

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **047180**

(13) **B1**

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

(45) Дата публикации и выдачи патента
2024.06.18

(21) Номер заявки
202192227

(22) Дата подачи заявки
2020.02.11

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

(54) **ОБРАБОТКА ПОДЗЕМНЫХ ПЛАСТОВ**

(31) **1901930.6**

(32) **2019.02.12**

(33) **GB**

(43) **2022.01.12**

(86) **PCT/GB2020/050315**

(87) **WO 2020/165577 2020.08.20**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ИННОСПЕК ЛИМИТЕД (GB)

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

(74) Представитель:
Хмара М.В. (RU)

(56) **US-A1-2018291720**
US-A1-2016265326
RU-C1-2373385
US-A1-2009110609
US-A1-2017081584
US-A-4572296

(57) Описан способ обработки подземного пласта, где способ включает приведение пласта в контакт со следующими веществами: (a) аммониевым соединением; (b) окислителем, выбранным из перхлората или нитрита или их комбинаций; (c) одной или более кислотами, по меньшей мере, одна из которых представляет собой бисульфатную соль.

047180

B1

047180
B1

Область техники

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

Предшествующий уровень техники

Извлечение запасов нефти и газа, захваченных в слабопроницаемых резервуарах, таких как сланцевые пласты и труднопроницаемые для газа породы, традиционными способами сопряжено с трудностями и высокими затратами. Таким образом, для увеличения добычи из таких пластов необходимо создать широкомасштабную и сложную сеть трещин. Двумя наиболее часто применяемыми способами являются гидравлический разрыв (гидроразрыв) пласта и применение взрывчатых средств. Несмотря на то, что в результате гидравлического разрыва пласта действительно образуются трещины, разброс и сложность трещинных систем могут быть недостаточны для максимального извлечения нефти, и, кроме того, применяемые для гидроразрыва текучие среды имеют высокую стоимость и могут повреждать пласты. Для создания множества радиальных трещин гораздо более эффективным является применение взрывчатых средств, но в этом способе также образуются большие спрессованные зоны горной породы, препятствующие вытеканию из них текучих сред.

Уже были предложены разнообразные способы и композиции для проведения гидроразрыва. Однако известные способы могут быть дорогостоящими и/или требовать применения коррозионно активных химических средств. Таким образом, все еще имеется насущная необходимость создания улучшенных способов и химических средств для проведения гидроразрыва.

Сведения, подтверждающие возможность осуществления изобретения

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

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

Предпочтительные примеры осуществления описанного далее изобретения предоставляют средства для повышения количества газа, который может быть быстро образован химической системой для создания в пласте давления, достаточного для преодоления ограничивающего горного давления, и разрыва пласта.

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

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

- (a) аммониевым соединением;
- (b) окислителем, выбранным из перхлората или нитрита или их комбинаций; и
- (c) одной или более кислотами, по меньшей мере одна из которых представляет собой бисульфатную соль.

Предпочтительно, при протекании реакции бисульфатная соль, например, бисульфат аммония, действует как кислота, и, кроме того, ее аммониевый фрагмент способен вступать в реакцию с выделением газообразного азота. Таким образом, в реакции аммониевого соединения, окислителя и бисульфатной соли может образовываться большее количество газа, чем в аналогичных реакциях кислот, не являющихся соединениями, выделяющими газ при протекании их реакций.

Аммониевое соединение предпочтительно выбирают таким образом, чтобы оно было способно реагировать с окислителем и/или бисульфатной солью с выделением газа. Аммониевое соединение предпочтительно выбирают таким образом, чтобы в реакции аммониевого соединения выделялся газообразный азот, как указано выше. Аммониевое соединение предпочтительно включает фрагмент NH_4^+ , атом азота которого переходит к газообразному азоту, образуемому в реакции аммониевого соединения. Например, аммониевое соединение может представлять собой аммониевую соль металла, комплекса металла, неорганической кислоты или органической кислоты.

Аммониевое соединение может быть выбрано из следующих соединений: фторида аммония, хлорида аммония, бромид аммония, иодида аммония, нитрата аммония, сульфата аммония, гидросульфата аммония, карбоната аммония, карбамата аммония, бикарбоната аммония, гидроксида аммония, ацетата аммония, боратов аммония, хромата аммония, дихромата аммония, цианидов аммония, глутамата аммо-

ния, молибдата аммония, оксалата аммония, гидрооксалата аммония, одноосновного фосфата аммония, двухосновного фосфата аммония, тиосульфата аммония, формиата аммония, сульфамата аммония, сульфита аммония, персульфата аммония, сульфида аммония, двухосновного тартрата аммония, тиоцианата аммония, дигидрофосфата аммония и глицината аммония.

Аммониевое соединение предпочтительно выбрано из сульфамата аммония, гидроксида аммония, хлорида аммония, карбоната аммония, бикарбоната аммония, карбамата аммония и формиата аммония.

Наиболее предпочтительно, кроме фрагмента NH_4^+ , аммониевое соединение включает второй фрагмент, который предпочтительно способен генерировать газ (например, диоксид углерода или азот) в реакции аммониевого соединения с окислителем и/или солью аммония. В этом случае второй фрагмент может включать атом азота, например, представлять собой фрагмент NH или NH_2 , или он может включать атом углерода, например, представлять собой фрагмент CO или CO_2 . Второй фрагмент может включать частицу NH_2SO_3 или CO_3 (которая может быть частью фрагмента HCO_3). Второй фрагмент может включать фрагмент сульфамата, карбоната или бикарбоната. Аммониевое соединение, включающее фрагмент, который предпочтительно способен генерировать газ, может быть выбрано из сульфамата аммония, карбоната аммония и бикарбоната аммония, карбамата аммония и формиата аммония.

