

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **047093**

(13) **B9**

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

(15) Информация об исправлении  
**Версия исправления: 1 (W1 B1)  
исправления в формуле**

(48) Дата публикации исправления  
**2024.07.15, Бюллетень №7'2024**

(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2024.05.30**

(21) Номер заявки  
**202192221**

(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) **1901921.5**

(32) **2019.02.12**

(33) **GB**

(43) **2021.12.29**

(86) **PCT/GB2020/050309**

(87) **WO 2020/165572 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) RU-C1-2197606  
WO-A2-2013181229  
US-A1-2017081584  
CN-A-1554725  
US-A1-2016265326  
RU-C1-2373385  
US-A1-2009110609  
US-A-4572296

---

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

**B9**

**047093**

**047093  
B9**

### Область техники

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

### Предшествующий уровень техники

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

### Сведения, подтверждающие возможность осуществления изобретения

В основе предпочтительных примеров осуществления настоящего изобретения лежит обработка, например, гидроразрыв, подземных пластов с помощью смеси химических веществ, которые способны быстро выделять большие количества газа под землей, в частности, газа, получаемого в результате экзотермической реакции. Комбинация теплоты и газа может быть применена для обработки пласта, например, для образования трещин (разрывов). Воздействие комбинации теплоты и газа может создавать новые трещины, расширять существующие трещины, раскрывать природные трещины или создавать микротрещины внутри трещин. 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) бикарбонатом аммония;
- (b) окислителем, выбранным из перхлората или нитрита или их комбинаций; и
- (c) кислотой (AA).

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

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

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

Нитрит может быть выбран из нитритов щелочных металлов, нитритов щелочноземельных металлов, нитрита аммония или органических нитритов. Нитрит 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.

Бикарбонат аммония и окислитель, в частности, нитрит, предпочтительно контактируют таким образом, чтобы между ними протекала реакция, и в пласте образовывались азот и диоксид углерода.

Отношение (A) определяют как отношение количества моль бикарбоната аммония к количеству моль 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 0,1 до 2,0, например, от 0,2 до 0,8 и предпочтительно отношение (A) составляет от 0,3 до 0,6.

Способ предпочтительно включает приведение пласта в контакт с бикарбонатом аммония, окислителем, в частности нитритом, и кислотой (AA). Кислота (AA) может быть одноосновной кислотой, солью

одноосновной кислоты, многоосновной кислотой, неполной солью многоосновной кислоты или солью многоосновной кислоты.

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

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

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

В одном из предпочтительных примеров осуществления кислотой (AA) является HCl.

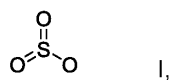
Кислота (AA) предпочтительно способна реагировать, например, с другими материалами, контактирующими с пластом (например, с бикарбонатом и/или нитритом аммония), с образованием газа, где образующийся газ предпочтительно включает атомы углерода или, в особенности, азота, поставляемые кислотой (AA). Таким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

В настоящей работе термин "газ" включает продукты, находящиеся в газообразном состоянии при стандартной температуре и стандартном давлении (сокращенно "СТД") (что составляет 0°C и 1 атм. (1,013·10<sup>5</sup> Па)).

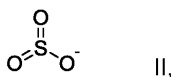
Предпочтительно газ, получаемый, как указано выше, в реакции кислоты (AA), может представлять собой газ, содержащий атом азота (например, N<sub>2</sub>), или газ, содержащий атом углерода (например, CO<sub>2</sub>).

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

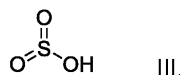
Предпочтительно кислота (AA) включает атом азота. Предпочтительно кислота (AA) включает фрагмент



например, фрагмент



или фрагмент



Кислота (AA) может включать фрагмент NH<sub>2</sub>, такой как фрагмент, содержащийся в сульфаминовой кислоте или в бисульфате аммония (например, где фрагмент NH<sub>2</sub> представляет собой часть иона NH<sub>4</sub><sup>+</sup>).

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

Эффективность описанной обработки может зависеть от отношения общего количества моль используемой кислоты к количеству моль других реагентов. Отношение (B), определяемое как отношение количества моль бикарбоната аммония к общему количеству моль кислоты, приведенной в контакт с пластом и/или реагирующей с бикарбонатом и окислителем, предпочтительно нитритом, в пласте, может превышать 0 и может составлять 10 или менее. Отношение (B) может составлять от 0 до 10, например, от 0,01 до 4, подходящим образом от 0,05 до 2, предпочтительно от 0,1 до 1,1 и, в частности, может составлять от 0,3 до 0,6.

Общее количество моль кислоты может включать суммарное количество моль кислоты (AA) и любой другой кислоты, приведенной в контакт с пластом и/или реагирующей с бикарбонатом и нитритом в пласте.

В одном из предпочтительных примеров осуществления кислота, применяемая для обработки, сама может передавать газу, образующемуся в способе, атомы (не являющиеся атомами водорода). Отношение (C), определяемое как отношение количества моль бикарбоната аммония к суммарному количеству моль одной или более кислот, предназначенных для реакции, например, с другими материалами, приведенными в контакт с пластом, где в реакции происходит передача атомов (не являющихся атомами водорода) газу (например, азоту), образующемуся в способе, может превышать 0 и может составлять 10 или

менее. Отношение (С) может составлять от 0 до 10, например, от 0,01 до 4, подходящим образом от 0,05 до 2, предпочтительно от 0,1 до 1,1 и, в частности, может составлять от 0,3 до 0,6.

