

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **044915**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2023.10.11**

(21) Номер заявки  
**202192698**

(22) Дата подачи заявки  
**2020.03.30**

(51) Int. Cl. **A61K 47/68** (2017.01)  
**A61P 35/00** (2006.01)  
**C07K 14/54** (2006.01)  
**C07K 17/02** (2006.01)

---

(54) **КОЛЛОИДНЫЙ ИНГИБИТОР ОБРАЗОВАНИЯ ОТЛОЖЕНИЙ С  
ПРОЛОНГИРОВАННЫМ ВЫСВОБОЖДЕНИЕМ**

---

(31) **62/826,369**

(32) **2019.03.29**

(33) **US**

(43) **2022.06.03**

(86) **PCT/US2020/025738**

(87) **WO 2020/205747 2020.10.08**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:  
**ЧЕМПИОНЭКС ЛЛК (US)**

(72) Изобретатель:  
**Томсон Росс, Гурайеб Пола,  
Джайавикрамадж Рангана, Суонсон  
Кайл (US)**

(74) Представитель:  
**Гизатуллина Е.М., Угрюмов В.М.,  
Христофоров А.А., Строкова О.В.,  
Гизатуллин Ш.Ф., Костюшенкова  
М.Ю., Пармонова К.В., Джермакян  
Р.В., Прищепный С.В. (RU)**

(56) **WO-A1-2017208096  
WO-A2-2012009128  
WO-A1-2008030758  
WO-A2-2010081480**

(57) В изобретении описаны наночастицы носителей, содержащих сложные оксиды металлов и кремния, способные высвободить добавку для обработки скважин в течение пролонгированного или продолжительного периода времени в условиях применения, способы изготовления наночастиц и их применения. Наночастицы содержат добавку, внедренную в наночастицы сложных оксидов металла и кремния. Металл может представлять собой металл группы 2, металл группы 14 или переходный металл.

**B1**

**044915**

**044915 B1**

### Перекрестная ссылка на родственные заявки

Настоящая заявка испрашивает приоритет предварительной заявки на патент США № 62/826369, поданной 29 марта 2019 г. Содержание цитируемой заявки включено в настоящую заявку посредством ссылки.

### Область и уровень техники настоящего изобретения

А. Область техники настоящего изобретения.

Настоящее изобретение относится в общем к платформам носителей наночастиц в целях регулируемого высвобождения добавок для обработки скважин (например, ингибиторов образования отложений) в подземных скважинах для добычи газа, нефти или воды или в подземных пластах. Наночастицы могут быть изготовлены из сложных оксидов кремния и металлов. Добавки для обработки подземных скважин могут быть использованы для нанесения на поверхность наночастиц, пропитывания объема наночастиц или связывания с наночастицами.

В. Уровень техники настоящего изобретения.

Химические платформы носителей могут находить применение в промышленном подземном бурении в целях введения добавок для обработки подземных скважин. В качестве примера ингибиторы образования отложений могут быть введены в подземную скважину в целях пролонгирования периода времени, в течение которого высвобождаются такие добавки. Регулируемое или пролонгированное высвобождение добавок из платформ носителей является желательным в целях предотвращения или исключения необходимости повторной обработки скважины, поскольку для такой повторной обработки требуются затраты средств и времени.

Кроме того, существуют риски в отношении безопасности для людей и окружающей среды, связанные с каждой обработкой. В частности, ингибиторы образования отложений, которые используются для предотвращения или регулирования образования отложений в подземных скважинах, могут быть введены с применением способа, известного как "обработка под давлением". В процессе введения под давлением ингибитора образования отложений этот ингибитор может быть прикреплен к пластовой матрице посредством химической адсорбции или посредством термически активируемого осаждения и возвращен с добываемой текучей средой в достаточно высоких концентрациях, чтобы предотвращать образование отложений. Химические вещества, представляющие собой ингибиторы образования отложений, могут быть непрерывно введены через точку введения в стволе скважины в процессе заканчивания скважины или периодическая обработка под давлением может быть осуществлена для введения ингибитора в пластовую матрицу для последующего смешивания с добываемыми текучими средами. В некоторых системах ингибиторов образования отложений в одной стадии объединены введение ингибиторов образования отложений и обработка посредством гидравлического разрыва. В процессе обработки такого типа ингибитор образования отложений можно закачивать в пласт, адсорбировать на матрице в течение закачивания, а затем высвободить, когда начинается гидравлический разрыв для добычи воды. Когда вода проходит через зону адсорбированного ингибитора, она растворяет ингибитор, предотвращая зародышеобразование отложений и осаждение солей в скважине. Имеющуюся в продаже система ингибиторов образования отложений под наименованием Scaleguard® продает компания Carbo Ceramics, Inc. (Хьюстон, штат Техас, США). Эта система содержит пористый керамический расклинивающий наполнитель, который пропитан ингибитором образования отложений и высвобождает ингибитор образования отложений в контакте с водой в целях медленного высвобождения в подвергнутых гидравлическому разрыву скважинах через полупроницаемое покрытие.

Были исследованы разнообразные системы ингибиторов образования отложений для улучшения введения добавок в углеводородную эксплуатационную скважину. В качестве примера в работе Shen и др. (Международная конференция по образованию отложений на нефтепромыслах Общества инженеров-нефтяников (SPE), 2008 г.) описаны суспензии наночастиц, содержащих диэтилентриаминпента(метиленфосфонат) кальция (Ca-DTPMP), для регулируемого введения ингибиторов образования отложений в пласт и перемещения ингибиторов образования отложений в пористой среде. Наночастицы на основе бемита, содержащие сульфонированный полимер, были описаны в работе Yan и др. (Конференция по технологии морской добычи, 2013 г.), в то время как изготовление наночастиц на основе бемита для сорбции фосфатов было описано в работе Wantanbe и др. (Separation Science and Technology 46.5 (2011): 818-824).

Другие попытки улучшения высвобождения ингибиторов образования отложений в скважину включают сшивание полимерных ингибиторов образования отложений с оксогидроксидом алюминия (AlO(OH)) или с  $\alpha$ -оксогидроксидом алюминия ( $\alpha$ -AlO(OH)); см., например, работы Yan и др., Международный симпозиум по нефтепромысловой химии Общества инженеров-нефтяников (SPE), 2013 г.; и Yan и др., SPE Journal, 19.04 (2014): 687-694. В работе Zhang и др. описана кристаллическая фаза наноматериалов, представляющих собой ингибиторы образования на основе фосфоната кальция, полученных из осадков фосфоната кальция на матрице аморфного диоксида кремния (RSC Adv., 2016, 6, 5259-5269; и Ind. Eng. Chem. Res., 2011, 50(4), 1819-1830).

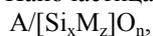
При этом другие дополнительные добавки были объединены с ингибиторами образования отложе-

ний для обработки скважин. В качестве примера в патенте США № 7422759 (Кернер и др.) описаны противомикробные композиции в сочетании с ингибиторами образования отложений, изготовленными из разнообразных возможных сочетаний оксидов металлов.

Несмотря на изложенное выше недостаток указанных наночастиц в качестве носителей представляет собой недостаточно регулируемое высвобождение добавок для подземной обработки в течение продолжительного периода времени из доступных в настоящее время платформ носителей, что приводит к необходимости повторной обработки, а также и повышает риски для окружающей среды и экономические убытки.

#### **Краткое раскрытие настоящего изобретения**

Было выполнено изобретение, которое решает проблемы, связанные с обработкой подземных пластов (например, резервуаров) или скважин (например, скважин для добычи нефти, газа и воды) с применением добавок для обработки скважин (например, ингибиторов образования отложений). Данное решение представляет собой разработку наночастицы на основе сложного оксида кремния и металлов, предпочтительно металлооксидной наночастицы, в которую введена добавка для обработки скважин. Высвобождаемая добавка для обработки углеводородных пластов и/или скважин прикреплена к сложному оксиду кремния и металлов, при этом размер частицы составляет менее чем 300 нм. Металл может представлять собой металл группы 2 или переходный металл. Согласно предпочтительному варианту осуществления металл представляет собой кальций. Наночастица может иметь общую формулу



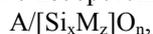
где М содержится в структуре кристаллической решетки наночастицы и А представляет собой добавку для обработки скважин, которая может медленно высвобождаться из наночастицы.

Неожиданно эта структурная конфигурация обеспечивает профиль медленного высвобождения добавки таким образом, что добавка может высвобождаться из наночастицы в течение продолжительного периода времени (например, по меньшей мере в течение от 10 суток до 10 лет или более, 500 суток, по меньшей мере в течение 1000 суток, по меньшей мере в течение 2000 суток, по меньшей мере в течение от 500 до 2500 суток или по меньшей мере в течение от 500 до 2000 суток после обработки скважин) в течение применения. Время, в течение которого происходит достижение необходимой концентрации ингибитора из наночастицы, может варьироваться в зависимости от скорости добычи воды из скважины. При этом, в свою очередь, уменьшаются расходы и преодолеваются недостатки, связанные с осуществлением непрерывной или более периодической обработки скважин, например, с применением способов, которые в настоящее время используются в промышленной обработке скважин. Без намерения ограничиваться теорией авторы считают, что вследствие существования металлов в смешанных металлооксидных наночастицах, которые присутствуют в кристаллической решетке, может происходить более эффективное внедрение (например, посредством адсорбции или образования химических связей) добавки для обработки скважин в кристаллическую решетку. Такое внедрение может обеспечивать более регулируемые или замедленные процессы растворения или десорбции добавки в водную среду и ингибировать выщелачивание добавки для обработки скважин из наночастицы, и в результате этого обеспечивается пролонгированного высвобождения добавки в течение применения. Наночастица согласно настоящему изобретению, как проиллюстрировано неограничительным образом в примерах, по сравнению с применяемой ранее добавкой в такой же дозировке, обеспечивала более высокую концентрацию Si при высвобождении, более высокую эффективность в течение всего процесса обработки, значительное увеличение продолжительности повторного сжатия и более высокий эффект в расчете на активную единицу ингибитора. Водные растворы наночастиц согласно настоящему изобретению являются устойчивыми (т.е. в них отсутствует осуждение и изменение размеров наночастиц) при температурах от -20 до 200°C и/или значениях pH от 5 до 9, предпочтительно от 7,1 до 8,6. Наночастицы согласно настоящему изобретению являются устойчивыми к напряжению сдвига (например, отсутствует осаждение частиц после воздействия сдвига). Кроме того, наночастицы не замедляют и не ингибируют процессы эмульсионного разделения.