Способ может включать приведение пласта в контакт с одним или более аммониевыми соединениями, например, каждое из которых представляет собой аммониевое соединение, описанное в настоящей работе. В одном из предпочтительных примеров осуществления способ включает приведение пласта в контакт с аммониевым соединением только одного типа.

Бисульфатная соль предпочтительно по существу растворима в воде. Она может включать бисульфат аммония, щелочного металла или щелочноземельного металла. Бисульфат может представлять собой безводную или гидратированную соль. Бисульфат может представлять собой бисульфат калия, бисульфат лития, бисульфат натрия, бисульфат аммония, бисульфат кальция, бисульфат магния или комбинации перечисленных солей. Предпочтительно, бисульфатная соль представляет собой бисульфат аммония.

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

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

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

Окислитель может включать фрагмент, включающий атом азота, связанный с атомом кислорода. Фрагмент может включать атом азота, связанный с двумя атомами кислорода. Предпочтительно окислитель способен генерировать нитрит-ионы в водном растворе. Окислитель предпочтительно представляет собой нитрит.

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

Аммониевое соединение, окислитель (например, нитрит) и бисульфатную соль, например, бисульфат аммония, предпочтительно приводят в контакт, приводящий к протеканию реакции, в результате которой в пласте генерируется газ, например, включающий азот и/или диоксид углерода.

Отношение (A) определяют как отношение количества молей аммониевого соединения к количеству молей нитрита, контактирующих с пластом и/или реагирующих в пласте. Не существует минимального или максимального количества нитрита, требуемого для осуществления изобретения, и, таким образом, отношение (A) может составлять любую величину, превышающую 0. Отношение (A) может составлять от 0,05 до 2,0, например, от 0,1 до 0,8, и предпочтительно отношение (A) составляет от 0,2 до 0,6.

Способ предпочтительно включает приведение пласта в контакт с аммониевым соединением, окислителем и бисульфатной солью, например, бисульфатом аммония. Вышеуказанные реагенты взаимодействуют с образованием газа, и образующийся газ предпочтительно включает атомы азота, предоставляемые кислотой (например, бисульфатом аммония). Таким образом, способ предпочтительно представляет собой способ обработки подземного пласта, включающий генерацию в пласте газа. Образование газа может быть произведено так, чтобы разрыв пласта произошел в участке, прилегающем к области, в которой образуется этот газ.

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

Если, как указано выше, применяют бисульфатную соль, например, бисульфат аммония, то в результате реакции кислота может выделять газ, который может дополнять газ, получаемый в реакции аммониевого соединения и окислителя.

Способ может включать приведение пласта в контакт с одной или более кислотами, причем одна из кислот представляет собой, как указано, бисульфат аммония.

Отношение (B), определяемое как отношение количества молей аммониевого соединения к общему

количеству молей кислоты (например, к количеству молей бисульфата аммония и любой другой кислоты, такой как сульфаминовая кислота, как описано в настоящей работе), приводимых в контакт с пластом и/или реагирующих с аммониевым соединением и окислителем в пласте, может превышать 0 и составлять 10 или менее. Отношение (B) может составлять менее приблизительно 2,0, и, таким образом, отношение (B) может составлять от 0 (т.е. кислота может находиться в большом избытке) до 2, например, от 0,2 до 1,5, в частности, от 0,4 до 1,1.

Общее количество молей кислоты может включать суммарное количество молей бисульфатной соли, в частности, бисульфата аммония, и любой другой кислоты, приводимых в контакт с пластом и/или реагирующих с аммониевым соединением и окислителем в пласте. Бисульфат аммония предпочтительно составляет по меньшей мере 20 мол.%, предпочтительнее по меньшей мере 40 мол.% от общего количества молей кислоты, приводимых в контакт с пластом и/или реагирующих в пласте, как описано. В некоторых примерах осуществления, бисульфат аммония может составлять более 70 мол.%, более 90 мол.% или более 95 мол.%

Отношение (C), определяемое как отношение количества молей аммониевого соединения к суммарному количеству молей одной или более кислот (например, количеству молей бисульфата аммония), которые предназначены для реакции, например, с другими материалами, приведенными в контакт с пластом, с целью образования газа (например, азота), как было описано, может составлять более 0 и может составлять 10 или менее. Отношение (C) может составлять от 0 до 10, например, от 0,01 до 4, подходящим образом, от 0,05 до 2, предпочтительно от 0,2 до 1,5, и, в частности, может составлять от 0,4 до 1,1.

Отношение (H), определяемое как отношение количества молей окислителя к общему количеству молей кислоты (например, к количеству молей бисульфата аммония), приводимых в контакт с пластом и/или реагирующих с аммониевым соединением и окислителем в пласте, может составлять более 0 и может составлять 10 или менее. Отношение (H) может составлять от 0,1 до 10, предпочтительно от 0,5 до 7,5, более предпочтительно от 0,75 до 5,0 и наиболее предпочтительно от 0,9 до 3,5.

Отношение (I), определяемое как отношение количества молей окислителя к суммарному количеству молей одной или более кислот (например, количеству молей бисульфата аммония), которые предназначены для реакции, например, с другими материалами, приводимыми в контакт с пластом, с целью образования газа (например, азота), как было описано, может составлять более 0 и может составлять 10 или менее. Отношение (I) может составлять от 0,1 до 10, предпочтительно от 0,5 до 7,5, более предпочтительно от 0,75 до 5,0 и наиболее предпочтительно от 0,9 до 3,5.