Для отдачи атомов (не являющихся атомами водорода) образуемому газу кислота может включать атом азота. Отношение (D), определяемое как отношение количества молей бикарбоната аммония к суммарному количеству молей одной или более кислот (приводимых в контакт с пластом и/или реагирующих с бикарбонатом и нитритом в пласте), которые включают атом азота, например, как указано, фрагмент  $\text{NH}_2$ , может превышать 0 и может составлять 10 или менее. Отношение (D) может составлять от 0 до 10, например, от 0,01 до 4, подходящим образом от 0,05 до 2, предпочтительно от 0,1 до 1,1 и, в частности, может составлять от 0,3 до 0,6.

Предпочтительными кислотами, которые, как описано, передают атомы газу, могут быть сульфаминовая кислота и бисульфат аммония. Отношение (E), определяемое как отношение количества молей бикарбоната аммония к суммарному количеству молей сульфаминовой кислоты и бисульфата аммония (приводимых в контакт с пластом и/или реагирующих с бикарбонатом и нитритом в пласте), может превышать 0 и может составлять 10 или менее. Отношение (E) может составлять от 0 до 10, например, от 0,01 до 4, подходящим образом от 0,05 до 2, предпочтительно от 0,1 до 1,1 и, в частности, может составлять от 0,3 до 0,6.

В одном из примеров осуществления отношение (F), определяемое как отношение количества молей бикарбоната аммония к количеству молей сульфаминовой кислоты (приводимых в контакт с пластом и/или реагирующих с бикарбонатом и нитритом в пласте), может превышать 0 и может составлять 10 или менее. Отношение (F) может составлять от 0 до 10, например, от 0,01 до 4, подходящим образом от 0,05 до 2, предпочтительно от 0,1 до 1,1 и, в частности, может составлять от 0,3 до 0,6.

В другом примере осуществления отношение (G), определяемое как отношение количества молей бикарбоната аммония к количеству молей бисульфата аммония (приводимых в контакт с пластом и/или реагирующих с бикарбонатом и нитритом в пласте), может превышать 0 и может составлять 10 или менее. Отношение (G) может составлять от 0 до 10, например, от 0,01 до 4, подходящим образом от 0,05 до 2, предпочтительно от 0,1 до 1,1 и, в частности, может составлять от 0,3 до 0,6.

Эффективность обработки может зависеть от соотношения молей кислоты и нитрита. Отношение (H), определяемое как отношение количества молей нитрита к общему количеству молей кислоты (приводимых в контакт с пластом и/или реагирующих с бикарбонатом и нитритом в пласте), может превышать 0, например, находится в диапазоне от 0,1 до 10, предпочтительно от 0,5 до 5,0, более предпочтительно от 1,0 до 2,0 и, в частности, от 1,3 до 1,7.

Общее количество молей кислоты может включать суммарное количество молей кислоты (AA) и любой другой кислоты, приводимой в контакт с пластом и/или реагирующей с бикарбонатом и нитритом в пласте.

Как указано при рассмотрении отношения (I), кислота может передавать атомы (не являющиеся атомами водорода) газу, образуемому в способе. Отношение (I), определяемое как отношение количества молей нитрита к суммарному количеству молей одной или более кислот, предназначенных для реакции, например, с другими материалами, приведенными в контакт с пластом, где в реакции происходит передача атомов (не являющихся атомами водорода) газу (например, азоту), образуемому в способе, может превышать 0, например, составлять от 0,1 до 10, предпочтительно от 0,5 до 5,0, более предпочтительно от 1,0 до 2,0 и, в частности, от 1,3 до 1,7.

Как указано при рассмотрении отношения (J), полезными могут быть кислоты, которые включают атом азота. Отношение (J), определяемое как отношение количества молей нитрита к суммарному количеству молей одной или более кислот (которые предназначены для реакции, например, с другими материалами, приведенными в контакт с пластом, с целью образования газа (например, азота)), которые включают атом азота, например, как указано, фрагмент  $\text{NH}_2$ , может превышать 0, например, составлять от 0,1 до 10, предпочтительно от 0,5 до 5,0, более предпочтительно от 1,0 до 2,0 и, в частности, от 1,3 до 1,7.

Как рассмотрено, предпочтительными кислотами могут быть сульфаминовая кислота и бисульфат аммония. Отношение (K), определяемое как отношение количества молей нитрита к суммарному количеству молей сульфаминовой кислоты и бисульфата аммония (которые предназначены для реакции, например, с другими материалами, приведенными в контакт с пластом, с целью образования газа (например, азота)), может превышать 0, например, составлять от 0,1 до 10, предпочтительно от 0,5 до 5,0, более предпочтительно от 1,0 до 2,0 и, в частности, от 1,3 до 1,7.

В одном из примеров осуществления отношение (L), определяемое как отношение количества молей нитрита к количеству молей сульфаминовой кислоты (приводимых в контакт с пластом и/или реагирующих с карбонатом и нитритом в пласте), может превышать 0, например, составлять от 0,1 до 10, предпочтительно составлять от 0,5 до 5,0, более предпочтительно от 1,0 до 2,0 и, в частности, от 1,3 до 1,7.