Согласно одному аспекту настоящего изобретения описана наночастица, которая содержит высвобождаемую добавку для обработки углеводородных пластов и/или скважин, прикрепленную к наночастице. Наночастица может содержать диоксид кремния и по меньшей мере один металл группы 2, металл группы 14 или переходный металл либо их сочетания в составе сложного оксида кремния и металла (M-SiO<sub>2</sub>). Наночастица может иметь размер частицы, составляющий менее чем 300 нм (например, от 0,1 до 300 нм, предпочтительно от 10 до 250 нм). Согласно предпочтительному варианту осуществления металл представляет собой кальций (Ca) (например, Ca-SiO<sub>2</sub>). Добавка для обработки углеводородных пластов и/или скважин может представлять собой ингибитор образования отложений, ингибитор образования гидратов, стабилизатор глин, бактерицидное вещество, заменитель соли, модификатор относительной проницаемости, поглотитель сульфидов, ингибитор коррозии, усилитель действия ингибитора коррозии, регулирующее pH вещество, поверхностно-активное вещество, разжижитель, регулятор фильтруемости, ингибитор осаждения асфальтенов, ингибитор осаждения парафинов, комплексообразующее вещество, пенообразователь, пеногаситель, эмульгатор, деэмульгатор, регулятор содержания железа, растворитель, понизитель трения или любое их сочетание. Ингибиторы образования отложений могут

содержать органическую молекулу, в которой присутствуют группы сложных эфиров карбоновой кислоты, поликарбоновой кислоты, аспарагиновой кислоты, малеиновой кислоты, сульфоновой кислоты, фосфоно-вой кислоты или фосфорной кислоты либо соответствующие соли. Ингибитор образования отложений может содержать функциональную группу фосфоновой кислоты. Согласно предпочтительным аспектам в составе или в качестве ингибитора образования отложений могут присутствовать диэтиленetriаминпента(метиленфосфоновая кислота) (DTPMPA), бис(гексаметиленetriаминпента(метиленфосфоновая кислота)) (ВНМТРМР), этилендиаминтетра(метиленфосфоновая кислота) (EDTMPA), аминотриметиленфосфоно-вая кислота (АТМР), полиаминопостополиэфирметиленфосфоновая кислота (РАРЕМР), гидроксиэти-ламино-ди(метиленфосфоновая кислота) (НЕМРА) или их сочетание, предпочтительнее DTPMPA и/или НЕМРА. В качестве некоторых примеров в составе или в качестве ингибитора образования отложений могут присутствовать 1-гидроксиэтилиден-1,1-дифосфоновая кислота (HEDP), 2-фосфонобутан-1,2,4-трикарбоновая кислота (РВТС), 2-гидроксифосфоноуксусная кислота (НРАА) или любое их сочетание. Согласно предпочтительному варианту осуществления добавка представляет собой DTPMPA и наноча-стица представляет собой  $\text{SiO}_2\text{-Ca}$ . Добавка для обработки углеводородных пластов и/или скважин может пропитывать объем наночастицы. В качестве некоторых примеров, добавка для обработки углеводород-ных пластов и/или скважин может быть химически связана с наночастицей посредством ионной связи, ковалентной связи, водородной связи, ван-дер-ваальсова взаимодействия или адсорбции на частице. До-бавка может быть способной высвобождаться из наночастицы регулируемым образом в течение продол-жительного периода времени, например по меньшей мере в течение 500 суток, по меньшей мере в тече-ние 1000 суток, по меньшей мере в течение 2000 суток, по меньшей мере в течение от 500 до 2500 суток или по меньшей мере в течение от 500 до 2000 суток после применения.

Согласно следующему аспекту настоящего изобретения наночастица может иметь формулу



причем Si и M содержатся в структуре кристаллической решетки наночастицы, M представляет со-бой металл группы 2, переходный металл, металл группы 14 или любое их сочетание;

x составляет от 0,03 до 3, z составляет от 0,01 до 0,4 и n определяется степенями окисления метал-лов Si, M; и

A может представлять собой добавку для обработки углеводородных пластов или скважин, способ-ную высвобождаться из наночастицы, которая описана выше.

Согласно предпочтительным аспектам настоящее изобретение относится к наночастицам, которые обеспечивают пролонгированное высвобождением добавок для обработки подземных скважин, например, ингибиторов образования отложений. Как обсуждается выше и во всем тексте описания настоящего изо-бретения, добавка может быть связана с наночастицей или иным образом прикреплена к наночастице. До-бавка может представлять собой ингибитор образования отложений, который представляет собой органиче-скую молекулу, в которой присутствуют группы сложных эфиров карбоновой кислоты, поликарбоновой ки-слоты, аспарагиновой кислоты, малеиновой кислоты, сульфоновой кислоты, фосфоновой кислоты или фос-форной кислоты. Согласно особенно предпочтительным вариантам осуществления ингибитор образования отложений может содержать функциональную группу фосфоновой кислоты. Согласно предпочтительным аспектам в составе или в качестве ингибитора образования отложений могут присутствовать диэтиленetriа-минпента(метиленфосфоновая кислота) (DTPMPA), бис(гексаметиленetriаминпента(метиленфосфоновая ки-слота)) (ВНМТРМР), этилендиаминтетра(метиленфосфоновая кислота) (EDTMPA), аминотриметилен-фосфоновая кислота (АТМР), полиаминопостополиэфирметиленфосфоновая кислота (РАРЕМР), гидро-ксиэтиламино-ди(метиленфосфоновая кислота) (НЕМРА) или их сочетание, предпочтительнее DTPMPA и/или НЕМРА. В качестве некоторых примеров в составе или в качестве ингибитора образования отложе-ний могут присутствовать 1-гидроксиэтилиден-1,1-дифосфоновая кислота (HEDP), 2-фосфонобутан-1,2,4-трикарбоновая кислота (РВТС), 2-гидроксифосфоноуксусная кислота (НРАА) или любое их сочетание.

Кроме того, раскрыты способы изготовления наночастиц. Способ может включать введение раство-ра соли металла, который содержит соль металла группы 2, соль металла группы 14, соль переходного металла (например, хлорид кальция), в контакт с водной дисперсией наночастиц диоксида кремния, имеющей рН от 2,5 до 3,3, с образованием материала на основе сложного оксида металла и кремния. По-сле этого добавка для обработки подземных скважин может быть нанесена на наночастицу. Если исполь-зуется смесь солей металлов, то может быть получена смесь наночастиц на основе сложных оксидов ме-талла и кремния ( $\text{M-SiO}_2$  и  $\text{M}^2\text{-SiO}_2$ , где M и  $\text{M}^2$  представляют собой различные металлы, которые полу-чены из солей металлов группы 2, металлов группы 14 или переходных металлов). Например, могут быть использованы в смеси наночастицы  $\text{Ca-SiO}_2$ ,  $\text{Mg-SiO}_2$  и т.д. Согласно некоторым аспектам способ может включать необязательную стадию удаления воды из водного раствора, причем при удалении воды из водного раствора осаждаются наночастицы, предпочтительно при температуре от 70 до 150°C в течение 0,1 до 24 ч. Согласно предпочтительным аспектам раствор может содержать от 0,2 до 5 мас.%  $\text{SiO}_2$  и от 0,18 до 0,22 мас.% металла (предпочтительно, Ca). Внедрение добавки может включать введение наноча-стицы в контакт с добавкой для обработки скважин с образованием смеси и ультразвуковую обработку смеси при рН от 9 до 10 с образованием наночастицы, в которой содержится внедренная добавка. Следу-ет отметить, что образование наночастиц и/или внедрение добавок может быть осуществлено, когда отсут-

ствует поверхностно-активное вещество и/или пиперазин-N,N'-бис(2-этансульфоновая кислота) (PIPES). Раствор соли металла может иметь значение pH, составляющее от 5,5 до 6,5, предпочтительно 6. Наночастица содержит по меньшей мере 0,1 мас.% добавки, предпочтительно от 2 до 15 мас.%, по отношению к полной массе содержащей добавку наночастицы.

Согласно следующему аспекту настоящего изобретения предложены композиции для обработки подземных скважин, содержащие наночастицы согласно настоящему изобретению, а также способы обработки скважин с применением таких композиций посредством их введения в скважину или подземный пласт, представляющий собой, например, резервуар или необсаженную скважину. Композиция может быть добавлена и в другие буровые текучие среды, представляющие собой, например, водный солевой раствор или другие водные текучие среды. Композиция может содержать водную среду, неводную среду или их смеси, в качестве которых присутствуют, например, водный раствор соли, кислый водный раствор, низкосульфатная морская вода, водный раствор карбоната натрия, поверхностно-активное вещество, или другая промывочная текучая среда, масляная фаза, суспензия, неводная среда, или любое их сочетание).

Согласно некоторым вариантам осуществления предложен способ введения добавки в подземный пласт. Способ может включать получение композиции, которая содержит наночастицы с внедренными добавками, которые описаны выше и во всем тексте описания настоящего изобретения, и введение композиции содержащих добавки наночастиц в подземный пласт. Композиция содержащих добавки наночастиц может быть введена в буровую текучую среду (буровой раствор) или в текучую среду для повышения нефтедобычи.

Кроме того, в контексте настоящего изобретения раскрыты аспекты 1-42. Аспект 1 представляет собой наночастицу, содержащую высвобождаемую добавку для обработки углеводородных пластов и/или скважин, которая прикреплена к наночастице, причем наночастица содержит диоксид кремния и по меньшей мере один металл, образующий сложный оксид металла и кремния, причем наночастица имеет размер частицы, составляющий менее чем 300 нм, при этом в качестве металла выбирают металл группы 2 и/или переходный металл. Аспект 2 представляет собой наночастицу согласно аспекту 1, в которой металл представляет собой кальций (Ca). Аспект 3 представляет собой наночастицу согласно любому из аспектов 1-2, причем размер частицы составляет от 0,1 до 300 нм, предпочтительно от 10 до 250 нм. Аспект 4 представляет собой наночастицу согласно любому из аспектов 1-3, в которой добавка для обработки углеводородных пластов и/или скважин представляет собой ингибитор образования отложений, ингибитор образования гидратов, стабилизатор глин, бактерицидное вещество, заменитель соли, модификатор относительной проницаемости, поглотитель сульфидов, ингибитор коррозии, усилитель действия ингибитора коррозии, регулирующее pH вещество, поверхностно-активное вещество, разжижитель, регулятор фильтруемости, ингибитор осаждения асфальтенов, ингибитор осаждения парафинов, комплексообразующее вещество, пенообразователь, пеногаситель, эмульгатор, деэмульгатор, регулятор содержания железа, растворитель, понизитель трения или любое их сочетание. Аспект 5 представляет собой наночастицу согласно аспекту 4, в которой добавка представляет собой ингибитор образования отложений. Аспект 6 представляет собой наночастицу согласно аспекту 5, в которой ингибитор образования отложений представляет собой органическую молекулу, в которой присутствуют группы сложных эфиров карбоновой кислоты, поликарбоновой кислоты, аспарагиновой кислоты, малеиновой кислоты, сульфоновой кислоты, фосфоновой кислоты или фосфорной кислоты, или соответствующие соли. Аспект 7 представляет собой наночастицу согласно аспекту 5, в которой ингибитор образования отложений содержит функциональную группу фосфоновой кислоты, предпочтительно в составе или в качестве ингибитора образования отложений могут присутствовать диэтилентриаминпента(метиленфосфоновая кислота) (DTPMPA), бис(гексаметилентриаминпента(метиленфосфоновая кислота)) (ВНМТРМР), этилендиаминтетра(метиленфосфоновая кислота) (EDTMPA), аминотриметиленфосфоновая кислота (АТМР), полиамино-простополиэфирметиленфосфоновая кислота (РАРЕМР), гидроксипропиламино-ди(метиленфосфоновая кислота) (НЕМРА) или их сочетание, предпочтительнее DTPMPA и/или НЕМРА, и/или при этом в ингибиторе образования отложений содержится 1-гидроксиэтилиден-1,1-дифосфоновая кислота (НEDP), 2-фосфонобутан-1,2,4-трикарбоновая кислота (РВТС), 2-гидроксифосфоноуксусная кислота (НРАА) или любое их сочетание. Аспект 8 представляет собой наночастицу согласно любому из аспектов 1-7, причем добавка для обработки углеводородных пластов и/или скважин пропитывает объем наночастицы. Аспект 9 представляет собой наночастицу согласно любому из аспектов 1-8, в которой добавка представляет собой DTPMPA, и наночастица содержит SiO<sub>2</sub>-Ca. Аспект 10 представляет собой наночастицу согласно любому из аспектов 1-9, причем добавка для обработки углеводородных пластов и/или скважин химически связана с наночастицей посредством ионной связи, ковалентной связи, водородной связи, ван-дер-ваальсова взаимодействия или адсорбции на частице. Аспект 11 представляет собой наночастицу согласно любому из аспектов 1-10, причем добавка способна высвободиться из наночастицы регулируемым образом в течение продолжительного периода времени, например, по меньшей мере в течение 500 суток, по меньшей мере в течение 1000 суток, по меньшей мере в течение 2000 суток, по меньшей мере в течение от 500 до 2500 суток или по меньшей мере в течение от 500 до 2000 суток после применения.