Таким образом, предпочтительно, бисульфатная соль, например, бисульфат аммония, не просто катализирует другую реакцию, а непосредственно участвует в образовании газа, предоставляя образующемуся газу атомы, отличные от атомов водорода (например, предоставляя атомы азота).

Аммониевое соединение может быть предоставлено в виде суспензии, эмульсии или раствора. Аммониевое соединение может быть предоставлено в воде, и способ может включать выбор водного раствора аммониевого соединения. Раствор может иметь любую подходящую концентрацию, вплоть до образования насыщенного раствора. Аммониевое соединение может быть заключено в капсулы или может быть не заключено в капсулы, материал которых способен замедлять реакцию с окислителем (например, нитритом) и/или с бисульфатной солью при контакте с ними. Аммониевое соединение предпочтительно не заключено в капсулы.

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

Бисульфатная соль, например, бисульфат аммония, может быть предоставлена в воде, например, в виде раствора в воде. Бисульфатная соль, например, бисульфат аммония, предпочтительно не заключена в капсулы, материал которых, например, способен замедлять реакцию с аммониевым соединением и/или окислителем при контакте с ними.

Бисульфатная соль, например, бисульфат аммония, может быть применена в комбинации с кислотой (2), которая может быть серосодержащей кислотой. Кислота (2) может включать фрагмент



I,

например, фрагмент



II.

Предпочтительно кислота включает атом азота. Кислота может включать фрагмент NH_2 , такой как фрагмент, содержащийся в сульфаминовой кислоте.

Кислота (2) предпочтительно выбрана так, что она способна реагировать, например, с другими материалами, приводимыми в контакт с пластом (например, с аммониевым соединением и/или окислителем), с выделением газа, где образующийся газ предпочтительно включает атомы азота, предоставляемые кислотой (2).

Кислота (2) предпочтительно является сульфаминовой кислотой.

Если в комбинации с кислотой (2) (в частности, сульфаминовой кислотой) применяют бисульфатную соль, например, бисульфат аммония, то отношение (К), определяемое как отношение количества молей сульфаминовой кислоты к количеству молей бисульфата аммония, может составлять от 5:95 до 95:5, предпочтительно от 10:90 до 90:10, более предпочтительно от 20:80 до 80:20. В особенно предпочтительных примерах осуществления отношение (К) может составлять от 23:77 до 77:23.

Сульфаминовая кислота имеет относительно низкую растворимость. Сульфаминовая кислота может быть предоставлена в виде суспензии в водной композиции, применяемой в способе. Предпочтительно она может быть применена в комбинации с бисульфатом аммония, как было описано, в результате чего образуется раствор сульфаминовой кислоты.

Отношение (L), определяемое как отношение количества молей аммониевого соединения к суммарному количеству молей бисульфата аммония и кислоты (2), (где, в частности, кислота (2) представляет собой сульфаминовую кислоту), приводимых в контакт с пластом и/или реагирующих с аммониевым соединением и окислителем в пласте, может составлять более 0 и может составлять 10 или менее.

Отношение (L) может составлять от 0,1 до 5,0, предпочтительно от 0,25 до 2,0 и, в частности, от 0,4 до 1,1.

Отношение (M), определяемое как отношение количества молей аммониевого соединения к суммарному количеству молей бисульфата аммония и кислоты (2), (где, в частности, кислота (2) представляет собой сульфаминовую кислоту), которые предназначены для реакции, например, с другими материалами, приводимыми в контакт с пластом, с целью образования газа (например, азота), как было описано, может составлять более 0 и может составлять 10 или менее. Отношение (M) может составлять от 0,1 до 5,0, предпочтительно от 0,25 до 2,0 и, в частности, от 0,4 до 1,1.

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

Способ обработки подземного пласта может быть применен для обработки любого подземного пласта, которой может способствовать полезный эффект быстрого выделения газа или тепла реакции, например, для усиления притока (облегчения извлечения) углеводородов. Способ может включать обработку подземного пласта при бурильных работах, работах по интенсификации (стимуляции) притока, работах по гидравлической интенсификации притока, при борьбе с пескопроявлением, операциях заканчивания скважины, при борьбе с отложениями в скважине, при образовании водяного барьера, при работе по стабилизации неустойчивых глин, при разрыве пласта пеной, при гидроразрыве, совмещенном с установкой гравийного фильтра, при установке гравийных фильтров, при укреплении ствола скважины, при устранении провисания, при кислотной обработке, при щелочной обработке, при удалении отложений, при пароциклической обработке скважины, в способе ингибирования "взлома скважины", при устранении повреждения ствола скважины, при прочистке перфорации, при снижении гидростатического давления в скважине, при высвобождении прихваченных гибких НКТ (насосно-компрессорных труб, наматываемых на барабан) и/или трубопроводов, при повторном нагнетании давления в резервуаре, при ограничении добычи минерального сырья, для отведения потоков флюида в дальней зоне, для уменьшения осаждения пропанта, для снижения количества осыпающегося в скважину песка, для повышения сложности системы трещин или при осуществлении гидроразрыва.

Способ обработки пласта может представлять собой "пароциклическую обработку скважины".

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

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

"Взлом скважины" происходит, если скважины были пробурены слишком близко друг к другу, и трещины, образовавшиеся в недавно пробуренной скважине, достигают продуктивной зоны более старой скважины и проникают через эту зону, в некоторых случаях вызывая повреждения более старой скважины.

ны. Трещины главным образом распространяются через слабые места в пласте, и, таким образом, повышение давления в и вокруг более старой скважины может перенаправить и/или отклонить новые трещины от более старых скважин. Нагнетание давления в более старой скважине может быть произведено за счет контакта аммониевого соединения, окислителя, в частности нитрита, и сульфаминовой кислоты в стволе более старой скважины. Обработка может быть произведена в виде однократной обработки, или, для поддержания требуемого давления, закачка аммониевого соединения, окислителя, в частности нитрита, и сульфаминовой кислоты, может быть непрерывной.

