.

Пределы и числовые интервалы, выраженные в данном описании и в приложенной формуле изобретения, также включают указанное числовое значение или числовые величины. Кроме того, все величины или подынтервалы предела или числовой интервал должны пониматься как являющиеся конкретно включенными, как если они были недвусмысленно указанными.

Термин "нефтяная скважина", как использовано в данном описании и в формуле изобретения, относится в общем к скважинам для извлечения как жидких, так и газообразных углеводородных флюидов, включая также природный газ. Нефтяная скважина обычно содержит ствол внутри подземной или подводной породы, содержащей углеводородные флюиды, и он может быть, по меньшей мере частично, отделен посредством той же самой горной породы (стенки скважины), или, предпочтительно, посредством обсадной колонны, обычно изготовленной из стали, способной к объединению со стенкой скважины, возможно посредством поддержки цементным материалом. В определенных случаях, может иметься несколько концентрических обсадных колонн. Для целей данного описания, рассматривается самая внутренняя обсадная колонна.

В соответствии с данным изобретением, указанная по меньшей мере одна зона поглощения предпочтительно расположена вблизи забоя скважины, то есть в зоне скважины, где трубчатый элемент и затрубное пространство находятся в соединении один с другим с возможностью протекания текучей среды. Таким образом, блокирующий полимер создается в оптимальной позиции, чтобы блокировать потерю циркуляции.

Как указано, двухкомпонентную систему формируют посредством первого флюида А, содержащего по меньшей мере полимеризуемое соединение, и посредством второго флюида В, содержащего по меньшей мере один активатор полимеризации.

Вышеуказанное полимеризуемое соединение является соединением, содержащим по меньшей мере одну этиленовую ненасыщенность, предпочтительно по меньшей мере одну первичную этиленовую ненасыщенность. Неограничивающие классы полимеризуемых соединений, применимых во флюиде А данного изобретения, являются акрилатами, включающими метакрилаты, цианоакрилаты, акрилонитрил и другие замещенные акрилаты, а также стирол и замещенные стиролы. Акриловая кислота и метакриловая кислота и соответствующие сложные эфиры или соли являются предпочтительными. Примерами полимеризуемых соединений, применимых для целей данного изобретения являются: акриловая кислота, метакриловая кислота, стирол, дивинилбензол, винилацетат, акриламид, акрилаты (например, метилметакрилат, этилметакрилат, бутилметакрилат, изобутилметакрилат, 2-этилгексилметакрилат, тридецилакрилат, гексилакрилат, додецилакрилат), полиэтиленгликольметакрилаты, (например, полиэтиленгликольметакрилат (PegmaOH, среднечисленная молекулярная масса  $M_n=500$ ), полиэтиленгликольметилметакрилат (PEGMA,  $M_n = 200, 300, 400, 600, 1000, 2000$ ), гидроксиалкилметакрилаты (например, 2-гидроксиэтилметакрилат), диакрилаты, хлоридные растворы [2-(метакрилоилокси)этил]триметиламмония (MADQUAT), моно-2-(метакрилоилокси)этилсукцинат (HemaQ), калиевая соль 3-сульфопропилметакрилата (SPMAK) и их смеси.

Предпочтительно, полимеризуемое соединение выбрано из этилакрилата, бутилакрилата, гексилакрилата, метилметакрилата, этилметакрилата, гидроксиэтилакрилата, 2-гидроксиэтилметакрилата, полиэтиленгликольметакрилата и их смесей.

Полимеризуемое соединение может быть мономером, олигомером, преполимером или их смесью.

Флюид А полимеризуемой системы может содержать два или более различных полимеризуемых соединений, таким образом, чтобы достигнуть образования блокирующего сополимера, имеющего желательные свойства. Как проиллюстрировано более подробно ниже, в некоторых вариантах осуществления полимеризуемое соединение может присутствовать, по меньшей мере частично, также во флюиде В полимеризуемой двухкомпонентной системы.

Для целей данного изобретения, активатор полимеризации, присутствующий во флюиде В, является агентом, способным инициировать полимеризацию полимеризуемого соединения, с которым он находится в контакте, когда имеют место определенные термические или реакционные условия, или они оба.

В зависимости от конкретного состава флюида А, активатор полимеризации, присутствующий во флюиде В, может быть инициатором радикальной полимеризации, который может быть активирован термически или ускоряющим агентом.

В первом предпочтительном варианте осуществления данного изобретения, флюид А содержит по меньшей мере одно полимеризуемое соединение, и флюид В содержит, в качестве активатора, по меньшей мере один инициатор радикальной полимеризации  $I_B$ , активированный термическим образом, чтобы полимеризовать указанное полимеризуемое соединение, которое имеет температуру активации равную или ниже, чем температура зоны поглощения, чья проницаемость должна быть контролируемой. В этом первом варианте осуществления данного изобретения, активирование полимеризации инициируется посредством контакта между первым флюидом А и вторым флюидом В в зоне поглощения, после соответствующих инъекций в скважину. Поскольку температура активации инициатора  $I_B$  ниже, чем температура зоны поглощения, в момент контактирования между двумя флюидами вблизи или внутри указанной зоны, инициатор  $I_B$  создает свободные радикалы, которые промотируют реакцию полимеризации полимеризуемого компонента, содержащегося во флюиде А посредством формирования блокирующего по-

лимера.

Как хорошо известно, температура нефтяной скважины изменяется в зависимости от ее глубины. Например, температура скважины, и, следовательно, зоны поглощения, может варьироваться от 25°C на поверхности до 150°C на глубине 3000-5000 м.

Предпочтительно, инициатор  $I_B$  имеет температуру активации, в соответствии со случаями, в интервале от 30 до 150°C.

Для целей данного описания и приложенной формулы изобретения, температура активации инициатора является температурой, при которой инициатор имеет период полураспада 10 ч ( $T_{1/2}(10h)$ ) в определенном органическом растворителе, неорганическом растворителе или воде.