Аспект 12 представляет собой наночастицу, имеющую следующую формулу



причем Si и M содержатся в структуре кристаллической решетки наночастицы, M представляет собой металл группы 2, переходный металл, металл группы 14 или любое их сочетание;

x составляет от 0,03 до 3, z составляет от 0,01 до 0,4 и n определяется степенями окисления металлов Si, M; и

A представляет собой добавку для обработки углеводородных пластов или скважин, способную высвобождаться из наночастицы, причем наночастица имеет размер частицы, составляющий менее чем 300 нм.

Аспект 13 представляет собой наночастицу согласно аспекту 12, в которой M представляет собой бериллий (Be), магний (Mg), кальций (Ca), стронций (Sr), барий (Ba) и радий (Ra). Аспект 14 представляет собой наночастицу согласно аспекту 12, в которой M представляет собой кальций (Ca). Аспект 15 представляет собой наночастицу согласно любому из аспектов 12-14, в которой A представляет собой ингибитор образования отложений, ингибитор образования гидратов, стабилизатор глин, бактерицидное вещество, заменитель соли, модификатор относительной проницаемости, поглотитель сульфидов, ингибитор коррозии, усилитель действия ингибитора коррозии, регулирующее pH вещество, поверхностно-активное вещество, разжижитель, регулятор фильтруемости, ингибитор осаждения асфальтенов, ингибитор осаждения парафинов, комплексообразующее вещество, пенообразователь, пеногаситель, эмульгатор, деэмульгатор, регулятор содержания железа, растворитель, понизитель трения или любое их сочетание. Аспект 16 представляет собой наночастицу согласно аспекту 15, в которой добавка представляет собой ингибитор образования отложений. Аспект 17 представляет собой наночастицу согласно аспекту 16, в которой ингибитор образования отложений представляет собой органическую молекулу, в которой присутствуют группы сложных эфиров карбоновой кислоты, поликарбоновой кислоты, аспарагиновой кислоты, малеиновой кислоты, сульфоновой кислоты, фосфоновой кислоты или фосфорной кислоты, или соответствующие соли. Аспект 18 представляет собой наночастицу согласно аспекту 17, в которой ингибитор образования отложений содержит функциональную группу фосфоновой кислоты, причем в составе или в качестве ингибитора образования отложений предпочтительно присутствуют диэтиленetriаминпента(метиленфосфоновая кислота) (DTPMPA), бис(гексаметиленetriаминпента(метиленфосфоновая кислота)) (ВНМТРМР), этилендиаминтетра(метиленфосфоновая кислота) (EDTMPA), аминотриметиленфосфоновая кислота (АТМР), полиаминопостополиэфирметиленфосфоновая кислота (РАРЕМР), гидроксиполиаминоди(метиленфосфоновая кислота) (НЕМРА) или их сочетание, предпочтительнее DTPMPA и/или НЕМРА, и/или при этом ингибитор образования отложений содержит 1-гидроксиэтилиден-1,1-дифосфоновая кислота (НЕРР), 2-фосфонобутан-1,2,4-трикарбоновая кислота (РВТС), 2-гидроксифосфоноуксусная кислота (НРАА) или любое их сочетание. Аспект 19 представляет собой наночастицу согласно любому из аспектов 12-18, причем добавка A пропитывает объем наночастицы. Аспект 20 представляет собой наночастицу согласно любому из аспектов 12-18, причем добавка A химически связана с наночастицей посредством ионной связи, ковалентной связи, водородной связи, ван-дер-ваальсова взаимодействия или адсорбции на частице. Аспект 21 представляет собой наночастицу согласно любому из аспектов 12-20, причем размер частицы составляет от 1 до 300 нм, предпочтительно от 10 до 250 нм или предпочтительнее от 50 до 200 нм. Аспект 22 представляет собой наночастицу согласно любому из аспектов 12-21, причем добавка способна высвобождаться из наночастицы регулируемым образом в течение продолжительного периода времени, например, по меньшей мере в течение 500 суток, по меньшей мере в течение 1000 суток, по меньшей мере в течение 2000 суток, по меньшей мере в течение от 500 до 2500 суток или по меньшей мере в течение от 500 до 2000 суток после применения.

Аспект 23 представляет собой композицию для обработки скважин, содержащую множество наночастиц согласно любому из аспектов 1-22. Аспект 24 представляет собой композицию для обработки скважин согласно аспекту 23, причем композиция представляет собой текучую среду. Аспект 25 представляет собой композицию для обработки скважин согласно любому из аспектов 23-24, причем композиция для обработки скважин представляет собой композицию с регулируемым высвобождением, которая способна высвобождать добавку для обработки скважин в течение продолжительного периода времени, например, по меньшей мере в течение 500 суток, по меньшей мере в течение 1000 суток, по меньшей мере в течение 2000 суток, по меньшей мере в течение от 500 до 2500 суток или по меньшей мере в течение от 500 до 2000 суток после применения. Аспект 26 представляет собой композицию для обработки скважин согласно любому из аспектов 23-25, в которой дополнительно содержится вода, водный раствор соли, кислый водный раствор, низкосульфатная морская вода, водный раствор карбоната натрия, поверхностно-активное вещество или другая промывочная текучая среда, или любое их сочетание.

Аспект 27 представляет собой способ обработки углеводородного пласта или ствола скважины, включающий введение композиции согласно любому из аспектов 23-26 в ствол скважины, причем ствол скважины пронизывает подземный пласт. Аспект 28 представляет собой способ согласно аспекту 27, в котором обработка представляет собой обработку под давлением, непрерывную обработку или обработку с применением трубопровода подземного скважинного пласта или ствола скважины. Аспект 29 представляет собой способ согласно любому из аспектов 27-28, в котором добавка высвобождается из наночастицы в течение продолжительного периода времени.

Аспект 30 представляет собой способ изготовления наночастицы согласно любому из аспектов 1-11, причем способ включает

(а) добавление раствора соли металла, содержащего соль металла группы 2, соль металла группы 14 или соль переходного металла, или их смесь в водный раствор диоксида кремния, имеющий pH от 2,5 до 3,3, с образованием суспензии, содержащей наночастицы типа металл-SiO<sub>2</sub>, где металл представляет собой металл группы 2, металл группы 14 или переходный металл; и

(б) введение добавки для обработки углеводородных пластов или скважин в наночастицу.

Аспект 31 представляет собой способ согласно аспекту 30, в котором на стадиях (а) и (б) отсутствуют поверхностно-активное вещество и пиперазин-N,N'-бис(2-этансульфоновая кислота). Аспект 32 представляет собой способ согласно любому из аспектов 30-31, причем способ дополнительно включает удаление воды из водного раствора, предпочтительно при температуре от 70 до 150°C в течение 0,1 до 24 ч. Аспект 33 представляет собой способ согласно аспекту 32, в котором содержание SiO<sub>2</sub> составляет от 0,2 до 5 мас.% и содержание металла составляет от 0,18 до 0,22 М. Аспект 34 представляет собой способ согласно любому из аспектов 30-33, в котором стадия (с) включает введение наночастицы в контакт с добавкой для обработки скважин с образованием смеси и ультразвуковую обработку смеси при pH от 9 до 10 с образованием наночастицы, содержащей внедренную в нее добавку для обработки скважин. Аспект 35 представляет собой способ согласно любому из аспектов 30-34, в котором раствор соли металла группы 2 или соли переходного металла имеет значение pH, составляющее от 5,5 до 6,5, предпочтительно 6. Аспект 36 представляет собой способ согласно любому из аспектов 30-35, в котором наночастица на стадии (с) содержит по меньшей мере 0,1 мас.%, предпочтительно от 2 до 15 мас.%, добавки по отношению к полной массе содержащей добавку наночастицы. Аспект 37 представляет собой способ согласно любому из аспектов 30-36, в котором раствор соли металла представляет собой водный раствор хлорида кальция. Аспект 38 представляет собой способ согласно любому из аспектов 30-37, в котором воду удаляют посредством испарения. Аспект 39 представляет собой способ согласно аспекту 38, в котором испарение осуществляют при температуре от 70 до 100°C.

Аспект 40 представляет собой способ введения добавки в подземный пласт, включающий введение композиции, содержащей (i) наночастицу согласно любому из аспектов 1-22, в подземный пласт или (ii) введение композиции для обработки скважин согласно любому из аспектов 23-27 в подземный пласт. Аспект 41 представляет собой способ согласно аспекту 40, в котором введение композиции в подземный пласт включает введение композиции в буровую текучую среду. Аспект 42 представляет собой способ согласно аспекту 40, в котором введение композиции в подземный пласт включает введение композиции в текучую среду для повышения нефтедобычи.

Далее представлены определения различных терминов и выражений, используемых во всем тексте описания настоящего изобретения.

Термин "способный высвободиться", который относится к добавке для обработки подземных скважин, означает, что в условиях применения, например, в подземной скважине добавка для обработки скважин диссоциирует, гидролизуется, становится химически несвязанной или оказывается иным образом отделенной от наночастицы и доступной для применения в соответствии с заданной целью, например, в качестве ингибитора образования отложений в подземной скважине.