Способ может включать обработку подземного пласта, например, для разрыва пласта или повышения сложности сети трещин и/или стимуляции притока углеводородов, например, нефти и/или газа. Под стимуляцией притока углеводородов подразумевают способ, улучшающий течение углеводородов из пласта в продуктивную скважину. Более предпочтительно способ включает обработку подземного пласта для разрыва пласта или повышения сложности сети трещин с целью улучшения притока углеводорода, например, нефти и/или газа. Например, способ может быть применен для расширения существующих трещин, создания новых трещин или создания микротрещин, распространяющихся за пределы гидравлического разрыва.

Предпочтительно способ применяют для: интенсификации притока, гидравлической интенсификации притока, пароциклической обработки скважины, в способе ингибирования "взлома скважины", для устранения повреждения ствола скважины, прочистки перфорации, снижения гидростатического давления в скважине, для высвобождения прихваченных гибких НКТ и/или трубопроводов, для повторного нагнетания давления, для ограничения добычи минерального сырья, для отведения потоков флюида в дальней зоне, для уменьшения осаждения пропанта, для снижения количества оседающего в скважину песка, для повышения сложности системы трещин или для осуществления гидроразрыва.

Способ обработки пласта может включать устранение повреждения ствола скважины.

Способ обработки пласта может представлять собой высвобождение прихваченных гибких НКТ и/или трубопроводов.

Способ обработки пласта может включать очистку оборудования, например, бурового оборудования, такого как гибкие НКТ, находящиеся под землей. Образующийся газ может быть направлен на очистку оборудования под давлением газа, с помощью которого из оборудования выдувают масляные (нефте-содержащие) и/или другие твердые/жидкие загрязняющие вещества.

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

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

Способ обработки пласта может включать уменьшение осаждения пропанта. Способ обработки пласта может включать операцию стимуляции притока.

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

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

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

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

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

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

Способ может включать введение в пласт бисульфатной соли, например, бисульфата аммония, например, в виде водного раствора. Бисульфатная соль, например, бисульфат аммония, может быть направлена в тот участок пласта, который нуждается в обработке, например, в проведении разрыва и/или

стимуляции. Способ может включать введение бисульфатной соли, например, бисульфата аммония, через нагнетательную скважину. Для подачи бисульфатной соли, например, бисульфата аммония, в требуемый участок могут быть применены гибкие НКТ (или подобное оборудование).

Способ может включать введение в пласт смеси (А), включающей бисульфатную соль, например, бисульфат аммония и кислоту (2) (в частности, сульфаминовую кислоту), как было описано. Смесь (А) может включать водную смесь, которая может включать растворенную бисульфатную соль, например, бисульфат аммония, и растворенную или суспендированную кислоту (2) (в частности, растворенную или суспендированную сульфаминовую кислоту). Смесь (А) может быть направлена в тот участок пласта, который нуждается в обработке, например, в проведении разрыва и/или стимуляции. Способ может включать введение смеси (А) через нагнетательную скважину. Для подачи смеси (А) в требуемый участок могут быть применены гибкие НКТ (или подобное оборудование).

При осуществлении способа аммониевое соединение и окислитель предпочтительно не приводят в контакт друг с другом в надземном участке. Их предпочтительно приводят в контакт под землей, предпочтительно во время транспортировки к тому участку пласта или после доставки в тот участок пласта, который необходимо обработать.

При осуществлении способа бисульфатную соль, например, бисульфат аммония, предпочтительно не приводят в контакт с аммониевым соединением и окислителем в надземном участке. Ее предпочтительно приводят в контакт с аммониевым соединением и/или окислителем под землей, предпочтительно во время транспортировки к тому участку пласта или после доставки в тот участок пласта, который необходимо обработать.

При осуществлении способа, например, при гидроразрыве пласта посредством образования в пласте газа, суммарное массовое процентное содержание композиции (F1) (например, водной композиции), включающей аммониевое соединение, композиции (F2) (например, водной композиции), включающей окислитель, и композиции (F3) (например, водной композиции), включающей бисульфат аммония, которые вводят в пласт, составляет по меньшей мере 80 мас.%, предпочтительно по меньшей мере 90 мас.%, более предпочтительно по меньшей мере 98 мас.%, от общей массы материалов, вводимых в пласт при проведении операций гидроразрыва пласта посредством образования в пласте газа, как было указано выше. Предпочтительно, если обработка с целью генерации газа включает применение только трех композиций, например, (F1), (F2) и (F3). Во избежание неясностей следует отметить, что в одном из примеров осуществления композиция (F3) может включать смесь (А) или может включать бисульфат аммония при отсутствии кислоты (2), как было описано.