Неограничивающие примеры соединений, применимых в качестве инициатора  $I_B$  в соответствии с этим первым вариантом осуществления данного изобретения являются диазосоединениями, такими как:

- 1) 2,2'-азобис[2-(2-имидазолин-2-ил)пропан]дигидрохлорид (VA-044) -  $T_{1/2}(10 \text{ ч})=44^\circ\text{C}$  (растворитель = вода);
- 2) 2,2'-азобис[2-(2-имидазолин-2-ил)пропан]дисульфат дигидрат (VA-046B) -  $T_{1/2}(10 \text{ ч})=47^\circ\text{C}$  (растворитель = вода);
- 3) 2,2'-азобис(2-метилпропионамидин)дигидрохлорид (V50) -  $T_{1/2}(10 \text{ ч})=56^\circ\text{C}$  (растворитель = вода);
- 4) 2,2'-азобис[N-(2-карбоксиэтил)-2-метилпропион-амидин]тетрагидрат (VA-057) -  $T_{1/2}(10 \text{ ч})=57^\circ\text{C}$  (растворитель = вода);
- 5) 2,2'-азобис{2-[1-(2-гидроксиэтил)-2-имидазолин-2-ил]пропан}дигидрохлорид (VA-060) -  $T_{1/2}(10 \text{ ч})=60^\circ\text{C}$  (растворитель = вода);
- 6) 2,2'-азобис[2-(2-имидазолин-2-ил)пропан] (VA-061) -  $T_{1/2}(10 \text{ ч})=61^\circ\text{C}$  (растворитель = вода);
- 7) 2,2'-азобис(1-имино-1-пирролидин-2-этилпропан)дигидрохлорид (VA-067) -  $T_{1/2}(10 \text{ ч})=67^\circ\text{C}$  (растворитель = вода);
- 8) 2,2'-азобис{2-метил-N-[1,1-бис(гидроксиэтил)-2-гидроксиэтил]пропионамид} (VA080) -  $T_{1/2}(10 \text{ ч})=80^\circ\text{C}$  (растворитель = вода);
- 9) 2,2'-азобис[2-метил-N-(2-гидроксиэтил)пропионамид] (VA086) -  $T_{1/2}(10 \text{ ч})=87^\circ\text{C}$  (растворитель = вода);
- 10) 4,4'-азобис(4-циановалериановая кислота) -  $T_{1/2}(10 \text{ ч})=50^\circ\text{C}$  (растворитель = вода);
- 11) 2,2'-азобис(2-метилпропионамидин)дигидрохлорид, гранулы -  $T_{1/2}(10 \text{ ч})=55^\circ\text{C}$  (растворитель = вода);
- 12) азобисизобутиронитрил -  $T_{1/2}(10 \text{ ч})=65^\circ\text{C}$  (растворитель = толуол); пероксиды, такие как
- 13) персульфат аммония -  $T_{1/2}(10 \text{ ч})=65^\circ\text{C}$  (растворитель = вода);
- 14) персульфат натрия -  $T_{1/2}(10 \text{ ч})=65^\circ\text{C}$  (растворитель = вода);
- 15) персульфат калия -  $T_{1/2}(10 \text{ ч})=65^\circ\text{C}$  (растворитель = вода);
- 16) дигидрат моновалерийной соли гидроксиметансульфоновой кислоты -  $T_{1/2}(10 \text{ ч})=60^\circ\text{C}$  (растворитель = вода);
- 17) пероксид бензоила -  $T_{1/2}(10 \text{ ч})=70^\circ\text{C}$  (растворитель = бензол);
- 18) трет-бутилпероксид -  $T_{1/2}(10 \text{ ч})=125^\circ\text{C}$  (растворитель = бензол);
- 19) куменгидропероксид -  $T_{1/2}(10 \text{ ч})=135^\circ\text{C}$  (растворитель = толуол).

В соответствии с этим первым вариантом осуществления данного изобретения, инициатор  $I_B$  добавляют к флюиду В полимеризуемой системы в количестве в интервале 0,1-20% по массе по отношению к массе полимеризуемого соединения, присутствующего во флюиде А, более предпочтительно в интервале 0,1-7%, еще более предпочтительно от 0,2 до 3% по массе.

Для целей данного описания и приложенной формулы изобретения, если явно не указано иное, когда ссылка сделана на массу полимеризуемого соединения, это также включает массу любого сшивающего агента, который может присутствовать.

В соответствии с этим первым вариантом осуществления данного изобретения, флюид В обычно не содержит полимеризуемые соединения. Однако, если желательно, флюид В может также содержать по меньшей мере второе полимеризуемое соединение, идентичное или отличающееся от полимеризуемого соединения, содержащегося во флюиде А, предпочтительно в присутствии соединения ингибитора инициатора во флюиде В, как описано ниже.

Во втором предпочтительном варианте осуществления данного изобретения флюид А содержит по меньшей мере одно полимеризуемое соединение и по меньшей мере один инициатор радикальной полимеризации  $I_A$ , активированный термическим образом или в присутствии ускоряющего агента указанного инициатора.

Инициатор  $I_A$  может быть активирован после инъекции и размещения флюида А в скважине, в соответствии с одним из представленных ниже способов: (i) посредством подвергания температуры, более высокой, чем его температура активации; (ii) посредством эффекта контактирования ускоряющего агента, содержащегося во флюиде В.

Для целей данного описания и приложенной формулы изобретения, ускоряющий агент является агентом, способным промотировать активацию инициатора радикальной полимеризации при температуре ниже, чем температура термической активации инициатора.

Для целей данного изобретения, когда ссылка сделана на инициатор полимеризации, который может быть активирован посредством ускоряющего агента, при установленной температуре  $T_1$ , не исключено то, что некоторые инициаторы могут также быть активированы термическим образом при другой температуре  $T_2$ , в частности при температуре  $T_2$  выше, чем  $T_1$ .

Когда инициатор  $I_A$  применяют в комбинации с флюидом В, содержащим ускоряющий агент, предпочтительно инициатор  $I_A$  и связанный ускоряющий агент образуют систему окислительно-восстановительного инициирования.

Системы окислительно-восстановительного инициирования содержат по меньшей мере два соединения, способных образовывать свободные радикалы после их реакции восстановления-окисления.