Термин "регулируемое высвобождение в течение продолжительного периода времени" относится к скорости высвобождения добавки для обработки подземных скважин из наночастиц и означает, что в условиях применения, таких как, например, подземная скважина, добавка высвобождается из наночастицы в течение более продолжительного периода времени, чем если бы добавка не была адсорбирована или иным образом прикреплена к наночастице согласно настоящему изобретению.

Термины "пластовая текучая среда" или "пластовые текучие среды" означают жидкости и газы, которые присутствуют в пласте. Неограничительные примеры пластовой текучей среды представляют собой жидкие и газообразные углеводороды, вода, водный раствор соли, содержащие серу и/или углеводороды, неорганические жидкости и газы и т.п.

Термины "приблизительно" или "примерно" определены таким образом, что они означают приближение в понимании обычного специалиста в данной области техники. Согласно неограничительному варианту осуществления эти термины определены как отклонение в пределах 10%, предпочтительно в пределах 5%, предпочтительнее в пределах 1% и наиболее предпочтительно в пределах 0,5%.

Термины "мас.%" , "об.%" или "мол.%" означает массовое, объемное или молярное процентное содержание компонента, соответственно, по отношению к полной массе, полному объему или полному числу молей материала, в котором содержится данный компонент. В качестве неограничительного примера 10 г компонента в 100 г материала составляет 10 мас.% данного компонента.

Термин "практически" и его видоизменения определены таким образом, что они представляют собой диапазоны в пределах 10%, в пределах 5%, в пределах 1% или в пределах 0,5%.

Термины "ингибировать", или "сокращать", или "предотвращать", или "избегать", или любые видоизменения указанных терминов, которые используются в формуле и/или в описании настоящего изобретения, означают любое измеримое уменьшение или полное ингибирование для достижения желательного результата. Термин "эффективный", который используются в формуле и/или в описании настоящего изобретения,

бретения, означают достаточность для достижения желательного, ожидаемого или предусмотренного результата.

Применение грамматических форм единственного числа в сочетании с любым из терминов "включающий", "охватывающий", "содержащий" или "имеющий" в формуле и/или в описании настоящего изобретения может означать "один", но это также соответствует значению "один или несколько", "по меньшей мере один" и "один или более чем один".

Наночастицы и способы согласно настоящему изобретению могут "содержать", "состоять в основном из" или "состоять из" конкретных элементов, ингредиентов, компонентов, композиций и других объектов, которые раскрыты во всем тексте описания настоящего изобретения. Что касается переходного выражения "состоящий в основном из" в одном неограничительном аспекте, основная и новая характеристика наночастиц согласно настоящему изобретению представляет собой их способность введения обеспечивающей регулируемое высвобождение добавки для обработки скважин в течение продолжительного периода времени в процессе применения (например, в подземных скважинах).

Термины "включающий" (а также любые формы слова "включающий", такие как "включают" и "включает"), "имеющий" (а также любые формы слова "имеющий", такие как "имеют" и "имеет"), "содержащий" (а также любые формы слова "содержащий", такие как "содержат" и "содержит") или "охватывающий" (а также любые формы слова "охватывающий", такие как "охватывают" и "охватывает") являются включительными или неограничительными, и ими не исключены дополнительные элементы или технологические стадии, которые не были перечислены.

Другие объекты, признаки и преимущества настоящего изобретения становятся очевидными из следующих фигур, подробного описания и примеров. Однако следует понимать, что хотя эти фигуры, подробное описание и примеры представляют конкретные варианты осуществления настоящего изобретения, они приведены исключительно в качестве иллюстрации и не предназначены для целей ограничения. Кроме того, предусмотрено, что изменения и модификации в пределах идеи и объема настоящего изобретения становятся очевидными для специалистов в данной области техники из этого подробного описания.

#### **Краткое описание фигур**

На фиг. 1 схематически представлен способ обработки подземной скважины с применением наночастиц согласно настоящему изобретению, содержащих добавку для обработки подземных скважин.

На фиг. 2 представлен график зависимости размера наночастицы в микрометрах от объемной плотности в процентах с применением и без применения ультразвуковой обработки.

На фиг. 3 представлен график зависимости противоточных эксплуатационных характеристик от композиции наночастиц согласно настоящему изобретению в уплотненных стеклянных колонках.

На фиг. 4 представлен график зависимости противоточных эксплуатационных характеристик от композиции наночастиц согласно настоящему изобретению в неповрежденной сердцевине.

На фиг. 5 представлены графики зависимости противоточных эксплуатационных характеристик от композиции наночастиц согласно настоящему изобретению в неповрежденной сердцевине с введением KCl, введением додецилбензолсульфоната натрия (SDBS) и введением согласно настоящему изобретению.

На фиг. 6 представлен график поточных эксплуатационных характеристик композиции наночастиц согласно настоящему изобретению с неповрежденной сердцевиной с применением DTPMP в качестве добавки и описанного выше DTPMP.

#### **Подробное раскрытие настоящего изобретения**

Согласно настоящему изобретению предложены носители на основе наночастиц, содержащие добавки, предназначенные для подземной обработки (например, добавки для обработки скважин). Указанные носители на основе наночастиц могут обеспечивать пролонгированное или замедленное высвобождение добавки для обработки подземных скважин в условиях применения, например, в подземных скважинах для добычи нефти, газа или воды, или в любых подземных пластах. Следует отметить, что средний размер частицы в случае наночастиц составляет менее чем 300 нм, что обеспечивает преимущество минимального повреждения пласта при введении в подземный пласт, ствол скважины или скважину. Регулируемое высвобождение таких добавок в течение продолжительного периода времени уменьшает или устраняет необходимость повторной обработки скважин или подземных пластов (например, углеводородных пластов) с применением таких добавок, а также обеспечивает снижение стоимости и трудоемкости и сокращение рисков для окружающей среды. Согласно настоящему изобретению предусмотрено связывание или адсорбирование добавки на наночастицах, представляющих собой наночастицы на основе диоксида кремния, которые содержат металл группы 2 или переходный металл. Указанные носители на основе наночастиц можно получать, осуществляя следующие операции:

(1) введение водной дисперсии наночастиц диоксида кремния в контакт с водным раствором, содержащим соль или алкоксид металла группы 2, металла группы 14 или переходного металла, при pH от 2,5 до 3,3 с образованием наночастицы на основе сложного оксида металла и кремния; и

(2) введение добавки для подземной обработки (например, добавки для обработки скважин) в наночастицу. Без намерения ограничиваться теорией авторы считают, что металл группы 2, металл группы 14 или переходный металл вводится в решетку Si-O.

Согласно настоящему изобретению предложен изящный путь к предложению недорогостоящих и

нетрудоемких способов введения в скважины добавки для обработки подземных скважин, такой как ингибитор образования отложений, таким образом, чтобы было обеспечено высвобождение добавки в течение продолжительного периода времени, и при этом была уменьшена или исключена потребность в повторной обработке скважин с применением таких добавок. Кроме того, согласно настоящему изобретению предложены эффективные способы введения добавок в текучие среды, используемые в целях добычи текучих сред (например, нефти и газа) из подземных пластов. Например, добавки могут быть введены в качестве добавок в буровые текучие среды (буровые растворы), текучие среды для повышения нефтедобычи (EOR) и т.д.

Указанные выше и другие неограничительные аспекты настоящего изобретения более подробно обсуждаются в следующих разделах.

А) Наночастицы, содержащие добавку для обработки подземных скважин.

Наночастица, содержащая добавку для обработки подземных скважин ("содержащая добавку наночастица") согласно настоящему изобретению представляет собой наночастицу на основе сложного оксида кремния и металла (SiMO), где М представляет собой металл, обеспечивающий присоединение добавки для обработки подземных скважин к наночастице таким образом, что добавка для обработки подземных скважин в небольших, но эффективных количествах высвобождается из наночастицы с течением определенного периода времени. Содержащие добавку наночастицы более подробно обсуждаются в следующих разделах.

1. Носители на основе наночастиц сложных оксидов металлов и кремния.

Наночастицы согласно настоящему изобретению могут содержать кремний и металл группы 2, металл группы 14 или переходный металл. Указанные металлы могут образовывать сложную металлооксидную кристаллическую решетку. Металлы М могут представлять собой металлы группы 2 или переходные металлы Периодической системы элементов. Согласно некоторым вариантам осуществления наночастица содержит кремний и металл группы 2, предпочтительно Са. Согласно другим вариантам осуществления наночастица содержит кремний и переходный металл. Неограничительные примеры металлов группы 2 представляют собой включают бериллий (Be) магний (Mg), кальций (Ca), стронций (Sr), барий (Ba) и радий (Ra). Неограничительные примеры переходных металлов групп 3-12 представляют собой скандий (Sc), титан (Ti), ванадий (V), хром (Cr), марганец (Mn), железо (Fe), кобальт (Co), никель (Ni), медь (Cu), цинк (Zn), иттрий (Y), цирконий (Zr), ниобий (Nb), молибден (Mo), технеций (Tc), рутений (Ru), родий (Rh), палладий (Pd), серебро (Ag), кадмий (Cd), гафний (Hf), тантал (Ta), вольфрам (W), рений (Re), осмий (Os), иридий (Ir), платина (Pt), золото (Au), ртуть (Hg), резерфордий (Rf), дубний (Db), сиборгий (Sg), борий (Bh), хассий (Hs), мейтнерий (Mt), дармштадтий (Ds), рентгений (Rg) и коперниций (Cn). Согласно некоторым вариантам осуществления могут быть использованы металлы группы 14, представляющие собой олово (Sn), свинец (Pb) и германий (Ge).

Наночастицы согласно настоящему изобретению могут иметь общую формулу



где А представляет собой добавку для обработки подземных скважин, способную высвободиться из наночастицы, а Si и М содержатся в структуре кристаллической решетки наночастицы.

М может представлять собой металл группы 2, необязательно металл группы 14 или переходный металл, или их сочетание. Каждый металл  $M^2$  и  $M^3$  может независимо представлять собой бериллий (Be), магний (Mg), кальций (Ca), стронций (Sr), барий (Ba), радий (Ra) или их сочетание. Согласно конкретному варианту осуществления Са является особенно предпочтительным. Молярные количества каждого металла обозначены буквами x и z, причем x находится в диапазоне от 0,03 до 3 и z находится в диапазоне от 0,01 до 0,4. Молярное количество кислорода обозначено буквой n. Согласно некоторым вариантам осуществления наночастица содержит ионы водорода. Молярное количество кислорода определяется степенями окисления металлов Si и М. Если присутствует водород, молярное количество водорода определяется степенями гидролиза металлов Si и М в кристаллической решетке. Согласно настоящему изобретению x может находиться в диапазоне от 0,03 до 3, от 0,5 до 1, от 2 до 3 или 0,03, 0,05, 0,1, 0,15, 1,0, 1,05, 1,1, 1,15, 2,0, 2,05, 2,1, 2,15, 3,0 или принимать любое промежуточное значение в данном диапазоне, а z может находиться в диапазоне от 0 до 0,4, предпочтительно от 0,1 до 0,3 и предпочтительнее от 0,1 до 0,2 или 0,01, 0,05, 0,1, 0,15, 0,2, 0,25, 0,3, 0,35, 0,4 или принимать любое промежуточное значение в данном диапазоне, n может находиться в диапазоне от 1 до 10, предпочтительнее от 2 до 8 и наиболее предпочтительно от 3 до 5 или 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 или принимать любое промежуточное значение в данном диапазоне. Без намерения ограничиваться теорией авторы считают, что количество водорода может быть связано со степенью гидролиза. В полностью гидролизованном кристалле, который представляет собой гидроксидную фазу, молярная концентрация кислорода равняется молярной концентрации водорода.