В другом примере осуществления отношение (M), определяемое как отношение количества молей нитрита к количеству молей бисульфата аммония (которые предназначены для реакции, например, с другими материалами, приведенными в контакт с пластом, с целью образования газа (например, азота)), может превышать 0, например, составлять от 0,1 до 10, предпочтительно от 0,5 до 5,0, более предпочтительно от 1,0 до 2,0 и, в частности, от 1,3 до 1,7.

Таким образом, предпочтительно, кислота не просто катализирует другую реакцию, а непосредственно участвует в образовании газа, предоставляя образуемому газу атомы, отличные от атомов водорода (например, предоставляя атомы азота).

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

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

Если способ, как описано, включает применение кислоты (AA), то кислота (AA) может быть предоставлена в воде, например, в виде раствора или суспензии в воде. Кислота (AA) может быть заключена в капсулы или может быть не заключена в капсулы, материал которых, например, способен замедлять реакцию с бикарбонатом и/или нитритом при контакте с ними. Кислота (AA) предпочтительно не заключена в капсулы.

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

Способ может включать обработку подземного пласта, например, для разрыва пласта или повыше-

ния 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 осыпающегося 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.

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

Подземный пласт может включать нефтегазоматеринскую породу, содержащую углеводороды (например, нефть или природный газ), и может включать сланец, песчаник, 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 бикарбоната аммония, например, в водном растворе, в пласт. Бикарбонат аммония может быть направлен в тот участок пласта, который нуждается в обработке, например, в проведении разрыва и/или стимуляции. Способ может включать введение бикарбоната аммония через нагнетательную скважину. Для подачи бикарбоната аммония к требуемому участку могут быть применены гибкие НКТ (или подобное оборудование).

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

применены гибкие НКТ (или подобное оборудование).

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

В некоторых примерах осуществления способа бикарбонат аммония и окислитель, предпочтительно нитрит, предпочтительно не приводят в контакт друг с другом в надземном участке. Их предпочтительно приводят в контакт под землей в процессе транспортировки или предпочтительно вблизи или внутри участка пласта, который необходимо обработать.

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

При осуществлении способа кислоту (АА) предпочтительно не приводят в контакт с бикарбонатом аммония и окислителем, предпочтительно нитритом, в надземном участке. Ее предпочтительно приводят в контакт с бикарбонатом аммония и/или нитритом под землей, предпочтительно внутри и/или вблизи того участка 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 бикарбонат аммония, композиции (F2) (например, водной композиции), включающей окислитель, предпочтительно нитрит, композиции (F3) (например, водной композиции), включающей кислоту (АА), вводимых 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. 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 композициями (F1), (F2) и/или (F3)), но которая не включает активного ингредиента, участвующего, как описано в настоящей работе, в генерации в пласте газа.

В другом примере осуществления способа, например, при гидроразрыве пласта посредством образования в пласте газа, суммарное массовое процентное содержание композиции (F3) (например, водной композиции), включающей кислоту (АА), и композиции (F4) (например, водной композиции), включающей бикарбонат аммония, 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 рассмотрено 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 бикарбоната аммония и воды в композиции (F1), вводимой в пласт, предпочтительно составляет по меньшей мере 80 мас.%, предпочтительнее по меньшей мере 90 мас.% более предпочтительно по меньшей мере 95 мас.%.

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

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

Суммарное массовое процентное содержание бикарбоната аммония, 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.%.

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

личители вязкости, стабилизаторы глин и подобные компоненты.

В любую из композиций (F1), (F2), (F3) и (F4) 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 м<sup>3</sup>) инертной текучей среды. Примеры инертных текучих сред, подходящих для осуществления этой методики, включают, без ограничений, 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, рассмотренных в настоящей работе, количество моль газа, образующегося на один моль реагентов, может быть увеличено по сравнению с предшествующим уровнем техники.

Выраженная в граммах (г) суммарная масса бикарбоната аммония, окислителя, предпочтительно нитрита, и кислоты (кислот) (включающей или состоящей из кислоты (AA)), вводимых в пласт, в настоящей работе обозначена SUM-W. Выраженный в см<sup>3</sup> суммарный объем газа (например, CO<sub>2</sub> и/или N<sub>2</sub>), образующегося в реакции бикарбоната аммония, окислителя, предпочтительно нитрита, 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 см<sup>3</sup>/г, например, 150 см<sup>3</sup>/г, 200 см<sup>3</sup>/г, предпочтительнее по меньшей мере 240 см<sup>3</sup>/г, более предпочтительно по меньшей мере 260 см<sup>3</sup>/г и, в частности, по меньшей мере 270 см<sup>3</sup>/г. Она может составлять менее 300 см<sup>3</sup>/г.

Эффективность Реакции, как было описано, может быть подходящим образом вычислена, исходя из масс конкретных выбранных реагентов и объема 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 количества одной или более композиций, которые могут просачиваться в пласт, и для усиления эффекта гидроразрыва желателен, чтобы газ образовывался вскоре после приведения компонентов в контакт друг с другом. Образование газа может по существу завершаться в течение 10



минут после приведения всех компонентов в контакт друг с другом. Предпочтительно образование газа по существу завершается в течение 5 минут после приведения компонентов в контакт друг с другом.