В соответствии с этим вторым вариантом осуществления, инициатор  $I_A$  является инициатором радикальной полимеризации, чья температура активации может быть ниже чем или равна температуре зоны поглощения, или, предпочтительно, температура активации выше, чем температура зоны поглощения. Если температура активации инициатора  $I_A$  ниже чем или равна температуре зоны поглощения, указанный флюид А легко содержит подходящее количество соединения ингибитора.

Предпочтительно, инициатор  $I_A$  имеет температуру активации выше, чем температура зоны поглощения.

Предпочтительно, инициатор  $I_A$  имеет температуру активации  $T_{1/2}(10 \text{ ч})$  в интервале 30-150°C. Более предпочтительно, инициатор  $I_A$  имеет температуру активации  $T_{1/2}(10 \text{ ч})$  выше, чем 50°C, даже более предпочтительно выше 80°C.

Обычно соединения, применимые в качестве инициатора  $I_A$  в соответствии с этим вторым вариантом осуществления данного изобретения, являются такими же соединениями, что первоначально описаны для применения в качестве инициаторов  $I_B$  во флюиде В, при условии, что инициатор  $I_A$  предпочтительно имеет более высокую температуру активации, чем температура зоны поглощения.

Предпочтительно, ускоритель  $I_B$  инициатора  $I_A$ , присутствующий во флюиде В, является соединением, содержащим элементы или группы, способные принимать более, чем одно, состояние окисления и, соответственно, способные предоставлять реакцию восстановления-окисления с инициатором  $I_A$ . Более предпочтительно, указанный ускоритель  $I_B$  выбирают из алифатических или ароматических аминов, предпочтительно имеющих от 2 до 30 атомов углерода и от 1 до 5 атомов азота, солей двухвалентного железа, например, галогенидов, сульфатов, фосфатов, нитратных солей, таких как нитрат аммония, нитрат калия, нитрат серебра, нитропроизводных органических соединений, хиноновых соединений или их комбинаций.

Примерами ускорителей инициатора  $I_A$ , применимых в соответствии с этим вторым вариантом осуществления данного изобретения, являются паратолуидин; тетраметилендиамин, моноэтаноламин, диэтаноламин, триэтаноламин, этилендиамин, N, N-диметиланилин, сульфат железа (II), нитрат серебра.

Неограничивающие примеры системы окислительно-восстановительного инициирования, которые являются особенно предпочтительными для целей данного изобретения, содержащими следующие комбинации (посредством реагирования и реакционного взаимодействия) соединений:

- пероксид бензоила/паратолуидин;
- персульфат аммония/тетраметилендиамин;
- сульфат железа (II)/персульфат калия;
- персульфат аммония/моноэтаноламин;
- персульфат аммония/диэтаноламин;
- персульфат аммония/триэтаноламин;
- персульфат аммония/этилендиамин;
- пероксид водорода/сульфат железа (II);
- пероксид водорода/нитрат серебра;
- пероксид аммония/сульфат железа (II);
- персульфат калия/сульфат железа (II).

Когда инициатор  $I_A$  имеет более высокую температуру активации, чем температура зоны поглощения, может являться выгодным смешивание с полимеризуемым соединением гомогенным образом, чтобы образовывать флюид А полимеризуемой системы, без начала реакции полимеризации. Фактически, реакция полимеризации будет начинаться лишь когда, внутри скважины, ускоритель, содержащийся во флюиде В полимеризуемой системы, будет приходить в контакт с флюидом, содержащим инициатор. Поскольку реакция полимеризации является экзотермической, созданная теплота реакции распространяется к остающейся массе флюида А, содержащего в смеси полимеризуемое соединение-инициатор  $I_A$ , термически активируя дополнительные молекулы инициатора  $I_A$ , которые, генерируя свободные радикалы, промотируют полимеризацию оставшегося полимеризуемого соединения. Распространение реакции полимеризации, иницированной термическим образом, в месте реакционной смеси к смежным областям, к указанному месту, посредством распространения созданной теплоты реакции, является также известным в данной области техники как "фронтальная полимеризация".

В контексте данного изобретения, применение системы восстановительно-окислительного инициатора, чтобы выполнить фронтальную полимеризацию такого типа, который описан выше, предоставляет

значительное преимущество в преодолении любых трудностей в смешивании полимеризуемого соединения и инициатора, которое может происходить внутри скважины, когда указанное полимеризуемое соединение и указанный инициатор инжектированы раздельно, в различных флюидах полимеризуемой двухкомпонентной системы.

Когда флюид А содержит по меньшей мере первое полимеризуемое соединение и инициатор  $I_A$ , имеющий температуру активации ниже чем или равную температуре указанной зоны поглощения, указанный флюид А дополнительно содержит по меньшей мере один ингибитор полимеризации для ингибирования полимеризации указанного первого полимеризуемого соединения.

Для целей данного изобретения, ингибитор полимеризации является агентом, который может стабилизировать полимеризуемое соединение, присутствующее во флюиде В, предотвращая его преждевременную полимеризацию. Обычно ингибиторы полимеризации являются соединениями, которые захватывают свободные радикалы, присутствующие в реакционной среде, предотвращая начало полимеризации. Примерами соединений, применимых в качестве ингибиторов полимеризации для целей данного изобретения являются: гидрохинон, метоксифенол, ацетанилид.

В соответствии с этим вторым вариантом осуществления, предпочтительно инициатор  $I_A$  добавляют к флюиду А полимеризуемой системы в количестве в интервале 0,1-10% по массе по отношению к массе полимеризуемого соединения, более предпочтительно в интервале 1,1-6%.

Ингибитор дозируют таким образом, что количество, которое влияет на ингибирование полимеризации, сохраняется по меньшей мере до тех пор, пока флюид А приходит в контакт с флюидом В, который содержит ускоряющий агент, внутри скважины.

Предпочтительно, ингибитор добавляют к флюиду А полимеризуемой системы в количестве в интервале 0,1-8% по массе по отношению к массе полимеризуемого соединения, более предпочтительно в интервале 1,5-4%.