Наночастицы могут иметь атомное соотношение металлов, находящееся в диапазоне от приблизительно 1 до приблизительно 99. Например, согласно одному аспекту атомное соотношение Si/М может находиться в диапазоне от 20 до 80 или от 40 до 75 или составлять 90:5, 50:25, 50:30, 40:50 или принимать любое промежуточное значение в данном диапазоне. Соотношение кислорода и металлов будет зависеть, главным образом, от степени окисления металлов и может варьироваться соответствующим образом.

Наночастицы согласно настоящему изобретению имеют физические свойства, которые могут способ-

ствовать регулируемому высвобождению добавки для обработки подземных скважин в течение продолжительного периода времени. Наночастицы могут иметь средний диаметр, составляющий от 0,1 до 300 нм, предпочтительно от 10 до 200 нм и предпочтительнее от 5 до 175 нм, от 2 до 12 нм или от 5 до 10 нм или 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 нм, или находиться в любом промежуточном диапазоне, или принимать любое промежуточное значение, которое может быть измерено с применением лазерного прибора для определения размеров частиц и просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ).

## 2. Добавка для обработки подземных скважин.

Добавки для обработки подземных скважин представляют собой добавки, которые могут модифицировать или ингибировать эксплуатационные характеристики материала или текучей среды в подземной скважине, пласте и т.д. Добавка для обработки подземных скважин может отделяться от наночастицы в ответ на стимулирующее воздействие (например, воздействие пластовой текучей среды, воды или давления). Добавка может связываться с наночастицей, например, химически посредством образования ионной связи, и/или она может прикрепляться к наночастице. Неограничительные примеры связей, которые образуют наночастица и добавка, представляют собой ионная связь, ковалентная связь, водородная связь, ван-дер-ваальсово взаимодействие. Сцепление с наночастицей может осуществляться посредством абсорбции или адсорбции на частице.

Неограничительные примеры добавок для обработки подземных скважин представляют собой ингибитор образования отложений, ингибитор образования гидратов, стабилизатор глин, бактерицидное вещество, заменитель соли, модификатор относительной проницаемости, поглотитель сульфидов, ингибитор коррозии, усилитель действия ингибитора коррозии, регулирующее pH вещество, поверхностно-активное вещество, разжижитель, регулятор фильтруемости, ингибитор осаждения асфальтенов, ингибитор осаждения парафинов, комплексообразующее вещество, пенообразователь, пеногаситель, эмульгатор, деэмульгатор, регулятор содержания железа, растворитель, понизитель трения или любое их сочетание. Ингибитор образования отложений представляет собой особенно предпочтительную добавку для обработки подземных скважин. Ингибитор образования отложений может представлять собой молекулу, предпочтительно органическую молекулу, содержащую функционализированную группу, которая может образовывать связи частицей. Неограничительные примеры функционализированных групп представляют собой группы сложных эфиров карбоновой кислоты, поликарбоновой кислоты, аспарагиновой кислоты, малеиновой кислоты, сульфоновой кислоты, фосфоновой кислоты или фосфорной кислоты, или соответствующие соли. Предпочтительный ингибитор образования отложений может содержать группу фосфоновой кислоты. Другой предпочтительный ингибитор образования отложений может содержать группу сульфонирированной поликарбоновой кислоты (SPCA). Согласно некоторым особенно предпочтительным аспектам в составе или в качестве ингибитора образования отложений могут присутствовать диэтилентриаминпента(метиленфосфоновая кислота) (DTPMPA), бис(гексаметилентриаминпента(метиленфосфоновая кислота)) (ВНМТРМР), этилендиаминтетра(метиленфосфоновая кислота) (EDTMPA), аминотриметиленфосфоновая кислота (АТМР), полиаминопостополиэфирметиленфосфоновая кислота (РАРЕМР), гидроксиполиаминно-ди(метиленфосфоновая кислота) (НЕМРА) или их сочетание, предпочтительнее DTPMPA и/или НЕМРА. Согласно некоторым аспектам DTPMPA представляет собой наиболее предпочтительный ингибитор образования отложений, который является доступным из различных промышленных источников. В качестве некоторых примеров в ингибиторе образования отложений могут содержаться 1-гидроксиполиэтилендилен-1,1-дифосфоновая кислота (HEDP), 2-фосфонобутан-1,2,4-трикарбоновая кислота (РВТС), 2-гидроксифосфоноуксусная кислота (НРАА) или любое их сочетание.

## В. Способы изготовления наночастиц.

Наночастицы согласно настоящему изобретению могут быть изготовлены посредством введения наночастиц кремния в контакт с раствором соли металла при pH от 2,5 до 3,3 с образованием наночастиц сложного оксида металла и кремния. После этого добавка для обработки подземных скважин может быть введена в наночастицы сложного оксида металла и кремния с применением способов пропитывания или нанесения покрытия. Указанные способы более подробно описаны ниже в разделе примеров.

На первой стадии способа может быть получен водный раствор, содержащий диоксид кремния или алкоксид кремния и соль или алкоксид металла. Водный раствор может содержать от 0,01 до 10 мас.% Si, от 0,1 до 7,5 мас.% Si, от 1,0 до 5 мас.% Si или от 2 до 3 мас.% Si, от 0,01 до 1 мас.% М, от 0,1 до 0,5 мас.% М или от 0,25 до 0,3 мас.% М, где М представляет собой металл группы 2, переходный металл или металл группы 14. Значение pH водной дисперсии или раствора диоксид кремния может составлять от 2,5 до 3,3, или 2,5, 2,6, 2,7, 2,8, 2,9, 3,0, 3,1, 3,2, или 3,3 или принимать любое промежуточное значение в данном диапазоне. Согласно предпочтительному аспекту значение pH составляет приблизительно 3,0.

Неограничительные примеры алкоксидов, которые могут образовывать связи с Si и/или М, представляют собой метоксид, этоксид, пропоксид, изопропоксид, втор-бутоксид, изобутоксид, 2-этилгексоксид, трет-бутоксид, гексафтор-трет-бутоксид, три-втор-бутоксид или их сочетания. Согласно некоторым вариантам осуществления используется SiO<sub>2</sub> в форме наночастиц.

Металл (М) может присутствовать в различных степенях окисления в металлической, оксидной, гидроксидной или солевой форме, как правило, в зависимости от свойств каждого металла, таких как устойчивость, реакционная способность и/или физические/химические свойства, и при этом предпочти-

тельно присутствуют растворимые в воде соли или алкоксиды. Для изготовления наночастиц металлы могут присутствовать в устойчивых степенях окисления в форме комплексов, которые образуют монодентатные, бидентатные, тридентатные или тетрадентатные координирующие лиганды, такие как, например, йодид, бромид, сульфид, тиоцианат, хлорид, нитрат, азид, ацетат, фторид, гидроксид, оксалат, вода, изотиоцианат, ацетонитрил, пиридин, аммиак, этилендиамин, 2,2'-бипиридин, 1,10-фенантролин, нитрит, трифенилфосфин, цианид или монооксид углерода. Для получения солей или алкоксидов металлов могут быть использованы различные промышленные источники. Неограничительный пример промышленного источника вышеупомянутых металлов и оксидов металлов представляет собой компания Millipore (США). Металл М предпочтительно присутствует в форме неорганической или органической соли металла, в частности, в форме растворимой в воде соли металла, такой как галогенидные соли, например, хлориды, бромиды, йодиды, фториды; нитраты, нитриты, сульфаты и т.д. Органические соли металлов могут представлять собой ацетаты, карбонаты, цитраты и т.п. Предпочтительно М представляет собой кальций, который предпочтительно присутствует в форме соответствующей хлоридной соли, представляющей собой, например, хлорид кальция ( $\text{CaCl}_2$ ). Водный раствор соли металла группы 2, соли металла группы 14 или соли переходного металла может иметь значение рН, составляющее от 5,5 до 6,5, или 5,5, 5,7, 5,8, 5,9, 6,0, 6,1, 6,2, 6,3, 6,4, 6,5, или находящееся в любом промежуточном диапазоне или принимающем любое промежуточное значение. В качестве одного предпочтительного примера, значение рН составляет приблизительно 6. Добавление раствора соли металла в дисперсию или раствор диоксида кремния повышает первоначальное значение рН раствора.

Согласно некоторым вариантам осуществления объем дисперсии или раствора, если используются алкоксиды, может быть уменьшен с применением известных способов удаления растворителя/концентрирования. При уменьшении количества воды и/или спирта наночастицы могут осаждаться из раствора. Например, можно осуществлять испарение при атмосферном или пониженном давлении до тех пор, пока не образуются наночастицы в водном растворе. Согласно некоторым вариантам осуществления вода и/или спирт могут быть удалены при температуре, составляющей от 60 до 150°C, предпочтительнее от 70 до 100°C, или 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 100, 105, 110, 120, 125, 130, 135, 140, 145 или 150°C, или принимающей любое промежуточное значение в данном диапазоне, при атмосферном давлении. Согласно некоторым вариантам осуществления вода и/или спирт испаряются при температуре 70°C и атмосферном давлении. Стадия осаждения может быть осуществлена в течение периода времени, составляющего приблизительно от 0,1 ч до приблизительно 48 ч, предпочтительнее от приблизительно 1 ч до приблизительно 24 ч, наиболее предпочтительно от приблизительно 1,5 ч до приблизительно 10 ч.