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

Суммарное массовое процентное содержание аммониевого соединения и воды в композиции (F1) предпочтительно составляет по меньшей мере 80 мас.%, предпочтительно по меньшей мере 90 мас.%, более предпочтительно по меньшей мере 95 мас.%

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

Суммарное массовое процентное содержание бисульфатной соли, например, бисульфата аммония, и воды в композиции (F3) предпочтительно составляет по меньшей мере 50 мас.%, предпочтительно по меньшей мере 90 мас.%, более предпочтительно по меньшей мере 95 мас.%. В другом примере осуществления суммарное массовое процентное содержание бисульфатной соли, например, бисульфата аммония, кислоты (2) и воды в композиции (F3) предпочтительно составляет по меньшей мере 50 мас.%, предпочтительно по меньшей мере 90 мас.%, более предпочтительно по меньшей мере 95 мас.%

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

В другом примере осуществления способа, например, при гидроразрыве пласта посредством генерации в пласте газа, может быть предоставлена композиция (F5), которая представляет собой водную композицию и включает аммониевое соединение и одну или более кислот. При осуществлении способа,

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Выраженная в граммах (г) суммарная масса аммониевого соединения, окислителя, предпочтительно нитрита, и кислоты (кислот) (например, включающей или состоящей из бисульфата аммония), вводимых в пласт, в настоящей работе обозначена SUM-W. Выраженный в см³ суммарный объем газа (например, CO₂ и/или N₂), образующегося в реакции аммониевого соединения, окислителя, предпочтительно нитри-

та, и кислоты (кислот), в настоящей работе обозначен SUM-V. Предпочтительно, при осуществлении способа Эффективность Реакции определяют как отношение объема образующихся газов к массе реагентов (т.е. отношение величины SUM-V к величине SUM-W). Эффективность Реакции предпочтительно составляет по меньшей мере $100 \text{ см}^3/\text{г}$, например, по меньшей мере $160 \text{ см}^3/\text{г}$ или по меньшей мере $180 \text{ см}^3/\text{г}$ или по меньшей мере $190 \text{ см}^3/\text{г}$. Она может составлять менее $300 \text{ см}^3/\text{г}$.

Эффективность Реакции, как было описано, может быть подходящим образом вычислена, исходя из масс конкретных выбранных реагентов и газа, образующегося в реакции этих реагентов, проводимой в контролируемых условиях на поверхности, с пересчетом на количества реагентов, которые необходимо ввести в пласт, поскольку проведение измерений в пласте не представляется практически реализуемым. Если не указано иное, указываемые величины подходящим образом определяют при стандартной температуре и стандартном давлении (СТД).

Для уменьшения количеств одной или более композиций, которые могут просачиваться в пласт, и для усиления эффекта гидроразрыва желательнее, чтобы газ образовывался вскоре после контакта компонентов друг с другом. Образование газа может по существу завершаться в течение 10 мин после приведения всех компонентов в контакт друг с другом. Предпочтительно образование газа по существу завершается в течение 5 мин после приведения компонентов в контакт друг с другом.

Количества композиций, которые вводят в пласт при выполнении части способа, могут быть подходящим образом выбраны в зависимости от характеристик пласта, например, ограничивающего горного давления и давления, необходимого для достижения требуемого эффекта от способа обработки пласта. Таким образом, согласно изобретению, может быть применено любое количество композиций. Однако предпочтительно по меньшей мере может быть применен 1 баррель ($0,16 \text{ м}^3$), например, от 10 до 500 баррелей (от $1,6$ до $79,5 \text{ м}^3$) или от 100 до 350 баррелей (от $15,9$ до $55,6 \text{ м}^3$), предпочтительно от 150 до 250 баррелей (от $23,8$ до $39,7 \text{ м}^3$).

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

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

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

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

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

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

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

В некоторых примерах осуществления газообразующие реагенты, включаемые в состав газообразующей композиции, применяемой на этапе (i), могут находиться не в стехиометрическом соотношении. В этом случае при проведении этапа (ii) один из реагентов (в рассматриваемом случае реагент (P)) может закончиться, в результате чего генерация газа прекращается, и остается избыток остальных реагентов (в рассматриваемом случае реагентов (Q)). Затем этап (iii) может включать введение композиции, включающей избыток реагента (P). Этапы (i)-(iii) могут быть проведены многократно с попеременным введением композиций. Например, на этапе (i) способ может включать приведение пласта в контакт с 20 баррелями ($3,2 \text{ м}^3$) раствора аммониевого соединения и кислоты и 10 баррелями ($1,6 \text{ м}^3$) раствора нитрита

натрия. Этап (ii) проводят, расходуя 10 баррелей нитрита натрия. Этап (iii) может включать введение 10 баррелей или более нитрита натрия для создания второго импульса давления. Если способ выполняют многократно, то на этапе (iii) возможно применение большого избытка нитрита натрия.

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

- (a) аммониевое соединение;
- (b) окислитель, выбранный из перхлората или нитрита или их комбинаций; и
- (c) одну или более кислот, по меньшей мере одна из которых представляет собой бисульфатную соль, например, бисульфат аммония.

Смесь предпочтительно образуется под землей, например, внутри подземного пласта.

Аммониевое соединение, окислитель и бисульфатная соль, например, бисульфат аммония, могут представлять собой соединения, описанные в первом аспекте.

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

(P) композиция, включающей аммониевое соединение (например, композиции (F1) согласно первому аспекту), которая предпочтительно содержится внутри емкости (например, емкости (A));

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

композиции, включающей одну или более кислот (например, композиции (F3) согласно первому аспекту), где композиция предпочтительно содержится внутри емкости (например, емкости (C));

(Q) композиции, включающей аммониевое соединение и окислитель, предпочтительно нитрит, которая предпочтительно содержится внутри емкости; и, необязательно (но предпочтительно)

композиции, включающей одну или более кислот, где композиция предпочтительно содержится внутри емкости;

(R) композиции (F5), где композиция представляет собой водную композицию и включает аммониевое соединение и одну или более кислот, и композиция предпочтительно содержится внутри емкости; и

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

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

В другом примере осуществления емкость (D) может находиться в соединении с трубопроводом (который может включать гибкие НКТ), установленным с возможностью подачи в пласт композиции (F4), и при той же обработке емкость (C) может находиться в соединении с трубопроводом (который может включать гибкие НКТ), установленным с возможностью подачи в пласт композиции (F3).