В соответствии с третьим предпочтительным вариантом осуществления способа по данному изобретению, механизм фронтальной полимеризации может быть выгодным образом применен при применении полимеризуемой двухкомпонентной системы, в которой первый флюид (флюид А) содержит по меньшей мере одно полимеризуемое соединение, смешанное с первым инициатором полимеризации, который может являться активированным термическим образом на месте после инъекции, и второй флюид (флюид В) содержит по меньшей мере второй инициатор полимеризации  $I_B$ , чтобы полимеризовать указанное полимеризуемое соединение, вышеуказанный инициатор  $I_B$  имеет температуру активации равную или ниже, чем температура зоны поглощения.

В соответствии с этим третьим вариантом осуществления, после контакта между флюидом А и флюидом В внутри скважины, инициатор  $I_B$  инициирует реакцию полимеризации. Посредством распространения прогрессивно созданной теплоты реакции, реакция полимеризации распространяется от места контакта между двумя флюидами и остающейся массой флюида А. Присутствие первого инициатора, распределенного равномерным образом во флюиде А, промотирует более быстрое и однородное образование блокирующего полимера.

Во всех вариантах осуществления данного изобретения, регулирование отношения концентрации между инициатором полимеризации и полимеризуемым соединением в двухкомпонентной системе возможно, чтобы изменить степень формирования блокирующего полимера.

Первый и второй компоненты полимеризуемой системы находятся обычно в жидкой форме при температуре окружающей среды и могут, соответственно, быть легко инжектированы в скважину. Жидкая форма может быть обусловлена жидкой природой ингредиентов двух компонентов полимеризуемой системы, например, полимеризуемого соединения и инициатора, или она может быть получена растворением или диспергированием ингредиентов флюидов А и В в растворителе.

Предпочтительно, флюид А и флюид В полимеризуемой системы находятся в форме растворов.

Поскольку флюид А и флюид В полимеризуемой системы инжектируют в скважину, которая обычно заполнена или частично заполнена буровыми растворами, предпочтительно указанные флюиды являются по существу несмешиваемыми с буровым раствором.

Несмешиваемость флюида полимеризуемой системы по отношению к буровому раствору может быть контролируемой, например, посредством добавления воды к флюиду, в случае бурового раствора на нефтяной основе, или добавления углеводородных растворителей в случае бурового раствора на водной основе. Примерами подходящих углеводородных растворителей являются смеси, коммерчески доступные под торговой маркой Lamix® (смесь  $C_{11}$ - $C_{14}$  углеводородов, содержащих n-алканы, изоалканы и циклические углеводороды, содержание ароматического углеводорода менее чем 2% по массе) и Versalis E-solv G® (смесь растворителей в виде алифатического и ароматического углеводорода).

Предпочтительно, воду и углеводородные растворители добавляют к флюиду в количестве вплоть до 50% по массе по отношению к полимеризуемому соединению, более предпочтительно в интервале 10-30%.

Применение флюидов А и В полимеризуемой системы в разбавленной форме после добавления воды или углеводородных растворителей также дает преимущество, заключающееся в предоставлении

улучшенного рассеивания тепла, которое создается во время реакции полимеризации, и в избегании чрезмерно интенсивных образований тепла, которые могут происходить, например, если применяют чистые полимеризуемые соединения.

Необязательно, полимеризуемая система может также содержать по меньшей мере один сшивающий агент, чтобы образовывать сшитый блокирующий полимер или сополимер.

Примерами сшивающих агентов, которые могут быть применены для целей данного изобретения, являются: этиленгликольдиметакрилат, 1,4-бутандиолдиакрилат, глицериндиметакрилат, N,N'-метиленис-акриламид, дивинилбензол, поли(тиленгликоль) диакрилат, триметил-пропан триакрилат, 1,4-бис(4-винилфеноксид)бутан, бис(2-метакрилоил)оксиэтил дисульфид.

Степень сшивания блокирующего полимера может варьироваться, регулированием концентрации сшивающего агента в полимеризуемой системе. Как правило, при увеличении относительной концентрации сшивающего агента по отношению к концентрации полимеризуемого соединения, получают более жесткие полимеры с более высокой механической прочностью.

Предпочтительно, сшивающий агент добавляют к компоненту, который содержит полимеризуемое соединение, в количестве в интервале 10-50% по массе по отношению к массе полимеризуемого соединения (включая указанный сшивающий агент), более предпочтительно в интервале 15-30% по массе.

Необязательно, один или оба компонента полимеризуемой системы могут содержать по меньшей мере один загущающий агент, чтобы регулировать реологические характеристики компонента. Примерами загущающих агентов, применимых для целей данного изобретения являются: метилцеллюлоза, этилцеллюлоза, синтетические масла (например, Lucant®), карбокси метилцеллюлоза, глицерин, квантовая камедь, крахмал, липофильные бентониты.

Предпочтительно, загущающий агент добавляют к компоненту в суммарном количестве вплоть до 50% по массе по отношению к массе полимеризуемого соединения, более предпочтительно в интервале 0,1-15% по массе.

Загущающий агент может присутствовать в одном или обоих компонентах полимеризуемой системы.

Необязательно, один или оба компонента полимеризуемой системы могут содержать по меньшей мере один утяжелитель, чтобы регулировать реологические характеристики компонента. Примерами утяжелителя, применимого для целей данного изобретения являются: барит (сульфат бария), сидерит, гематит, галенит или растворимые соли (например, хлориды щелочных или щелочноземельных металлов).

Предпочтительно, утяжелитель добавляют к компоненту в суммарном количестве вплоть до 100% по массе по отношению к массе полимеризуемого соединения, более предпочтительно в интервале 5-60% по массе.

Компоненты полимеризуемой системы могут также содержать дополнительные добавки, такие как, например, добавки, применяемые при приготовлении буровых растворов, например, пластифицирующие добавки, эмульгаторы, противовспенивающие агенты, и т.д.

Компоненты полимеризуемой системы могут быть подготовлены в соответствии с технологиями и устройствами, обычно применяемыми для приготовления буровых растворов.

В соответствии с данным изобретением, флюид А и флюид В полимеризуемой системы могут быть инжектированы в скважину, индифферентно, посредством полого трубчатого элемента или посредством затрубного пространства.