Добавка для обработки подземных скважин может быть внедрена в наночастица сложного оксида металла и кремния с применением известных способов пропитывания и/или нанесения покрытия. В качестве примера добавка для обработки подземных скважин может быть смешана с наночастицами сложного оксида металла и кремния с образованием смеси. Смесь можно перемешивать (например, под действием ультразвука) с образованием содержащей добавку наночастицы сложного оксида металла и кремния согласно настоящему изобретению, причем добавка для обработки подземных скважин содержится в объеме или на поверхности наночастицы. Согласно предпочтительному аспекту настоящего изобретения наночастица согласно настоящему изобретению может содержать по меньшей мере от 0,1 до 70 мас.%, или 80 мас.%, или 0,1, 0,5, 1, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85 мас.% добавки для обработки скважин. Без намерения ограничиваться теорией авторы считают, что добавка для обработки подземных скважин может быть химически связана с наночастицей сложного оксида металла и кремния посредством ионной связи, ковалентной связи, водородной связи, ван-дер-ваальсова взаимодействия или посредством абсорбции или адсорбции на частице. Согласно некоторым вариантам осуществления добавка внедряется в междоузлия структуры решетки. Согласно некоторым вариантам осуществления наночастицы могут быть отделены от анионов (например,  $\text{Cl}^-$ ) соли, представляющей собой материал предшественника. Согласно некоторым вариантам осуществления введение добавки может быть осуществлено при температуре, составляющей от 60 до 150°C, предпочтительнее от 70 до 100°C, или 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 100, 105, 110, 120, 125, 130, 135, 140, 145 или 150°C, или принимающей любое промежуточное значение в данном диапазоне, при атмосферном давлении. Согласно некоторым вариантам осуществления вода и/или спирт испаряется при температуре 70°C и атмосферном давлении. При введении добавки значение рН дисперсии или значение рН раствора может повышаться до уровня от 9 до 10. Конечное значение рН может составлять 9, 9,1, 9,2, 9,3, 9,4, 9,5, 9,6, 9,7, 9,8, 9,9 или 10 или находиться в любом промежуточном диапазоне или принимать любое промежуточное значение. Стадия введения добавки может быть осуществлена в течение периода времени, составляющего от приблизительно 0,1 ч до приблизительно 48 ч, предпочтительнее от приблизительно 1 ч до приблизительно 24 ч, наиболее предпочтительно от приблизительно 1,5 ч до приблизительно 10 ч. В конечном растворе содержание  $\text{SiO}_2$  составляет от 0,2 до 5 мас.% и содержание металла составляет от 0,18 до 0,22 М. Согласно некоторым вариантам осуществления введение добавки может быть осуществлено с применением проточного резервуара в сочетании с ультразвуковой обработкой. Согласно некоторым вариантам осуществления устройство для ультразвуковой обработки представляет собой полевое устройство для ультразвуковой обработки.

Добавка способна высвободиться из наночастицы регулируемым образом в течение продолжительного периода времени, составляющего, например, по меньшей мере 10 суток, 1 месяц, 6 месяцев, 1 год, 5 лет или 10 лет. Согласно особенно предпочтительным вариантам осуществления по меньшей мере некоторая часть добавки высвобождается в течение по меньшей мере 2000 суток после применения.

#### C. Композиции для обработки подземных скважин.

Содержащие добавки наночастицы согласно настоящему изобретению могут быть доставлены на место обработки в форме индивидуальных наночастиц или в форме композиции для подземной обработки (например, композиции для обработки подземных скважин). В качестве примера в композиции для обработки подземных скважин может содержаться текучая среда (например, жидкость на водной основе, в частности, суспензия), в которой присутствует множество содержащих добавку наночастиц. Композиция может представлять собой композицию с регулируемым высвобождением, которая способна высвободить добавку для обработки подземных скважин в течение продолжительного периода времени. Указанные композиции могут быть изготовлены посредством смешивания содержащих добавку наночастиц согласно настоящему изобретению с текучей средой, которая будет введена в скважину. Неограничительные примеры текучей среды в композиции для подземной обработки представляют собой воду, водный раствор соли (КСI), кислый водный раствор, низкосульфатную морскую воду, водный раствор карбоната натрия, поверхностно-активное вещество или другую промывочную текучую среду, или может присутствовать неводная текучая среда (например, может присутствовать текучая среда на основе нефти или природного газа), или может присутствовать сочетание неводных и водных текучих сред.

#### D. Способы обработки подземных скважин или стволов скважин.

Содержащая добавку наночастица или композиция содержащих добавку наночастиц может быть введена в подземный пласт с применением разнообразных способов, таких как закачивание, инъекция под давлением и т.д. Согласно некоторым вариантам осуществления используемый способ представляет собой применение давления или непрерывную обработку. На фиг. 1 проиллюстрирован способ обработки подземного пласта, скважины или ствола скважины. При введении для обработки скважин содержащие добавки наночастицы могут быть использованы для введения добавок в подземный пласт для других целей (например, для введения добавок бурового раствора в буровые текучие среды или текучие среды для повышения нефтедобычи и т.п.). Скважины 102 могут пронизывать подземный пласт и могут представлять собой инъекционные скважины, эксплуатационные скважины, водяные скважины и т.д. Как продемонстрировано на иллюстрации, скважины 102 представляют собой вертикальные скважины, но они также могут представлять собой горизонтальные скважины. Скважины 102 могут представлять собой необсаженные стволы скважины, обсаженные стволы скважины и т.д. В способе 100 перед добычей из скважины 102 содержащие добавку наночастицы или композиции согласно настоящему изобретению могут быть введены в одну или несколько скважин 102, а затем они могут протекать через скважину в подземный пласт 104, как представлено стрелкой 108. Содержащие добавку наночастицы 110 могут быть нанесены на горную породу 106 в подземном пласте. Известное буровое оборудование (например, буровое оборудование для добычи нефти, газа или воды) может быть использовано в целях введения композиций для обработки подземных скважин в скважины 102 (например, с применением способа при повышенном давлении, непрерывного способа или способа с трубуловкой). Наночастицы могут адсорбироваться на горной породе 106, и добавка, нанесенная на наночастицу, может высвободиться в скважину 102 в эффективном количестве для осуществления необходимой функции (например, для ингибирования образования отложений) при введении скважины в эксплуатацию. Как проиллюстрировано на фиг. 1, текучая среда может перетекать через горную породу, что представлено стрелкой 112, и растворять или десорбировать небольшое количество добавки для обработки скважин из наночастицы. Пластовая текучая среда содержащий добавку для обработки скважин затем протекает в скважину. Добавка для обработки скважин может обеспечивать покрытие или взаимодействовать со скважинными материалами или текучей средой в скважине, чтобы обрабатывать скважину (например, ингибировать образование отложений). В качестве примера добавка для обработки скважин может представлять собой ингибитор образования отложений, и при контакте пластовой текучей среды с ингибитором образования отложений происходит растворение или десорбция эффективного количества ингибитора образования отложений из наночастицы и перенос ингибитора образования отложений в скважину. Ингибитор образования отложений может взаимодействовать со скважинным материалом и/или текучими средами в скважине, чтобы ингибировать образование отложений на внутренней части стенки скважины 102. Состав наночастицы и прикрепление добавки к наночастице обеспечивает высвобождение эффективного количества добавки из наночастицы в течение продолжительного периода времени (например, в течение более чем пяти лет).

#### Примеры

Настоящее изобретение будет описано более подробно посредством конкретных примеров. Следующие примеры представлены исключительно для иллюстративных целей и не предназначены для ограничения настоящего изобретения каким-либо образом. Специалисты в данной области техники смогут легко определить разнообразные некритические параметры, которые могут быть изменены или модифицированы в целях получения практически таких же результатов.

#### Пример 1. Изготовление наночастиц.

Хлорид кальция ( $\text{CaCl}_2$ , Sigma Aldrich) растворяли в деионизированной воде (180 мл) с получением раствора, имеющего концентрацию 1 М и рН 6,0. Была получена дисперсия  $\text{SiO}_2$  (текучая среда, содержащая наночастицы диоксида кремния в концентрации 5 мас.% в объеме 18,75 мл). Раствор хлорида кальция добавляли в капельном режиме в процессе интенсивного перемешивания в текучую среду, содержащую наночастицы диоксида кремния. Значение рН коллоидного раствора  $\text{Ca-SiO}_2$  устанавливали на уровне 3 посредством добавления хлористоводородной кислоты. При значении рН, составляющем точно или приблизительно 3, наночастицы  $\text{Ca-SiO}_2$  имеют высокий положительный заряд поверхности, что позволяет им диспергироваться в суспензии с образованием устойчивых коллоидов. Основной раствор ДТРМР (17,2 мл) добавляли в раствор  $\text{Ca-SiO}_2$  с применением шприцевого насоса при скорости 10 мл/ч. Раствор ДТРМР/ $\text{Ca-SiO}_2$  обрабатывали ультразвуком в течение от 1 до 5 мин при рН 7,4. После ультразвуковой обработки частиц средний размер частиц составлял от 185 до 190 нм. Полная энергия, переданная образцу, составляла приблизительно 3300 Дж. На фиг. 2 представлены размеры наночастиц ДТРМР/ $\text{Ca-SiO}_2$  до и после ультразвуковой обработки и фильтрации. В продукте, не подвергнутому ультразвуковой обработке, наблюдались крупные частицы, но в результате ультразвуковой обработки в течение одной минуты размеры большинства этих агломератов уменьшались до размеров нанометровых частиц. Посредством фильтрации раствора через фильтр с размером отверстий 0,7 мкм оказалось возможным удаление немногочисленных крупных частиц. Через одни сутки после ультразвуковой обработки образца не было обнаружено какое-либо значительное осаждение, и, таким образом, стадия фильтрации может быть исключена из синтеза. Количество ДТРМР, введенное в наночастицу, составляло 4,4 мас.% при определении методом индуктивно-связанной плазмы (ИСП). Конечный раствор имел значение рН 7,34, был полупрозрачным и проявлял светло-янтарный цвет.

Пример 2. Эксперимент под давлением с применением ДТРМР/ $\text{Ca-SiO}_2$  и сравнительного ДТРМР.

Эксперимент под давлением осуществляли с применением наполненной измельченной сердцевинной стеклянной колонки при температуре 70°C. Противодавление поддерживали на уровне 100 фунтов на квадратный дюйм. Пороговое содержание ДТРМР для прекращения обратного потока было установлено на уровне 1 ч./млн. Продукт, представляющий собой наночастицы, содержащие фосфонат Ca, составлял 4513 поровых объемов, и срок службы продукта составляет более чем 200% возврата ДТРМР по сравнению с немодифицированным ДТРМР при рН 7. В течение эксперимента не наблюдалось повышение давления, и отсутствовало блокирование в измельченной сердцевине и в трубке. В табл. 1 представлено сопоставление порового объема для трех экспериментов, осуществленных с наночастицей согласно настоящему изобретению и ДТРМР при различных значениях рН. На фиг. 3 представлены противоточные эксплуатационные характеристики в уплотненных стеклянных колонках для наночастицы согласно настоящему изобретению и немодифицированного ДТРМР при различных значениях рН. На фиг. 4 представлены противоточные эксплуатационные характеристики в неповрежденной сердцевине. На приведенном ниже графике (см. фиг. 5) представлена разность давления в течение стадий инъекции. Никакое увеличение давления не наблюдалось при введении продукта по сравнению с KCl. На фиг. 6 представлены эксперименты в потоке под давлением с неповрежденной сердцевинной и наночастицей согласно настоящему изобретению и применяемым ранее ДТРМР. Наночастица согласно настоящему изобретению при одинаковой дозировке проявляла более высокую концентрацию возвращаемого Si и повышенную эффективность в течение всего срока службы, причем продолжительность повторного сжатия была значительно увеличена при увеличении возврата в расчете на активную единицу ингибитора.