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

- (a) аммониевого соединения;
- (b) окислителя, выбранного из перхлората или нитрита или их комбинаций; и
- (c) одной или более кислот, по меньшей мере одна из которых представляет собой бисульфатную соль, например, бисульфат аммония.

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

Применение может представлять собой применение, описанное в первом аспекте.

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

Ниже описаны конкретные неограничивающие примеры осуществления настоящего изобретения, со ссылками на фиг. 1, на которой представлена диаграмма, где показан объем газа, образовавшегося в примерах 2 и 3.

Описание примеров осуществления изобретения

Подземный пласт может быть обработан реагентами, которые подходят для проведения реакции образования газа и/или подачи тепла в пласт. Это может стимулировать пласт посредством улучшения сети трещин в пласте, например, за счет образования новых трещин, увеличения существующих трещин, раскрытия природных трещин или образования микротрещин. В нижеследующих примерах описаны реа-

генты, которые могут быть применены для обработки.

Пример 1. Общая процедура проведения реакций

В круглодонную колбу помещали аммониевое соединение и соединение, содержащее нитрит или перхлорат, которые растворяли в минимальном количестве воды. Устанавливали подходящее устройство для измерения количества высвобождаемого газа, и раствор нагревали при перемешивании до 75°C. После того, как температура раствора достигла 75°C, 20 ммоль кислоты также нагревали до 75°C и вводили в реакционный сосуд. Выделившееся количество газа регистрировали.

В примерах 2 и 3 реакции проводили с разными кислотами.

Пример 2 (Сравнительный). Применение соляной кислоты

В круглодонную колбу помещали бикарбонат аммония (10 ммоль) и нитрит натрия (25 ммоль), которые растворяли в минимальном количестве воды (10,5 мл). Устанавливали подходящее устройство для измерения количества высвобождаемого газа, и раствор нагревали при перемешивании до 75°C. После того, как температура раствора достигла 75°C, в реакционный сосуд вводили 1,67 мл 12 М водного раствора соляной кислоты (20 ммоль), нагретой до 75°C. Выделившееся количество газа регистрировали.

Пример 3. Применение бисульфата аммония

Пример 2 повторяли, используя 2,4 мл в качестве кислоты водный раствор бисульфата аммония (20 ммоль) концентрацией 8,33 М.

Выделившиеся объемы газа представлены на фиг. 1, и представленные результаты показывают, что объем газа, полученный при действии бисульфата аммония, применяемого в качестве единственной кислоты, значительно превышает (610 см³) объем газа, выделившийся при воздействии соляной кислоты (пример 2) (560 см³).

В примерах 5-16 сравнивали объемы газа, выделяющегося при использовании в качестве кислоты комбинаций бисульфата аммония и сульфаминовой кислоты, и при использовании в качестве кислоты соляной кислоты.

Пример 4 (Сравнительный)

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

Пример 5

В круглодонную колбу помещали 2,9 мл водного раствора сульфамата аммония (5 ммоль) и нитрита натрия (20 ммоль). Устанавливали подходящее устройство для измерения количества высвобождаемого газа, и раствор нагревали до 75°C. После того, как температура раствора достигала 75°C, в реакционный сосуд вводили 4,0 мл водного раствора, содержащего сульфаминовую кислоту (7,5 ммоль) и бисульфат аммония (2,5 ммоль), нагретого до той же температуры. Выделившееся количество газа регистрировали.

Пример 6

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

Пример 7

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

Пример 8

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

Пример 9

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

Пример 10

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

Пример 11

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

Пример 12

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

Пример 13

В круглодонную колбу помещали 2,2 мл водного раствора, содержащего сульфамат аммония (6 ммоль), сульфаминовую кислоту (2,24 ммоль) и бисульфат аммония (4,76 ммоль). Устанавливали подходящее устройство для измерения количества высвобождаемого газа, и раствор нагревали до 75°C. После того, как температура раствора достигала 75°C, в реакционный сосуд вводили 2,2 мл водного раствора, содержащего нитрит натрия (20 ммоль), нагретого до той же температуры. Выделившееся количество газа регистрировали.

Пример 14

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

Пример 15

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

Результаты, полученные в примерах 4-15, представлены в таблице ниже, и представленные результаты показывают, что комбинация сульфаминовой кислоты и бисульфата аммония является более эффективным генератором газа по сравнению с соляной кислотой.

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

Пример 16. Сравнение применения кислотной комбинации сульфаминовая кислота/бисульфат аммония с применением одной лишь соляной кислоты и одной лишь сульфаминовой кислоты

Бисульфат аммония повышает растворимость сульфаминовой кислоты в воде, и было обнаружено, что он может быть применен для увеличения количества газа, выделяемого определенным объемом композиции.

Сравнительный пример 17 выполняли так же, как и пример 4, за исключением того, что вместо 10 ммоль HCl добавляли 10 ммоль сульфаминовой кислоты.

№. примера	Кислота	Общий объем раствора (см ³)	Газ, выделяемый 1 см ³ раствора (см ³)
4 (сравнительный)	Соляная	5,5	84
17 (сравнительный)	Сульфаминовая	7,5	100
5	Сульфаминовая/бисульфат аммония (75:25)	6,8	109
6	Сульфаминовая/бисульфат аммония (50:50)	6,1	115
7	Сульфаминовая/бисульфат аммония (25:75)	5,1	129
8	Сульфаминовая/бисульфат аммония (10:90)	4,4	143
9	Сульфаминовая/бисульфат аммония (25:75)	5,0	132
10	Сульфаминовая/бисульфат аммония (15:85)	4,4	145
11	Сульфаминовая/бисульфат аммония (20:80)	4,4	150
12	Сульфаминовая/бисульфат аммония (35:65)	4,4	150
13	Сульфаминовая/бисульфат аммония (32:68)	4,4	151
14	Сульфаминовая/бисульфат аммония (37:63)	4,4	152
15	Сульфаминовая/бисульфат аммония (40:60)	4,4	148

Таким образом, приведенные выше данные показывают, что для улучшения генерации газа бисульфат аммония может успешно применяться в реакции в качестве единственной кислоты, или он может успешно применяться в реакции в комбинации с сульфаминовой кислотой.