Предпочтительно, флюид А, содержащий полимеризуемое соединение, инжектируют в затрубное пространство, в то время как флюид В, содержащий активатор, инжектируют в полый трубчатый элемент.

Отношение между количествами инжектированных флюида А и флюида В варьируется в основном в соответствии с составом индивидуальных флюидов и с расположением зоны поглощения скважины, подлежащей гидроизоляции. Обычно, объемное отношение между количеством флюида А и количеством флюида В, инжектированных в интервале от 1 до 40, предпочтительно находится в интервале от 3 до 20.

Для того, чтобы способствовать инжекции флюидов А и В полимеризуемой системы и их расположению внутри скважины, замещающий флюид может быть применен, например, буровой раствор, который инжектируют после соответствующих флюидов А и В. Предпочтительно, замещающий флюид и флюид, подлежащий замещению, являются по существу несмешиваемыми один с другим.

В другом варианте осуществления данного изобретения, способ может также быть применен, чтобы модифицировать проницаемость скважины, при отключении и/или завершения этапа. В этом случае, например, формирование блокирующего полимера может быть направлено в желательную зону при применении эксплуатационной колонны в качестве трубчатого элемента для перемещения флюида В, и затрубного пространства обсадной колонны скважины для перемещения флюида А.

Возможный вариант осуществления данного изобретения описан ниже при ссылке на соответствующие фиг. 1-4, которые схематически иллюстрируют нефтяную скважину в четырех последовательных вариантах осуществления способа по данному изобретению.

При ссылке на фиг. 1, способ по данному изобретению применен для устранения потери циркуляции во время бурения скважины 10 в горной породе 15, обусловленной присутствием зоны поглощения 20 вблизи дна 70 скважины 10. Скважина 10 содержит ствол 50, частично обсаженный обсадной колонны 55, и трубчатый элемент, состоящий из ряда полых штанг 30 (бурильной колонны), с концом которого соединено буровое долото 40. Внешняя поверхность бурильной колонны 30 и стенка ствола скважины 50 и обсадной колонны 55 ограничивают затрубное пространство 60, которое находится в гидродинамической взаимосвязи с внутренней полостью бурильной колонны 30.

Если бурение ствола скважины выполняют при применении бурового раствора на водной основе, полимеризуемая двухкомпонентная система может быть применена в нем:

флюид А 90, состоящий из смеси, образованной, например, посредством: полимеризуемого акрилатного мономера (например, бутилакрилата), сшивающего агента (например, этиленгликольдиметакрилата), инициатора радикальной полимеризации (например, пероксида бензоила, который является растворимым в акрилатном мономере); флюид В 74 состоящий, например, из диметиланилина (ускорителя), растворенного в углеводородном растворителе.

Флюид А и флюид В приготавливают и сохраняют отдельно в двух отдельных резервуарах, расположенных на поверхности (не показано на фигурах) и соединенных с соответствующими инжекционными насосами.

Для инъекции флюида В 74, бурильная колонна 30 соединена с насосом 80, соединенным с резервуаром для хранения указанного флюида.

Посредством насоса 80, флюид В 74 инъецируют в бурильную колонну 30, которая заполнена буровым раствором, до достижения места вблизи бурового долота 40, однако без вытекания из нижней части трубы, образованной буровыми штангами. Во время инъекции, флюид В 74 замещает буровой раствор 92, присутствующий в трубах, который вытекает в направлении ко дну скважины, протекая в основном к зоне поглощения 20 в соответствии с направлением, указанным стрелками 24.

Выгодным образом, флюид В 74 проталкивают к дну бурильной колонны 30 посредством замещающего флюида 94, несмешиваемого с флюидом В 74. Замещающий флюид 94 может быть, например, тем же самым буровым раствором, что применяют для бурения скважины, или другим флюидом, имеющим более низкую плотность, чем плотность флюида В 74. Замещение флюида В 74 достигает таким образом сохранения определенного количества бурового раствора 92 внутри бурильной колонны 30 для того, чтобы образовывать пробку (например, с высотой, равной 20 м), которая предотвращает выход флюида В 74 из бурильной колонны 30.

Флюид А 90 инъецируют в затрубное пространство 60 скважины 10 посредством насоса 82 (фиг. 2), соединенным с резервуаром для приготовления и хранения указанного флюида А (не показано на фигурах). Посредством эффекта от инъекции флюида А, буровой раствор, присутствующий в затрубном пространстве 60, проталкивается к зоне поглощения 20, где он распределяется в горной породе 15, оставляя пространство для флюида А 90 в затрубном пространстве 60 (фиг. 2).

Количество инъецированного флюида А 90 является функцией размеров зоны поглощения 22, подлежащей блокированию. После инъекции, флюид А 90 дополнительно проталкивается к зоне поглощения 22 при применении замещающего флюида 76.

При ссылке на фиг. 3, как только флюида А 90 размещен, в бурильную колонну 30 инъецируют дополнительный замещающий флюид 94 до вызывания вытекания флюида В 74 из бурильной колонны. Флюид В 74 таким образом приходит в контактирование с флюидом А 90, вызывая начало реакции полимеризации. После вытеснения всего флюида

В 74 из внутреннего пространства бурильной колонны 30, он предпочтительно поднимается до безопасного уровня, не включающего формирование блокирующего полимера.

При ссылке на фиг. 4, когда реакция полимеризации начинается в качестве результата контактирования между флюидами А и В, она продолжается в остающейся массе флюида А 90 посредством эффекта распространения созданной теплоты реакции (фронтальной полимеризации), приводя к формированию блокирующего полимера 97 в зоне поглощения 20, которая затем становится непроницаемым для бурового раствора.

В конце формирования блокирующего полимера 97, активность буровой скважины может быть возобновлена, продолжая во-первых бурение при избытке блокирующего полимера 97, который может присутствовать в стволе.

Приведенные ниже примеры предоставлены, чтобы дополнительно иллюстрировать данное изобретение, и не должны истолковываться в смысле, который ограничивает объем правовой охраны, который определяется прилагаемой формулой изобретения.