Таблица 1

Продукт	Поровый объем (при ДТРМР > 1 ч./млн)
Продукт, содержащий наночастицы с 4,4 мас.% ДТРМР при рН 7,4	4513
Немодифицированный ДТРМР 4,4 мас.% при рН 4,6	1860
Немодифицированный ДТРМР 4,4 мас.% при рН 7,4	2180

Пример 3. Устойчивость ДТРМР/ $\text{Ca-SiO}_2$ .

Наночастицу, полученную в примере 1, выдерживали при температурах 80, 150 и -17°C в течение 24 ч. Продукт выдерживали для замораживания, а затем выдерживали при температуре -17°C в течение 25 ч. Величины PSA и рН измеряли после достижения образцом комнатной температуры. Не наблюдалось какое-либо осаждение или изменение размеров частиц. Кроме того, не наблюдалось какое-либо изменение размеров частиц или значения рН. В табл. 2-4 представлены результаты. Продукт выдерживали в растворе 7 мас.% KCl. В табл. 5 представлены результаты исследования. Не наблюдалось какое-либо осаждение или изменение размеров частиц, что представляло собой доказательство устойчивости продукта вплоть до 7 мас.% KCl. Продукт выдерживали при различных значениях рН. Было определено, что продукт проявляет устойчивость при значениях рН от 7,19 до 8,65. На продукт воздействовали, применяя низкие и высокие напряжения сдвига, производимые погружными смесителями в течение одной минуты. Как представлено в табл. 6, не наблюдалось какое-либо осаждение или изменение размеров частиц или значений рН. Эмульсии были изготовлены с применением 5, 10 и 30 об.% воды, собранной в течение экспериментов под давлением с неповрежденной сердцевинной (см. пример 2) для продукта, представ-

ляющего собой наночастицы, и ДТМРМ с переработанной нефтью, имеющей плотность 34,9 градусов Американского нефтяного института (API) при температуре 60°F. Растворы эмульгировали с применением низкосдвиговых погружных смесителей. Эмульсии выдерживали для разделения в течение 3 мин. Продукт, представляющий собой наночастицы согласно настоящему изобретению, не воздействовал на разделение эмульсии. Кроме того, была незначительной наблюдаемая концентрация наночастиц согласно настоящему изобретению в обратном потоке из неповрежденной сердцевины, и в результате этого не ожидалось никакого воздействия наночастицы согласно настоящему изобретению в типичных условиях производства.

Таблица 2

Эксперимент при 80°C (24 ч при 80°C)	До	После
PSA	16-155 нм	16-155 нм
pH	7,25	7,04

Таблица 3

Эксперимент при 150°C (24 ч при 150°C)	До	После
PSA	16-155 нм	18-177 нм (7% максимальной интенсивности) и 11-33 мкм (0,2% максимальной интенсивности)
pH	7,25	7,12

Таблица 4

Эксперимент при -17°C (24 ч при -17°C)	До	После
PSA	16-155 нм	18-156 нм
pH	7,25	7,22

Таблица 5

7% KCl	До (без KCl)	После (7% KCl)
PSA	16-155 нм	16-155 нм
pH	7,25	7,10

Таблица 6

	До напряжения сдвига	Низкий сдвиг (1 мин)	Высокий сдвиг (1 мин)
PSA (нм)	16-155	14-155	14-155
pH	7,82	7,82	7,82

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Наночастица, содержащая высвобождаемую добавку для обработки углеводородных пластов и/или скважин, прикрепленную к наночастице, причем наночастица содержит диоксид кремния и по меньшей мере один металл, образующий сложный оксид с диоксидом кремния, причем наночастица имеет размер частицы, составляющий менее чем 300 нм, при этом в качестве металла выбирают металл группы 2 и/или переходный металл.

2. Наночастица по п.1, в которой металл представляет собой кальций (Ca).

3. Наночастица по любому из пп.1, 2, где размер частицы составляет от 0,1 до 300 нм, предпочтительно от 10 до 250 нм.

4. Наночастица по любому из пп.1, 2, в которой добавка для обработки углеводородных пластов и/или скважин представляет собой ингибитор образования отложений, ингибитор образования гидратов, стабилизатор глин, бактерицидное вещество, заменитель соли, модификатор относительной проницаемости, поглотитель сульфидов, ингибитор коррозии, усилитель действия ингибитора коррозии, регулирующее pH вещество, поверхностно-активное вещество, разжижитель, регулятор фильтруемости, ингибитор осаждения асфальтенов, ингибитор осаждения парафинов, комплексообразующее вещество, пенообразователь, пеногаситель, эмульгатор, деэмульгатор, регулятор содержания железа, растворитель, понизитель трения или любое их сочетание.

5. Наночастица по п.4, в которой добавка представляет собой ингибитор образования отложений.

6. Наночастица по п.5, в которой ингибитор образования отложений представляет собой органическую молекулу, в которой присутствуют группы сложных эфиров карбоновой кислоты, поликарбоновой кислоты, аспарагиновой кислоты, малеиновой кислоты, сульфоновой кислоты, фосфоновой кислоты, фосфорной кислоты или их соответствующие соли.

7. Наночастица по п.5, в которой ингибитор образования отложений содержит функциональную группу фосфоновой кислоты, причем в ингибиторе образования отложений предпочтительно содержатся диэтилен-триаминпента(метилефосфоновая кислота) (ДТМРМ), бис(гексаметилен-триаминпента(метилефосфоновая кислота)) (ВНМТМРМ), этилендиаминтетра(метилефосфоновая кислота) (EDТМРМ), аминотриметилен-

фосфоновая кислота (АТМР), полиаминополиэфирметиленфосфоновая кислота (РАРЕМР), гидроксиэтиламино-ди(метиленфосфоновая кислота) (НЕМРА) или их сочетание, предпочтительнее ДТМРА и/или НЕМРА, и/или в ингибиторе образования отложений содержатся 1-гидроксиэтилиден-1,1-дифосфоновая кислота (НЕРР), 2-фосфонобутан-1,2,4-трикарбоновая кислота (РВТС), 2-гидроксифосфоноуксусная кислота (НРАА) или любое их сочетание.

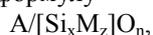
8. Наночастица по любому из пп.1, 2, где наночастица пропитана в объеме добавкой для обработки углеводородных пластов и/или скважин.

9. Наночастица по любому из пп.1, 2, в которой добавка представляет собой ДТМРА, при этом наночастица содержит  $\text{SiO}_2$ -Са.

10. Наночастица по любому из пп.1, 2, в которой добавка для обработки углеводородных пластов и/или скважин химически связана с наночастицей посредством ионной связи, ковалентной связи, водородной связи, ван-дер-ваальсова взаимодействия или адсорбции на частице.

11. Наночастица по любому из пп.1, 2, где добавка способна высвобождаться из наночастицы регулируемым образом в течение продолжительного периода времени, например по меньшей мере в течение 500 суток, по меньшей мере в течение 1000 суток, по меньшей мере в течение 2000 суток, по меньшей мере в течение от 500 до 2500 суток или по меньшей мере в течение от 500 до 2000 суток после применения.

12. Наночастица, имеющая следующую формулу



где Si и M содержатся в структуре кристаллической решетки наночастицы, M представляет собой металл группы 2, переходный металл, металл группы 14 или любое их сочетание;

x составляет от 0,03 до 3, z составляет от 0,01 до 0,4 и n определяется степенями окисления металлов Si, M; и

A представляет собой добавку для обработки углеводородных пластов или скважин, способную высвобождаться из наночастицы,

при этом наночастица имеет размер частицы, составляющий менее чем 300 нм.

13. Наночастица по п.12, в которой M представляет собой бериллий (Be), магний (Mg), кальций (Ca), стронций (Sr), барий (Ba) и радий (Ra).

14. Наночастица по п.12, в которой M представляет собой кальций (Ca).

15. Наночастица по любому из пп.12-14, в которой A представляет собой ингибитор образования отложений, ингибитор образования гидратов, стабилизатор глин, бактерицидное вещество, заменитель соли, модификатор относительной проницаемости, поглотитель сульфидов, ингибитор коррозии, усилитель действия ингибитора коррозии, регулирующее pH вещество, поверхностно-активное вещество, разжижитель, регулятор фильтруемости, ингибитор осаждения асфальтенов, ингибитор осаждения парафинов, комплексообразующее вещество, пенообразователь, пеногаситель, эмульгатор, деэмульгатор, регулятор содержания железа, растворитель, понизитель трения или любое их сочетание.

16. Наночастица по п.15, в которой добавка представляет собой ингибитор образования отложений.

17. Наночастица по п.16, в которой ингибитор образования отложений представляет собой органическую молекулу, в которой присутствуют группы сложных эфиров карбоновой кислоты, поликарбоновой кислоты, аспарагиновой кислоты, малеиновой кислоты, сульфоновой кислоты, фосфоновой кислоты, фосфорной кислоты или их соответствующие соли.

18. Наночастица по п.17, в которой ингибитор образования отложений содержит функциональную группу фосфоновой кислоты, причем в ингибиторе образования отложений предпочтительно содержатся диэтилентриаминпента(метиленфосфоновая кислота) (ДТМРА), бис(гексаметилен триаминпента(метиленфосфоновая кислота)) (ВНМТМР), этилендиаминтетра(метиленфосфоновая кислота) (ЕТМРА), аминотриметиленфосфоновая кислота (АТМР), полиаминополиэфирметиленфосфоновая кислота (РАРЕМР), гидроксиэтиламино-ди(метиленфосфоновая кислота) (НЕМРА) или их сочетание, предпочтительнее ДТМРА и/или НЕМРА, и/или в ингибиторе образования отложений содержатся 1-гидроксиэтилиден-1,1-дифосфоновая кислота (НЕРР), 2-фосфонобутан-1,2,4-трикарбоновая кислота (РВТС), 2-гидроксифосфоноуксусная кислота (НРАА) или любое их сочетание.

19. Наночастица по любому из пп.12-14, где наночастица пропитана в объеме добавкой А.

20. Наночастица по любому из пп.12-14, в которой добавка А химически связана с наночастицей посредством ионной связи, ковалентной связи, водородной связи, ван-дер-ваальсова взаимодействия или адсорбции на частице.

21. Наночастица по любому из пп.12-14, где размер частицы составляет от 1 до 300 нм, предпочтительно от 10 до 250 нм или предпочтительнее от 50 до 200 нм.

22. Наночастица по любому из пп.12-14, где добавка способна высвобождаться из наночастицы регулируемым образом в течение продолжительного периода времени, предпочтительно по меньшей мере в течение 500 суток, по меньшей мере в течение 1000 суток, по меньшей мере в течение 2000 суток, по меньшей мере в течение от 500 до 2500 суток или по меньшей мере в течение от 500 до 2000 суток после применения.

23. Композиция для обработки скважин, содержащая множество наночастиц по любому из пп.1-22.

24. Композиция для обработки скважин по п.23, где композиция представляет собой текучую среду.