Реагенты, описанные в настоящей работе, могут быть применены для обработки пласта, как было описано. Реагенты могут быть доставлены в емкостях к устью скважины для последующего введения в пласт, например, с помощью гибких НКТ, как описано в настоящей работе. Составы примеров композиций, включающие концентрации и количества, выраженные в фунтах (lb), представлены в таблице ниже. Фунты (lb) могут быть переведены в килограммы умножением на 0,45.

№. примера	Кислота	Концентрация кислоты (М)	Масса раствора кислоты (фунт)	Количество раствора NH ₄ HCO ₃ (фунт)*	Количество раствора NaNO ₂ (фунт)**
18	Бисульфат аммония	8,33	10828	3720	9739
19	Сульфаминовая + бисульфат аммония (75:25)	1,88	4994	2704	7079
		0,63	1984		
20	Сульфаминовая + бисульфат аммония (50:50)	1,67	3687	2996	7844
		1,67	4371		
21	Сульфаминовая + бисульфат аммония (25:75)	1,28	2072	3379	8848
		3,85	7388		
22	Сульфаминовая бисульфат аммония (10:90)	0,71	885	3622	9484
		6,43	9496		

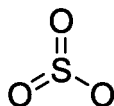
*Бикарбонат аммония был приготовлен в виде 0,8 М водного раствора

**Нитрит натрия был приготовлен в виде 2,40 М водного раствора

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

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ обработки подземного пласта для
 - (А) стимуляции пласта посредством генерации газа внутри пласта для образования или усиления распространения разрыва в пласте;
 - (В) осуществления пароциклической обработки скважины, которая включает первый этап (i) размещения газообразующих химических веществ в стволе скважины и протекания реакции этих веществ до достижения требуемого давления и второй этап "остановки скважины" (ii), на котором останавливают фонтанирование скважины; или
 - (С) уменьшения осаждения пропанта;
 где способ включает приведение пласта в контакт со следующими веществами:
 - (a) аммониевым соединением;
 - (b) окислителем, выбранным из перхлората или нитрита или их комбинаций;
 - (c) одной или более кислотами, по меньшей мере, одна из которых представляет собой бисульфатную соль;
 где указанные вещества приводят в контакт так, что в результате их взаимодействия образуется газ, причем образующийся газ включает атомы азота, предоставляемые бисульфатной солью; и
 - причем бисульфатная соль выделяет газ, дополняющий газ, получаемый по реакции аммониевого соединения и окислителя, причем получаемого газа достаточно для:
 - стимуляции пласта посредством генерации газа внутри пласта для образования или усиления распространения разрыва в пласте;
 - осуществления пароциклической обработки скважины; или уменьшения осаждения пропанта.
2. Способ по п.1, где способ представляет собой способ обработки пласта с целью стимуляции пласта, например, для усиления притока из пласта углеводородов, например нефти или газа.
3. Способ по п.1 или 2, где способ включает обработку пласта для образования или увеличения разрыва в пласте.
4. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором окислитель включает нитрит.
5. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором окислитель представляет собой нитрит натрия.
6. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором аммониевое соединение и окислитель приводят в контакт, приводящий к их реакции, которая приводит к образованию в пласте азота и диоксида углерода.
7. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором отношение (А), определяемое как отношение количества молей аммониевого соединения к количеству молей нитрита, контактирующих с пластом и/или реагирующих в пласте, составляет от 0,05 до 2,0, предпочтительно от 0,2 до 0,6.
8. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором бисульфатная соль представляет собой бисульфат аммония.
9. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором бисульфатная соль вступает в реакцию с выделением газа, причем образующийся газ включает атомы азота, поставляемые бисульфатной солью.
10. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором аммониевое соединение выбрано из фторида аммония, хлорида аммония, бромиды аммония, иодида аммония, нитрата аммония, сульфата аммония, гидросульфата аммония, карбоната аммония, карбамата аммония, бикарбоната аммония, гидроксида аммония, ацетата аммония, боратов аммония, хромата аммония, дихромата аммония, цианидов аммония, глутамата аммония, молибдата аммония, оксалата аммония, гидрооксалата аммония, одноосновного фосфата аммония, двухосновного фосфата аммония, тиосульфата аммония, формиата аммония, сульфамата аммония, сульфита аммония, персульфата аммония, сульфида аммония, двухосновного тартрата аммония, тиоцианата аммония, дигидрофосфата аммония и глицината аммония.
11. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором кроме фрагмента NH_4^+ аммониевое соединение включает второй фрагмент, который способен генерировать газ (например, диоксид углерода или азот) в реакции с окислителем и/или бисульфатной солью.
12. Способ по п.11, в котором второй фрагмент включает фрагмент сульфамата, карбоната или бикарбоната.
13. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором бисульфатная соль применена в комбинации с кислотой (2), которая представляет собой серосодержащую кислоту, необязательно, включающую фрагмент



I.