Пример 1. Приготовление полимеризуемой двухкомпонентной системы, подходящей для применения в комбинации с буровым раствором на водной основе.

Первый компонент полимеризуемой системы (флюид А) приготавливали при применении 20 г смеси мономеров, содержащей бутилакрилат (ВА) и метилметакрилат (ММА) при массовом отношении ВА/ММА 20/80. К смеси мономеров добавляли 30% по массе этиленгликольдиметакрилата (EGDMA) (сшивающего агента) и 1,4% по массе пероксид бензоила (ВРО) (инициатора радикальной полимеризации).

ции, температура периода полураспада 70°C, при применении бензола в качестве растворителя), вышеуказанные массовые проценты относятся к массе смеси указанных мономеров ВА и ММА.

Вязкость флюида А затем регулировали, добавляя 9% по массе этилцеллюлозы (ЕС) и 50% по массе сульфата бария (проценты относятся к массе смеси мономеров ВА и ММА флюида А).

Второй компонент полимеризуемой системы (флюид В) приготавливали, смешивая в соотношении 1/1 по объему коммерчески доступного углеводородного растворителя Lamix® с 1,4 г диметиланилина (DMA) (равного 7% по массе от массы смеси мономеров ВА и ММА, применяемых при приготовлении флюида А).

Вязкость флюида В затем регулировали, добавляя 0,7% по массе этилцеллюлозы (ЕС) и 50% по массе сульфата бария (проценты относятся к массе смеси мономеров ВА и ММА флюида А).

Первый компонент и второй компонент, как было найдено, являются несмешиваемыми с буровым раствором на водной основе с плотностью 1,44 кг/л, имеющим следующий состав:

вода: 825 л/м<sup>3</sup>;

загуститель: 3 кг/м<sup>3</sup>;

понижитель фильтрации: 6 кг/м<sup>3</sup>;

барит: 625 кг/м<sup>3</sup>;

гидроксид натрия: 1,5 кг/м<sup>3</sup>;

карбонат натрия: 1,5 кг/м<sup>3</sup>;

хлорид натрия или калия (необязательно): 285/м<sup>3</sup>.

Флюиды А и В, в вышеуказанных количествах, смешивали и доводили до реагирования введение флюида В во флюид А. Смесь двух флюидов затем кондиционировали в нагревателе при 60°C, наблюдая по прошествии нескольких минут формирование твердотельного полимерного материала.

Флюиды А и В также кондиционировали отдельно при 60°C, чтобы испытать их стабильность на протяжении длительных периодов времени. Флюиды, как было найдено, являются стабильными при вышеуказанной температуре в течение по меньшей мере 24 ч.

Пример 2. Полимеризация двухкомпонентной системы, подходящей для применения в комбинации с буровым раствором на водной основе в режиме фронтальной полимеризации.

Двухкомпонентную систему приготавливали посредством тех же самых процедур и тех же самых реагентов в тех же самых пропорциях, что были применены в предшествующем примере 1 для приготовления флюидов А и В соответственно. 50 г смеси бутилакрилата (ВА) и метилметакрилата (ММА), 20/80 по массе, применяли. 20 мл флюида А, приготовленного таким образом, перемещали в стеклянную пробирку с диаметром 15 мм и длиной примерно 300 мм. При поддержании пробирки в наклонном положении под углом примерно 45°, примерно 3 мл флюида В разливали вдоль внутренней стенки, предоставляя ему возможность медленного протекать к поверхности флюида А. Два флюида не были смешанными, за исключением толщины примерно 5 мм в зоне взаимного соприкосновения. Остальной флюид В образовывал слой примерно 2 см выше флюида А.

После примерно половины минуты, коричневое окрашивание наблюдали на поверхности раздела двух флюидов, наряду с тем, что стенка пробирки становилась теплой на ощупь. Коричневое окрашивание и увеличение температуры быстро распространялись в направлении дна пробирки. После примерно 3 мин флюид А был полностью полимеризован, как это было возможно определить после вскрытия пробирки.

Способность двухкомпонентной системы в соответствии с данным изобретением блокировать проницаемость подземных потерь является таким образом очевидной, иницируя полимеризацию в сравнительно удаленном месте от зоны поглощения, после введения флюида А в пористую структуру зоны. Таким образом возможно модифицировать проницаемость зоны поглощения в нефтяной скважине, пока она полностью заблокирована на протяжении достаточной части, чтобы обеспечивать ее непроницаемость, без необходимости применения потенциально нестабильных и неконтролируемых систем, подобных монокомпонентным системам.

Пример 3.

В пробирку длиной 300 мм и диаметром 15 мм, подобную той, что была применена в предшествующем примере 2, вводили CaCO<sub>3</sub> в виде гранул (средний размер частиц 500 мкм) для высоты примерно 100 мм. В пробирку, поддерживаемую наклоненной под 45°, затем медленно вводили флюид А, приготовленный как описано выше, до полного впитывания, получая таким образом слой примерно 100 мм импрегнированного карбоната кальция, подобный слою пористой породы, в который флюид А был введен в соответствии со стадией (II) способа в соответствии с данным изобретением.

Подобно примеру 2, примерно 1 мл флюида В, приготовленного как в примере 2, затем делали протекающим, что образовывало слой высотой примерно 1 см выше смешанной фазы карбоната, насыщенного флюидом А. Стенки становились теплыми на ощупь, указывая на начало и распространение фронтальной полимеризации. Окрашивание на данном этапе смешивания становилось бледно-желтым. После примерно 10 мин, пробирку охлаждали и ее стеклянную стенку раскалывали. Была найдено, что содержащийся материал является полностью затвердевшим при удерживании всех карбонатов.

Пример 4. Приготовление полимеризуемой двухкомпонентной системы, подходящей для примене-

ния в комбинации с буровым раствором на нефтяной основе.

Первый компонент (флюид А) полимеризуемой системы приготавливали при применении смеси мономеров, содержащей 2-гидроксиэтилметакрилат (НЕМА) и гидроксиэтилакрилат (НЕА) в массовом отношении НЕМА/НЕА 75:25. К 20 г смеси мономеров добавляли 20% по массе (2 г) этиленгликольди-метакрилата (EGDMA) (сшивающего агента), 7% по массе пероксида водорода и 35% по массе воды, вышеуказанные процентные содержания по массе относятся к массе смеси мономеров НЕМА/НЕА флюида А.