25. Композиция для обработки скважин по любому из пп.23, 24, где композиция для обработки скважин представляет собой композицию с регулируемым высвобождением, способную высвобождать добавку для обработки скважин в течение продолжительного периода времени, предпочтительно по меньшей мере в течение 500 суток, по меньшей мере в течение 1000 суток, по меньшей мере в течение 2000 суток, по меньшей мере в течение от 500 до 2500 суток или по меньшей мере в течение от 500 до 2000 суток после применения.

26. Композиция для обработки скважин по любому из пп.23, 24, дополнительно содержащая воду, водный раствор соли, кислый водный раствор, низкосульфатную морскую воду, водный раствор карбоната натрия, поверхностно-активное вещество или любое их сочетание.

27. Способ обработки углеводородного пласта или ствола скважины, включающий введение композиции по любому из пп.23-26 в ствол скважины, где ствол скважины пронизывает подземный пласт.

28. Способ по п.27, в котором обработка представляет собой обработку под давлением, непрерывную обработку или обработку с применением трубоводки подземного скважинного пласта или ствола скважины.

29. Способ по любому из пп.27, 28, в котором добавка высвобождается из наночастицы в течение продолжительного периода времени.

30. Способ изготовления наночастицы по любому из пп.1-11, причем способ включает

(a) введение раствора соли металла, содержащего соль металла группы 2, соль металла группы 14 или соль переходного металла либо их смеси, в водный раствор диоксида кремния, имеющий pH от 2,5 до 3,3, с образованием суспензии, содержащей наночастицы типа металл-SiO<sub>2</sub>, где металл представляет собой металл группы 2, металл группы 14 или переходный металл; и

(b) введение добавки для обработки углеводородных пластов или скважин в наночастицу.

31. Способ по п.30, в котором на стадиях (a) и (b) отсутствуют поверхностно-активное вещество и/или пиперазин-N,N'-бис(2-этансульфоновая кислота).

32. Способ по любому из пп.30, 31, причем способ дополнительно включает удаление воды из водного раствора предпочтительно при температуре от 70 до 150°C в течение от 0,1 до 24 ч.

33. Способ по п.32, в котором содержание SiO<sub>2</sub> составляет от 0,2 до 5 мас.% и содержание металла составляет от 0,18 до 0,22 M.

34. Способ по любому из пп.30, 31, в котором стадия (b) включает введение наночастицы в контакт с добавкой для обработки скважин с образованием смеси и ультразвуковую обработку смеси при pH от 9 до 10 с образованием наночастицы, содержащей введенную в нее добавку для обработки скважин.

35. Способ по любому из пп.30, 31, в котором раствор соли металла группы 2 или соли переходного металла имеет значение pH, составляющее от 5,5 до 6,5, предпочтительно 6.

36. Способ по любому из пп.30, 31, в котором наночастица на стадии (b) содержит по меньшей мере 0,1 мас.% добавки, предпочтительно от 2 до 15 мас.%, по отношению к полной массе содержащей добавку наночастицы.

37. Способ по любому из пп.30, 31, в котором раствор соли металла представляет собой водный раствор хлорида кальция.

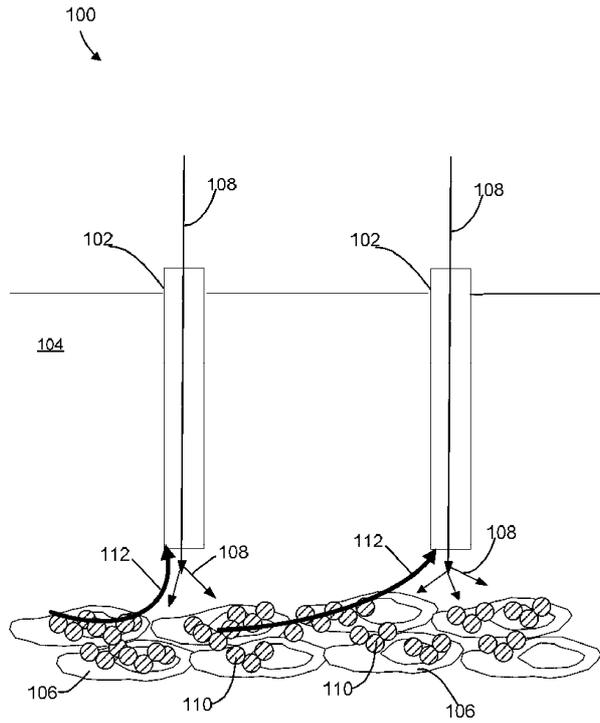
38. Способ по любому из пп.30, 31, в котором дополнительно удаляют воду посредством испарения.

39. Способ по п.38, в котором испарение осуществляют при температуре от 70 до 100°C.

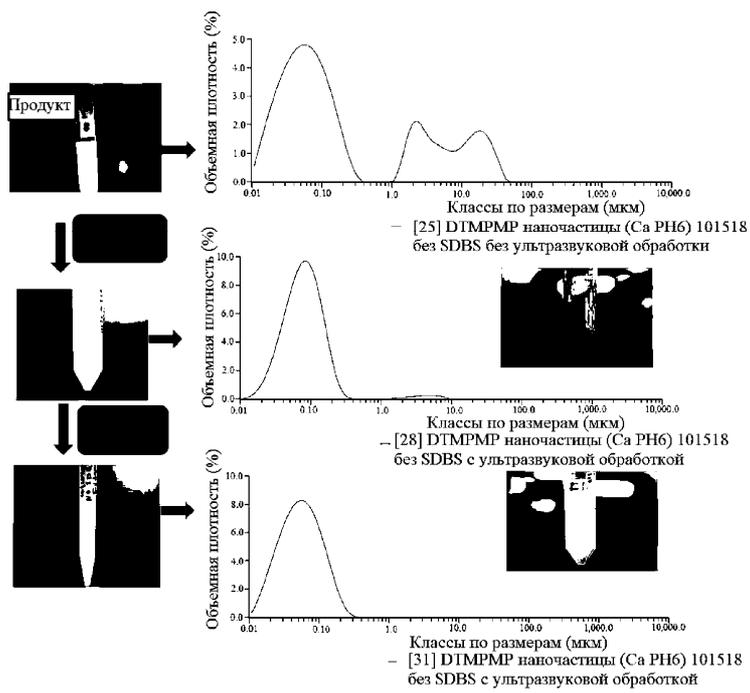
40. Способ введения добавки в подземный пласт, включающий введение композиции, содержащей наночастицу по любому из пп.1-22, в подземный пласт.

41. Способ по п.40, в котором введение композиции в подземный пласт включает введение композиции в буровую текучую среду.

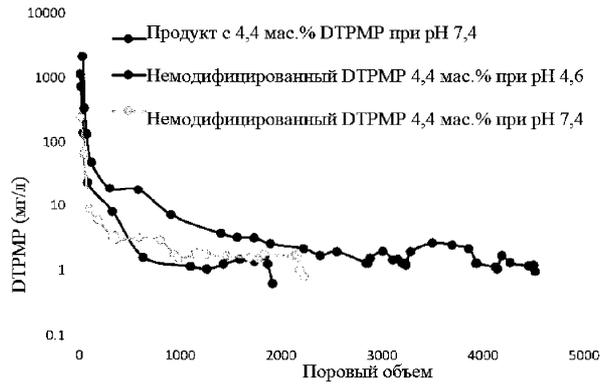
42. Способ по п.40, в котором введение композиции в подземный пласт включает введение композиции в текучую среду для повышения нефтедобычи.



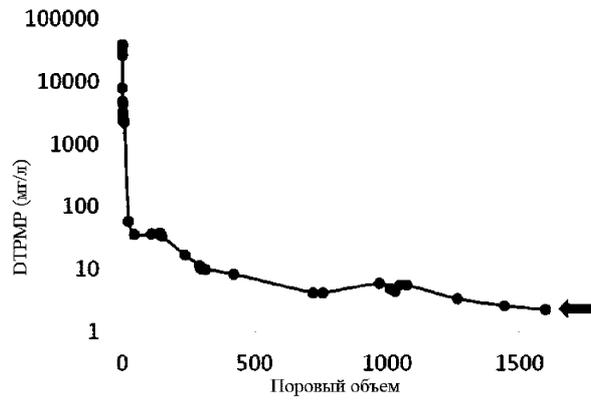
Фиг. 1



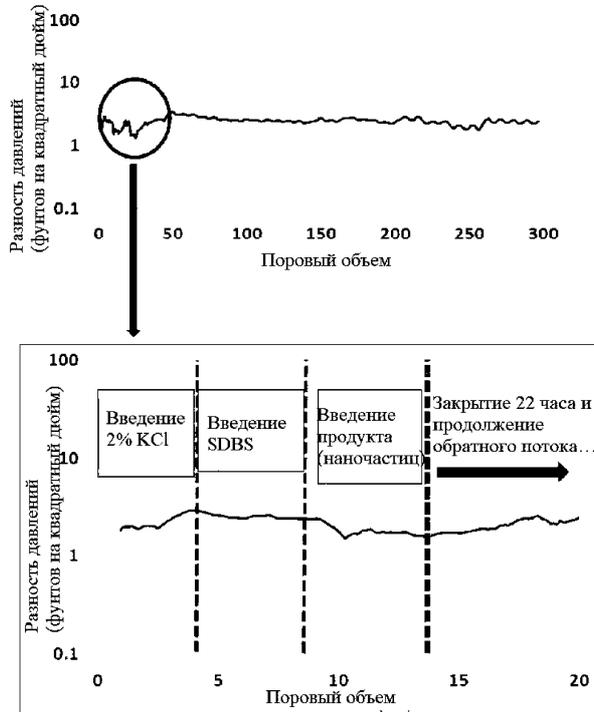
Фиг. 2



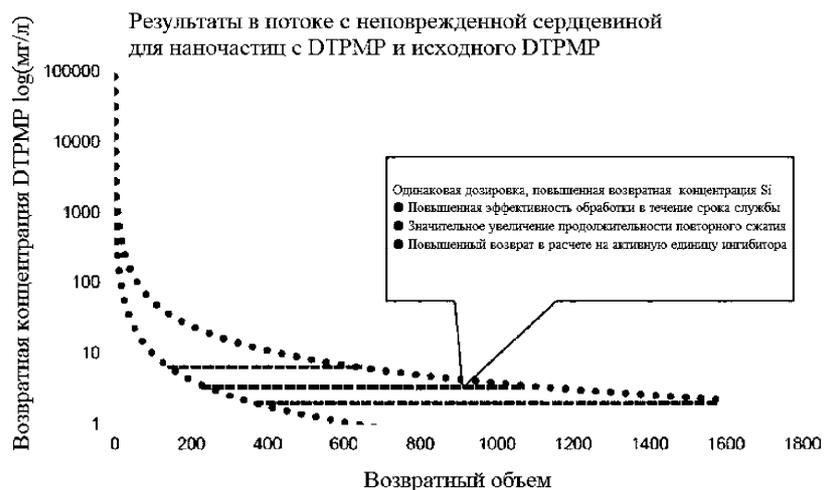
Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5



Фиг. 6