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

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 м<sup>3</sup>) раствора аммониевого соединения и кислоты и 10 баррелями (1,6 м<sup>3</sup>) 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) бикарбонат аммония;
- (b) окислитель, выбранный из перхлората или нитрита или их комбинаций; и
- (c) кислоту (AA).

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

Смесь может включать одну или более кислот, например, включать кислоту (AA).

Бикарбонат, окислитель, предпочтительно нитрит, кислота, включающая кислоту (AA), могут представлять собой вещества, рассмотренные в первом аспекте.

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

(А) композиции, включающей бикарбонат аммония (например, композиции (F1) согласно первому аспекту), где композиция предпочтительно содержится внутри емкости (например, емкости (А));

композиции, включающей окислитель, предпочтительно нитрит (например, композиции (F2) согласно первому аспекту), которая предпочтительно содержится внутри емкости (например, емкости (В)); и необязательно (но предпочтительно) композиции, включающей кислоту (АА) (например, композиции (F3) согласно первому аспекту), где композиция предпочтительно содержится внутри емкости (например, емкости (С));

(В) композиции, включающей бикарбонат аммония и окислитель, предпочтительно нитрит (например, композиции (F4) согласно первому аспекту), которая предпочтительно содержится внутри емкости (например, емкости (D)); и необязательно, но предпочтительно композиции, включающей кислоту (АА) (например, композиции (F3) согласно первому аспекту), где композиция предпочтительно содержится внутри емкости (например, емкости (С)).

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

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

- (a) бикарбоната аммония;
- (b) окислителя, предпочтительно нитрита; и
- (c) кислоты (АА).

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

Применение может представлять собой применение, рассмотренное в первом аспекте.

Любой признак любого аспекта изобретения или любого примера 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.

### **Краткое описание графических материалов**

Ниже конкретные неограничивающие примеры осуществления настоящего изобретения описаны со ссылками на сопроводительные графические материалы, в которых

- на фиг. 1 представлена диаграмма, на которой показан объем газа, образовавшегося в примерах 4-10;
- на фиг. 2 представлена диаграмма, на которой показан объем газа, образовавшегося в примерах 11-15;
- на фиг. 3 представлена диаграмма, на которой показан объем газа, образовавшегося в примерах 16-21;
- на фиг. 4 представлена диаграмма, на которой показан объем газа, образовавшегося в примерах 22-26;
- на фиг. 5 представлена диаграмма, на которой показан объем газа, образовавшегося в примерах 27-30;
- на фиг. 6 представлена диаграмма, на которой показан объем газа, образовавшегося в примере 31; и
- на фиг. 7 представлена диаграмма, на которой показан объем газа, образовавшегося в примере 32.

### **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 реагенты, которые могут быть применены для обработки.

Пример 1.

Общая процедура проведения реакций.

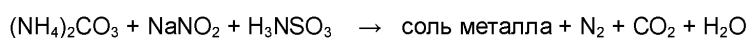
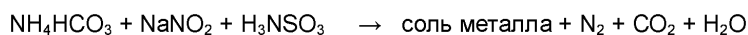
10 ммоль бикарбоната аммония и соединения, содержащего нитрит или перхлорат, помещали в круглодонную колбу и растворяли в минимальном количестве воды. Устанавливали подходящее устройство для измерения количества высвобождаемого газа, и раствор нагревали при перемешивании до 75°C. После того, как температура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

Примеры 2 и 3.

Сравнение бикарбоната аммония и других аммониевых соединений.

Для сравнения применения бикарбоната аммония с применением карбоната аммония, в примере 2 бикарбонат аммония вводили в реакцию с нитритом натрия и сульфаминовой кислотой и определяли

объем газа. Таким образом, для определения Эффективности Реакции вычисляли объем газа (см<sup>3</sup>) на 1 г реагента. Для сравнения в примерах 3а и 3б проводили такую же реакцию и определение, заменяя бикарбонат аммония карбонатом аммония или хлоридом аммония. Ниже представлены уравнения реакций без коэффициентов:



Результаты представлены в таблице ниже.

№. примера	Тип аммониевого соединения	Ммоль аммониевого соединения	Ммоль нитрита натрия	Ммоль кислоты	Объем газа/см <sup>3</sup>	Масса реагентов (г)	Эффективность Реакции (см <sup>3</sup> газа на 1 г)
2	Бикарбонат аммония	10	30	20	1360	4,80	283
3а (сравнительный)	Карбонат аммония	10	30	20	1230	4,97	247
3б (сравнительный)	Хлорид аммония	10	30	20	900	4,55	198

Представленные в таблице данные показывают, что для повышения описанной Эффективности Реакции предпочтительным является применение бикарбоната аммония (в примере 2) по сравнению с применением карбоната (пример 3а) и хлорида аммония (пример 3б) в идентичных условиях.

В примерах 4-10, следуя общей процедуре примера 1, применяли ряд различных кислот.

Пример 4.

В круглодонную колбу помещали 12,5 мл водного раствора, содержащего бикарбонат аммония (10 ммоль) и нитрит натрия (25 ммоль). Устанавливали подходящее устройство для измерения количества высвобождаемого газа, и

раствор нагревали при перемешивании до 75°C. После того, как температура раствора достигала 75°C, в реакционный сосуд вводили 1,67 мл 12М водного раствора соляной кислоты (20 ммоль), нагретой до 75°C. Выделившееся количество газа регистрировали.

Пример 5.