Вязкость флюида А затем регулировали, добавляя 4,5% по массе метилцеллюлозы (МС) и 68% по массе сульфата бария (проценты относятся к массе смеси мономеров НЕМА и НЕА флюида А).

Второй компонент полимеризуемой системы (флюид В) приготавливали посредством растворения в воде 0,48 г сульфата железа (II) (FeO) (2,4% по массе по отношению к массе смеси мономеров НЕМА и НЕА во флюиде А), до достижения концентрации сульфата железа, равной 7,2% по массе по отношению к массе раствора.

Было найдено, что флюид А и флюид В являются несмешиваемыми в буровом растворе на нефтяной основе с плотностью 1,30 кг/л, имеющим следующий состав:

сырая нефть: 650 л/м<sup>3</sup>;  
 вода: 170 л/м<sup>3</sup>;  
 хлорид кальция: 42 кг/м<sup>3</sup>;  
 первичный эмульгатор: 22 л/м<sup>3</sup>;  
 увлажняющий агент: 10 л/м<sup>3</sup>;  
 органophilная глина: 20 кг/м<sup>3</sup>;  
 гидроксид кальция: 22 кг/м<sup>3</sup>;  
 барит: 495 кг/м<sup>3</sup>.

Флюиды А и В, в вышеуказанных количествах, смешивали и подвергали реагированию при 60°C, как описано в примере 1, наблюдая в этом случае также формирование твердотельного полимерного материала по прошествии нескольких минут.

Флюиды А и В также кондиционировали отдельно при 60°C, и было найдено, что они являются стабильными при вышеуказанной температуре в течение по меньшей мере 24 ч.

В заключение, следует понимать, что для изобретения, описанного и проиллюстрированного в данном документе, могут быть сделаны дополнительные модификации и варианты без отклонения при этом от объема правовой охраны, определенной приложенной формулой изобретения.

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ регулирования проницаемости нефтяной скважины, содержащей:
  - по меньшей мере один полый трубчатый элемент, расположенный внутри вышеуказанной скважины в направлении, параллельном ее продольной оси,
  - по меньшей мере одно затрубное пространство между указанным трубчатым элементом и стенкой вышеуказанной скважины,
  - указанная нефтяная скважина также содержит по меньшей мере одну зону поглощения,
  - указанный способ включает следующие стадии:
    - I) приготовление полимеризуемой двухкомпонентной системы, содержащей, по меньшей мере: флюид А, содержащий:
      - (а-1) по меньшей мере одно первое олефиненасыщенное полимеризуемое соединение;
      - флюид В, содержащий активатор радикальной полимеризации,
    - II) инжектирование одного из указанного флюида А и указанного флюида В в указанное затрубное пространство до достижения указанной зоны поглощения;
    - III) инжектирование оставшегося из указанного флюида А и указанного флюида В в указанный полый трубчатый элемент до тех пор, пока он не приходит в контакт с флюидом, инжектированным через указанное затрубное пространство, чтобы сформировать блокирующий полимер в указанной зоне поглощения, где
      - инициатор радикальной полимеризации во флюиде В представляет собой инициатор радикальной полимеризации I<sub>В</sub> для полимеризации указанного полимеризуемого соединения, указанный инициатор I<sub>В</sub> имеет температуру активации, равную или ниже, чем температура указанной зоны поглощения, или, в качестве альтернативы,
      - указанный флюид А дополнительно содержит указанный по меньшей мере один инициатор радикальной полимеризации I<sub>А</sub>, и указанный флюид В содержит по меньшей мере одно ускоряющее соединение указанного инициатора I<sub>А</sub> в качестве активатора полимеризации, или в качестве альтернативы
      - указанный флюид А дополнительно содержит указанный по меньшей мере один инициатор радикальной полимеризации I<sub>А</sub>, и указанный флюид В содержит по меньшей мере один инициатор радикальной полимеризации I<sub>В</sub> в качестве активатора полимеризации, для полимеризации указанного полимеризуемого соединения, указанный инициатор I<sub>В</sub> имеет температуру активации, равную или ниже, чем тем-

пература указанной зоны поглощения,

при этом один из двух указанных реакционноспособных компонентов А и В инжектируют внутрь трубчатого элемента, а оставшийся компонент инжектируют в зазор, ограниченный стенкой трубчатого элемента и стенкой ствола скважины или, в более обычном случае, обсадной колонны скважины, когда таковая присутствует, причём указанные трубчатый элемент и зазор гидравлически соединены друг с другом в зоне поглощения вблизи дна скважины.

2. Способ по п.1, где указанный по меньшей мере один инициатор радикальной полимеризации  $I_A$  имеет температуру активации, равную или выше, чем температура указанной зоны поглощения.

3. Способ по п.1, где указанный по меньшей мере один инициатор радикальной полимеризации  $I_A$  имеет температуру активации, ниже чем или равную температуре указанной зоны поглощения, и указанный флюид А содержит по меньшей мере один ингибитор полимеризации для ингибирования полимеризации указанного первого полимеризуемого соединения.

4. Способ по п.1, где указанный флюид А содержит указанное по меньшей мере одно олефиненасыщенное полимеризуемое соединение, и указанный флюид В содержит указанный по меньшей мере один инициатор радикальной полимеризации  $I_B$ , имеющий температуру активации, равную или ниже, чем температура указанной зоны поглощения.

5. Способ по любому из предшествующих пунктов, где указанный флюид В инжектируют в указанный полый трубчатый элемент и указанный флюид А инжектируют в указанное затрубное пространство.

6. Способ по любому из предшествующих пп.1-4, где указанный флюид А инжектируют в указанный полый трубчатый элемент и указанный флюид В инжектируют в указанное затрубное пространство.