14. Способ по п.13, в котором кислота (2) представляет собой сульфаминовую кислоту.
15. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором отношение (B), определяемое как отношение количества молей аммониевого соединения к общему количеству молей кислоты, приводимых в контакт с пластом и/или реагирующих в пласте с аммониевым соединением и окислителем, предпочтительно нитритом, превышает 0 и составляет 10 или менее; предпочтительно это отношение составляет от 0,4 до 1,1.
16. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором отношение (C), определяемое как отношение количества молей аммониевого соединения к суммарному количеству молей одной или более кислот, предназначенных для реакции с другими материалами, приводимыми в контакт с пластом с целью образования газа, превышает 0 и составляет 10 или менее; предпочтительно это отношение составляет от 0,4 до 1,1.
17. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором отношение (H), определяемое как отношение количества молей окислителя к общему количеству молей кислоты, приводимых в контакт с пластом, составляет от 0,1 до 10 и предпочтительно составляет от 0,9 до 3,5.
18. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором аммониевое соединение предоставлено в воде, и способ включает выбор водного раствора, суспензии или эмульсии аммониевого соединения.
19. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором окислитель, например нитрит, предоставлен в воде, и способ включает выбор водного раствора, суспензии или эмульсии окислителя, например нитрита.
20. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что в способе суммарное массовое процентное содержание композиции (F1), включающей аммониевое соединение, композиции (F2), включающей окислитель, предпочтительно нитрит, и композиции (F3), включающей бисульфат аммония, вводимых в пласт, составляет, по меньшей мере, 80 мас.%, предпочтительно, по меньшей мере, 98 мас.%, от общей массы материалов, вводимых в пласт при проведении операций гидроразрыва пласта посредством генерации в пласте газа.
21. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором:
выраженная в граммах (г) общая суммарная масса аммониевого соединения, окислителя, предпочтительно нитрита, и кислоты (кислот), вводимых в пласт, обозначена SUM-W;
выраженный в см³ суммарный общий объем газа, образующегося в реакции аммониевого соединения, окислителя, предпочтительно нитрита, и кислоты (кислот), обозначен SUM-V;
в способе Эффективность Реакции определяют как отношение SUM-V к SUM-W; и
Эффективность Реакции составляет по меньшей мере 100 см³/г, предпочтительно по меньшей мере 160 см³/г.
22. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором композиции, включающие аммониевое соединение, окислитель и/или одну или более кислот, включают один или более соразработителей, выбранных из метанола или формамида.
23. Способ по любому из предшествующих пунктов, который включает создание в пласте импульсов давления, например, посредством регулирования контакта и/или количеств бикарбоната аммония, окислителя и/или кислоты (AA) в пласте.
24. Композиция для осуществления способа по п.1, включающая:
(а) аммониевое соединение, где аммониевое соединение выбрано из фторида аммония, хлорида аммония, бромид аммония, иодида аммония, нитрата аммония, сульфата аммония, гидросульфата аммония, карбоната аммония, карбамата аммония, бикарбоната аммония, гидроксида аммония, ацетата аммония, боратов аммония, хромата аммония, дихромата аммония, цианидов аммония, глутамата аммония, молибдата аммония, оксалата аммония, гидрооксалата аммония, одноосновного фосфата аммония, двухосновного фосфата аммония, тиосульфата аммония, формиата аммония, сульфамата аммония, сульфита аммония, персульфата аммония, сульфида аммония, двухосновного тартрата аммония, тиоцианата аммония, дигидрофосфата аммония и глицината аммония;
(b) окислитель, выбранный из перхлората или нитрита или их комбинаций; и
(c) одну или более кислот, по меньшей мере, одна из которых представляет собой бисульфатную соль, например бисульфат аммония.
25. Композиция по п.24, где композиция включает аммониевое соединение, окислитель и бисульфатную соль по любому из пп.1-23.
26. Способ обработки подземного пласта с генерацией газа для осуществления разрыва пласта, в котором осуществляют совместное размещение:
(P) композиции, включающей аммониевое соединение, которая содержится внутри емкости;

композиции, включающей окислитель, которая содержится внутри емкости; и
 композиции, включающей одну или более кислот, где композиция содержится внутри емкости, причем, по меньшей мере, одна из этих кислот представляет собой бисульфатную соль;

при этом бисульфатная соль обработана таким образом, чтобы она выделяла газ, дополняющий газ, получаемый по реакции аммониевого соединения и окислителя; или

(Q) композиции, включающей аммониевое соединение и окислитель, предпочтительно нитрит, которая содержится внутри емкости; и

композиции, включающей одну или более кислот, где композиция содержится внутри емкости, причем, по меньшей мере, одна из этих кислот представляет собой бисульфатную соль; или

(R) композиции (F5), которая представляет собой водную композицию и включает аммониевое соединение и одну или более кислот, где композиция содержится внутри емкости, причем, по меньшей мере, одна из этих кислот представляет собой бисульфатную соль; и

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

27. Способ по п.26, в котором аммониевое соединение, окислитель и бисульфатная соль представляют собой аммониевое соединение, окислитель и бисульфатную соль, как они определены по любому из пп.1-25.

28. Применение композиции по п.24 для генерации газа в подземном пласте, где композиция включает:

(a) аммониевое соединение;

(b) окислитель, предпочтительно нитрит; и

(c) одну или более кислот, по меньшей мере, одна из которых представляет собой бисульфатную соль, например бисульфат аммония,

причем бисульфатная соль выделяет газ, дополняющий газ, получаемый по реакции аммониевого соединения и окислителя.

29. Применение по п.28 для стимуляции подземного пласта и/или для образования или увеличения разрыва в пласте.

30. Применение по п.28 или 29, в котором аммониевое соединение, окислитель и бисульфатная соль представляют собой аммониевое соединение, окислитель и бисульфатную соль, как они определены по любому из пп.1-23.