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

Пример 6.

Пример 5 повторяли, используя в качестве кислоты 30 ммоль нитрита натрия и 9,5 мл 2,11 М водного раствора сульфаминовой кислоты (20 ммоль).

Пример 7.

Пример 5 повторяли, используя в качестве кислоты 8,0 мл водного раствора, содержащего 1,457 г (15 ммоль) сульфаминовой кислоты и 0,576 г (5 ммоль) бисульфата аммония. Молярное отношение количества сульфаминовой кислоты к количеству бисульфата аммония составляло 75 : 25.

Пример 8.

Пример 5 повторяли, используя 6,0 мл водного раствора, содержащего в качестве кислоты 0,971 г сульфаминовой кислоты (10 ммоль) и 1,511 г бисульфата аммония (10 ммоль). Молярное отношение количества сульфаминовой кислоты к количеству бисульфата аммония составляло 50 : 50.

Пример 9.

Пример 5 повторяли, используя 3,9 мл водного раствора, содержащего в качестве кислоты 0,486 г сульфаминовой кислоты (5 ммоль) и 1,723 г бисульфата аммония (15 ммоль). Молярное отношение количества сульфаминовой кислоты к количеству бисульфата аммония составляло 25 : 75.

Пример 10.

Пример 5 повторяли, используя 2,8 мл водного раствора, содержащего в качестве кислоты 0,1942 г сульфаминовой кислоты (2 ммоль) и 2,072 г бисульфата аммония (18 ммоль). Молярное отношение количества сульфаминовой кислоты к количеству бисульфата аммония составляло 10 : 90.

Величины выделившихся объемов газа представлены на фиг. 1.

Примеры 11-15.

Исследовали реакцию между бикарбонатом аммония, нитритом натрия и HCl. Изучали влияние различных молярных количеств HCl, применяя общую процедуру, описанную в примере 1.

Данные по применяемым реагентам представлены в таблице ниже.

№. примера	Бикарбонат аммония, ммоль	Нитрит натрия, ммоль	HCl, ммоль
11	10	15	5
12	10	15	10
13	10	15	20
14	10	15	30
15	10	15	40

Результаты представлены на фиг. 2, и они показывают, что, если количества HCl превышают 20 ммоль, то значительных различий в выделенных объемах газа не наблюдается. Предпочтительное количество HCl, подходящее для достижения максимальной Эффективности Реакции, было принято равным 20 ммоль, что соответствует отношению количества бикарбоната аммония к количеству кислоты, составляющему 1:2.

В примерах 16-21 исследовали влияние различных молярных количеств нитрита натрия.

Примеры 16-21.

Реакцию исследовали, применяя общую процедуру, описанную в примере 1, которую повторяли, как описано в примерах 11-15, за исключением того, что варьировали количество нитрита натрия. Данные по применяемым реагентам представлены в таблице ниже.

№. примера	Бикарбонат аммония, ммоль	Нитрит натрия, ммоль	HCl, ммоль
16	10	10	20
17	10	12,5	20
18	10	15	20
19	10	20	20
20	10	25	20
21	10	30	20

Результаты представлены на фиг. 3, и они показывают, что, если количества  $\text{NaNO}_2$  превышают 25 ммоль, то значительного усиления выделения газа не наблюдается. Таким образом, с точки зрения Эффективности Реакции в качестве предпочтительного количества нитрита было выбрано 25 ммоль. Отношение количества нитрита к количеству аммония составило 2,5:1; и отношение количества нитрита к количеству кислоты составило 1,25:1.

В примерах 22-26 исследовали влияние варьирования молярного количества сульфаминовой кислоты.

Примеры 22-26.

Исследовали реакцию между бикарбонатом аммония, нитритом натрия и сульфаминовой кислотой. Изучали влияние различных количеств сульфаминовой кислоты, применяя общую процедуру, описанную в примере 1.

Данные по применяемым реагентам представлены в таблице ниже.

№. примера	Бикарбонат аммония, ммоль	Нитрит натрия, ммоль	Сульфаминовая кислота, ммоль
22	10	10	5
23	10	10	7,5
24	10	10	10
25	10	10	20
26	10	10	25

Результаты представлены на фиг. 4, и они показывают, что, если количества сульфаминовой кислоты превышают 20 ммоль, то значительного усиления выделения газа не наблюдается; таким образом, предпочтительное отношение

количества бикарбоната аммония к количеству сульфаминовой кислоты составляет 1:2.

Примеры 27-30.

Влияние варьирования молярного количества нитрита натрия в реакции с бикарбонатом аммония и сульфаминовой кислотой исследовали, применяя общую процедуру, описанную в примере 1, и реагенты, представленные в нижеследующей таблице.

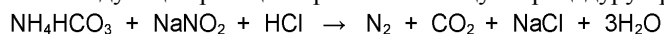
№. примера	Бикарбонат аммония, ммоль	Сульфаминовая кислота, ммоль	Нитрит натрия, ммоль
27	10	20	20
28	10	20	30
29	10	20	40
30	10	20	50

Результаты представлены на фиг. 5, и они показывают, что, если количества  $\text{NaNO}_2$  превышают 30 ммоль, то наблюдается лишь ограниченное увеличение выделения газа. Таким образом, с точки зрения Эффективности Реакции в качестве предпочтительного количества нитрита было выбрано 30 ммоль, то есть предпочтительное отношение количества нитрита к количеству бикарбоната аммония составило 3:1, и отношение количества нитрита к количеству кислоты составило 1,5:1.