7. Способ по любому из предшествующих пунктов, где указанное олефиненасыщенное полимеризуемое соединение выбирают из акриловой кислоты, метакриловой кислоты, стирола, дивинилбензола, винилацетата, акриламида, акрилатов, метакрилатов, полиэтиленгликольметакрилатов, полиэтиленгликольметилметакрилата, гидроксилалкилметакрилатов, диакрилатов, хлоридных растворов [2-(метакрилоилокси)этил]триметиламмония (MADQUAT), моно-2-(метакрилоилокси)этилсукцинат (HemaQ), калиевой соли 3-сульфопропилметакрилата (SPMAK) и их смесей.

8. Способ по предшествующему пункту, где указанное олефиненасыщенное полимеризуемое соединение выбирают из этилакрилата, бутилакрилата, гексилакрилата, метилметакрилата, этилметакрилата, гидроксиэтилакрилата, 2-гидроксиэтилметакрилата, полиэтиленгликольметакрилата и их смесей.

9. Способ по любому из предшествующих пунктов, где указанный инициатор  $I_A$  и указанный инициатор полимеризации  $I_B$  выбирают из:

- 2,2'-азобис[2-(2-имидазолин-2-ил)пропан]дигидро-хлорида;
- 2,2'-азобис[2-(2-имидазолин-2-ил)пропан]дисульфат дигидрата;
- 2,2'-азобис(2-метилпропионамидин)дигидрохлорида;
- 2,2'-азобис[N-(2-карбоксиэтил)-2-метилпропион-амидин]тетрагидрата;
- 2,2'-азобис{2-[1-(2-гидроксиэтил)-2-имидазолин-2-ил]пропан} дигидрохлорида;
- 2,2'-азобис[2-(2-имидазолин-2-ил)пропана];
- 2,2'-азобис(1-имино-1-пирролидин-2-этилпропан)дигидрохлорида;
- 2,2'-азобис{2-метил-N-[1,1-бис(гидроксиэтил)-2-гидроксиэтил]пропионамида};
- 2,2'-азобис[2-метил-N-(2-гидроксиэтил)пропионамида];
- персульфата аммония;
- персульфата натрия;
- персульфата калия;
- дигидрата моновалентной соли гидроксиметансульфоновой кислоты;
- 4,4'-азобис(4-циановалериановой кислоты);
- 2,2'-азобис(2-метилпропионамидин)дигидрохлорида;
- азобисизобутиронитрила;
- пероксида бензоила;
- трет-бутилпероксида;
- куменгидропероксида.

10. Способ по п.1, где указанное ускоряющее соединение указанного инициатора  $I_A$  выбирают из аминов, нитратных солей, солей двухвалентного железа, органических нитропроизводных соединений, хиноновых соединений или их комбинаций.

11. Способ по предшествующему пункту, где указанное ускоряющее соединение выбирают из паратулидина, тетраметиленамина, персульфата калия, моноэтаноламина, диэтаноламина, триэтаноламина, этилендиамина, N,N-диметиланилина, сульфата железа (II), нитрата серебра.

12. Способ по любому из предшествующих пунктов, где указанный флюид А содержит по меньшей мере один сшивающий агент, чтобы образовывать сшитый блокирующий полимер.

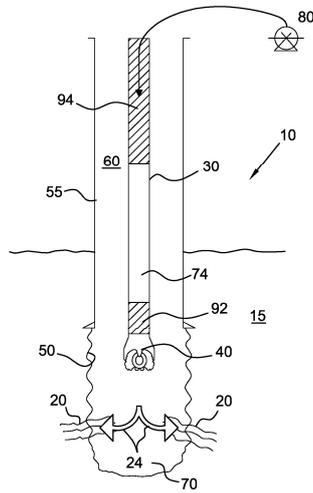
13. Способ по любому из предшествующих пунктов, где после инъекции указанного флюида А и/или указанного флюида В следует инъекция замещающего флюида.

14. Способ по предшествующему пункту, где указанный флюид А и/или указанный флюид В являются по существу несмешиваемыми с указанным замещающим флюидом.

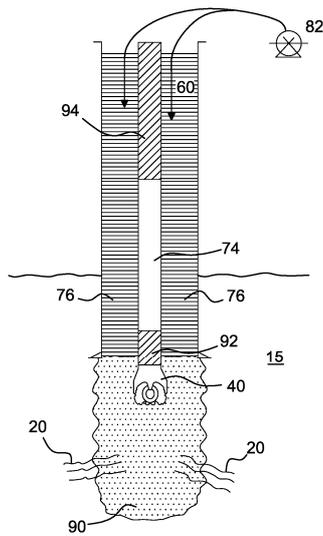
15. Способ по любому из предшествующих пунктов, где указанный полый трубчатый элемент в указанной скважине состоит из колонны полых труб, соединенных последовательно.

16. Способ по любому из предшествующих пунктов, где указанный полый трубчатый элемент находится в гидродинамической взаимосвязи с указанным затрубным пространством, предпочтительно вблизи указанной зоны поглощения.

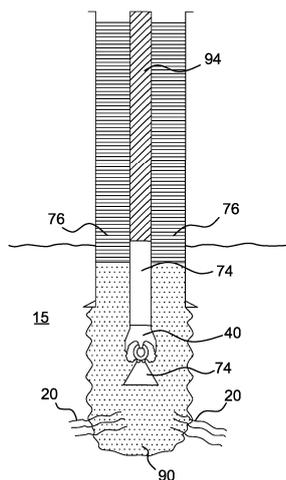
17. Способ по любому из предшествующих пунктов, содержащий трубчатую обсадную колонну на стенке вышеуказанной скважины, и где затрубное пространство отделено стенкой трубчатого элемента и стенкой обсадной колонны.



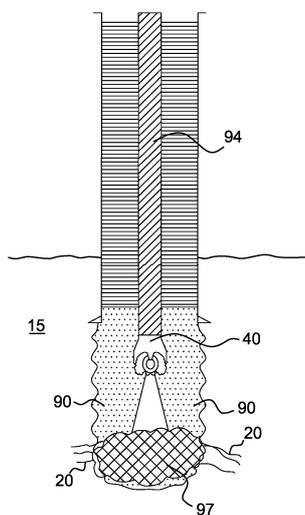
Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4