В примере 31 определяли минимальное количество соляной кислоты, необходимое для полного протекания реакции с участием бикарбоната аммония.

Пример 31.

Для исследования нижеследующей реакции применяли общую процедуру примера 1.



Реакцию проводили с 10 ммоль  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  и 25 ммоль  $\text{NaNO}_2$  и различными концентрациями кислоты. Определяли объем газа в зависимости от времени; результаты представлены в таблице ниже.

Время, минуты	Количество HCl								
	0 ммоль	1 ммоль	2,5 ммоль	5 ммоль	10 ммоль	15 ммоль	16 ммоль	17,5 ммоль	20 ммоль
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0,5	25	52	78	195	265	360	345	410	460
1	49	90	108	210	280	440	420	465	515
2,5	138	170	190	260	305	510	515	545	565
5	212	230	241	302	365	530	540	560	565
10	231	233	248	305	428	540	540	560	565
15	232	233	248	310	452	540	540	560	565
20	232	233	248	310	467	540	540	560	565
30	232	233	248	310	480	540	540	560	565

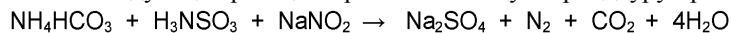
Результаты также представлены на фиг. 6.

Результаты показывают, что в этой реакции наименьшая концентрация кислоты, при которой реакция завершается, составляет приблизительно 16 ммоль, и в этом случае реакция завершается в течение приблизительно 5 мин.

В примере 32 определяли минимальное количество сульфаминовой кислоты, необходимое для завершения реакции с участием карбоната аммония.

Пример 32.

Для исследования нижеследующей реакции применяли общую процедуру примера 1.



Реакцию проводили с 10 ммоль  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  и 30 ммоль  $\text{NaNO}_2$  и различными концентрациями кислоты. Определяли объем газа в зависимости от времени; результаты представлены в таблице ниже.

Время/минуты	Количество сульфаминовой кислоты			
	5 ммоль	10 ммоль	15 ммоль	20 ммоль
0	0	0	0	0
0,5	300	540	1020	1360
1	344	550	1020	1360
2,5	448	550	1020	1360
5	516	550	1020	1360
10	524	550	1020	1360
15	524	550	1020	1360
20	524	550	1020	1360
30	524	550	1020	1360

Результаты представлены на фиг. 7.

Результаты показывают, что при использовании сульфаминовой кислоты реакции карбоната аммония и сульфаминовой кислоты завершаются в течение нескольких секунд.

Описанные в настоящей работе реагенты могут быть применены для обработки пласта, как указано. 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 (Ib), представлены в таблице ниже. Фунты (Ib) могут быть переведены в килограммы умножением на 0,45.

Композиция	Кислота	Концентрация кислоты (M)	Масса кислоты (фунты)	Количество $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ (фунты)	Количество раствора $\text{NaNO}_2$ (фунты)
<b>A</b>	HCl	12,00	9915 фунтов 37% HCl	3911	8534
<b>B</b>	Сульфаминовая	2,11	6202	2519	6596
<b>C</b>	Бисульфат аммония	8,33	10828	3720	9739
<b>D</b>	Сульфаминовая + бисульфат аммония (75:25)	1,88 0,63	$\text{H}_3\text{NSO}_3 = 4994$ $\text{NH}_4\text{HSO}_4 = 1984$	2704	7079
<b>E</b>	Сульфаминовая + бисульфат аммония (50:50)	1,67 1,67	$\text{H}_3\text{NSO}_3 = 3687$ $\text{NH}_4\text{HSO}_4 = 4371$	2996	7844
<b>F</b>	Сульфаминовая + бисульфат аммония (25:75)	1,28 3,85	$\text{H}_3\text{NSO}_3 = 2072$ $\text{NH}_4\text{HSO}_4 = 7388$	3379	8848
<b>G</b>	Сульфаминовая бисульфат аммония (10:90)	0,71 6,43	$\text{H}_3\text{NSO}_3 = 885$ $\text{NH}_4\text{HSO}_4 = 9496$	3622	9484

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

\*\* Нитрит натрия был приготовлен в виде 2,40 M 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

(A) стимуляции пласта посредством генерации газа внутри пласта для образования или увеличения разрыва в пласте;

(B) 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

(C) уменьшения осаждения пропанта;

где способ включает приведение пласта в контакт со следующими веществами:

(a) бикарбонатом аммония;

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

(c) кислотой (AA);

так, что генерируемый газ в результате взаимодействия указанных веществ обеспечивает условия, необходимые для образования или увеличения разрыва в пласте, осуществления указанной операции пароциклической обработки скважины или уменьшения осаждения пропанта.

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

3. Способ по п.1 или 2, в котором окислитель включает нитрит.

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

5. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором отношение (A), определяемое как отношение количества моль бикарбоната аммония к количеству моль нитрита, контактирующих с пластом и/или реагирующих в пласте, составляет от 0,1 до 2,0, предпочтительно составляет от 0,3 до 0,6.

6. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором кислота (AA) способна реагировать с образованием газа, причем образующийся газ включает атомы углерода и/или азота, предоставляемые

кислотой (AA).

7. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором кислоту (AA) обрабатывают при осуществлении способа, в результате чего образуется газ, дополняющий газ, получаемый в результате реакции бикарбоната аммония и окислителя.

8. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором кислота (AA) включает фрагмент



1.

9. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором кислота (AA) включает атом азота.

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

11. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором отношение (B), определяемое как отношение количества моль бикарбоната аммония к общему количеству моль кислоты, приводимых в контакт с пластом и/или реагирующих с бикарбонатом и окислителем, предпочтительно нитритом, в пласте превышает 0 и составляет 10 или менее и предпочтительно составляет от 0,3 до 0,6.

12. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором отношение (C), определяемое как отношение количества моль бикарбоната аммония к суммарному количеству моль 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 и предпочтительно составляет от 0,3 до 0,6.

13. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором отношение (E), определяемое как отношение количества моль бикарбоната аммония к суммарному количеству моль сульфаминовой кислоты и бисульфата аммония, приводимых в контакт с пластом, превышает 0 и составляет 10 или менее и предпочтительно составляет от 0,3 до 0,6.

14. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором отношение (F), определяемое как отношение количества моль бикарбоната аммония к количеству моль сульфаминовой кислоты, приводимых в контакт с пластом, превышает 0 и составляет 10 или менее и предпочтительно составляет от 0,3 до 0,6.

15. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором отношение (G), определяемое как отношение количества моль бикарбоната аммония к количеству моль бисульфата аммония, приводимых в контакт с пластом, превышает 0 и составляет 10 или менее и предпочтительно составляет от 0,3 до 0,6.

16. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором отношение (H), определяемое как отношение количества моль нитрита к суммарному количеству моль кислоты, приводимых в контакт с пластом, составляет от 0,1 до 10 и предпочтительно составляет от 1,3 до 1,7.

17. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором отношение (K), определяемое как отношение количества моль нитрита к суммарному количеству моль сульфаминовой кислоты и бисульфата аммония, которые предназначены для реакции с материалами, приводимыми в контакт с пластом с целью образования газа, составляет от 0,1 до 10 и предпочтительно составляет от 1,3 до 1,7.

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

19. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором бикарбонат аммония предоставлен в виде суспензии, эмульсии или раствора, и предпочтительно способ включает выбор водного раствора бикарбоната аммония.

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

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

22. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что в способе суммарное массовое процентное содержание композиции (F1), включающей бикарбонат аммония, композиции (F2), включающей окислитель, предпочтительно нитрит, и композиции (F3), включающей кислоту или кислоту (AA), которые вводят в пласт, составляет по меньшей мере 80 мас.%, предпочтительно по меньшей мере 98 мас.% от общей массы материалов, вводимых в пласт при проведении части операций гидроразрыва пласта посредством генерации в пласте газа.

23. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором выраженная в граммах (г) общая суммарная масса бикарбоната аммония, окислителя, предпочтительно нитрита, и кислоты (кислот), вводимых в пласт, обозначена SUM-W;

выраженный в см<sup>3</sup> суммарный общий объем газа, образующегося в реакции бикарбоната аммония, окислителя, предпочтительно нитрита, и кислоты (кислот), обозначен SUM-V;

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

Эффективность Реакции составляет по меньшей мере 100 см<sup>3</sup>/г, предпочтительно по меньшей мере 260 см<sup>3</sup>/г.

24. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором композиции, включающие бикарбо-

нат аммония, окислитель и/или кислоту (АА), включают один или более соразработителей, выбранных из метанола или формамида.

25. 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 (АА) в пласте.

26. Способ обработки подземного пласта с генерацией газа для разрыва и стимуляции пласта, в котором осуществляют совместное размещение следующих реагентов:

(А)

композиции, включающей бикарбонат аммония, которая предпочтительно содержится внутри емкости;

композиции, включающей окислитель, предпочтительно нитрит, которая предпочтительно содержится внутри емкости; и

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

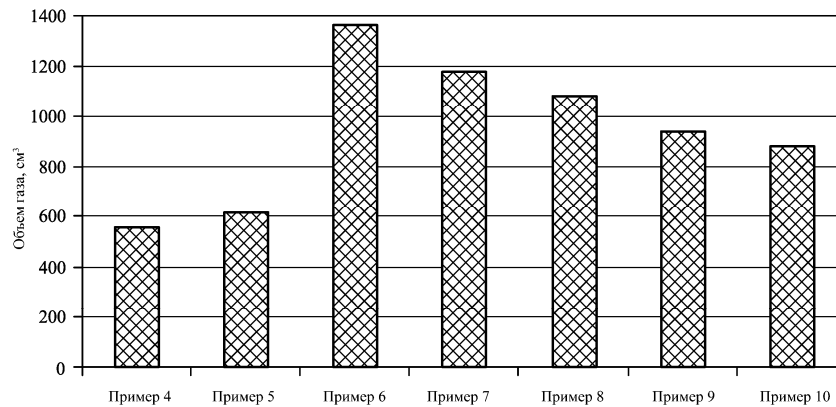
(В)

композиции, включающей бикарбонат аммония и окислитель, предпочтительно нитрит, которая предпочтительно содержится внутри емкости; и

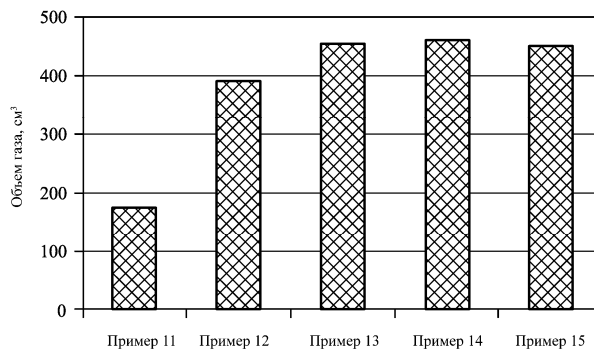
композиции, включающей кислоту (АА), где композиция предпочтительно содержится внутри емкости;

причем указанное совместное размещение выполнено с возможностью подачи бикарбоната аммония с использованием гибких насосно-компрессорных труб (НКТ).

27. Способ по п.26, в котором бикарбонат аммония, окислитель и кислота (АА) представляют собой бикарбонат аммония, окислитель и кислоту (АА), как они определены в любом из пп.1-25.

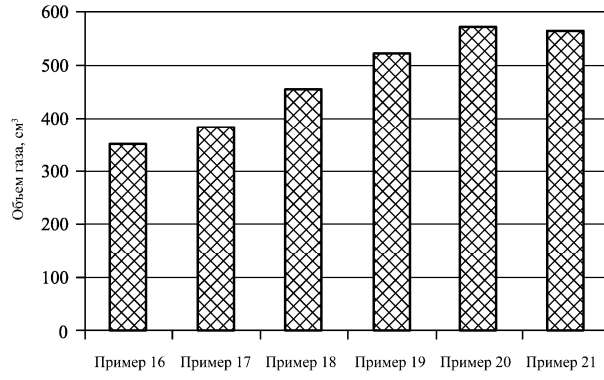


Фиг. 1

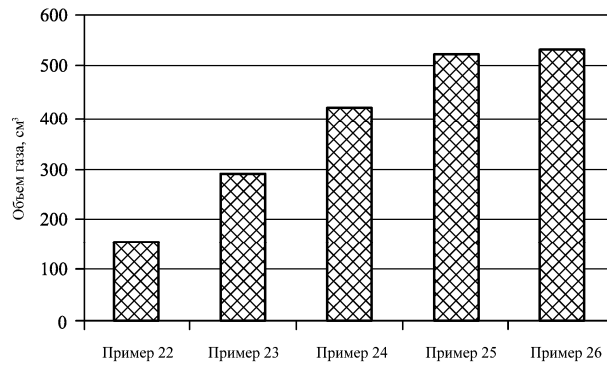


Фиг. 2

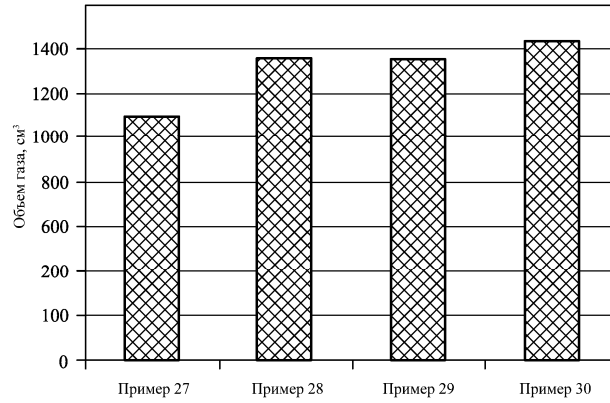




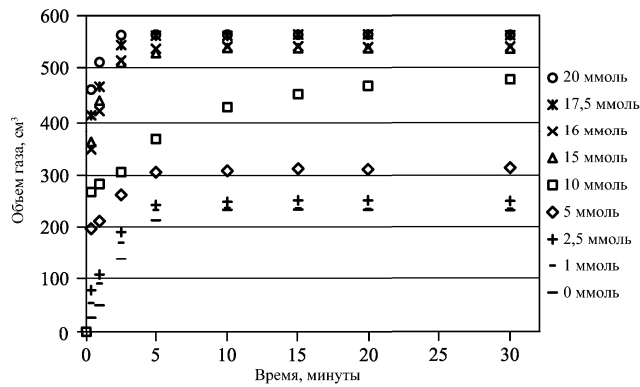
Фиг. 3



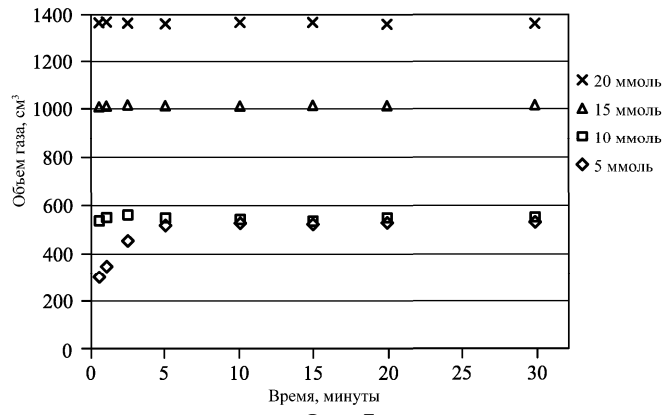
Фиг. 4



Фиг. 5



Фиг. 6



Фиг. 7

