



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105745300 A

(43) 申请公布日 2016. 07. 06

(21) 申请号 201480062750. X

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247

(22) 申请日 2014. 11. 18

代理人 徐国栋 唐秀玲

(30) 优先权数据

61/905, 340 2013. 11. 18 US

14/308, 160 2014. 06. 18 US

(51) Int. Cl.

C09K 8/80(2006. 01)

C09K 8/62(2006. 01)

C09K 8/56(2006. 01)

E21B 43/267(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2016. 05. 17

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2014/002498 2014. 11. 18

(87) PCT国际申请的公布数据

W02015/071751 EN 2015. 05. 21

(71) 申请人 路博润油田解决方案公司

地址 美国俄亥俄州

(72) 发明人 R·K·塞尼 C·S·史密斯 C·C·黄

L·维德曼 D·特雷比格

K·L·史密斯 M·M·塞缪尔

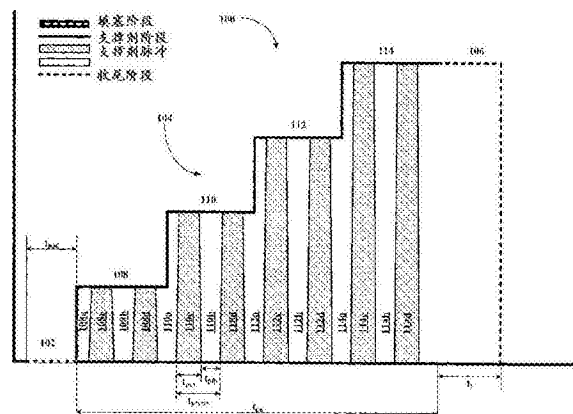
权利要求书6页 说明书53页 附图19页

(54) 发明名称

在地下处理操作期间加固固体材料的方法

(57) 摘要

组合物包含:(1) 能在岩层表面、岩层颗粒表面、井下流体固体表面和 / 或支撑剂表面上形成可变形部分或完全涂层的聚集组合物, 其中涂层提高颗粒和表面的聚集和 / 或凝聚倾向以形成具有可变形涂层的颗粒集群或柱, 和 (2) 能够改变涂覆集群或柱的性能以形成加固、稳定化和 / 或增强集群或柱的聚集体稳定和 / 或增强组合物。使聚集颗粒集群或柱稳定化的方法包括 (1) 将颗粒用聚集组合物处理以形成聚集集群或柱, 和 (2) 将聚集颗粒集群或柱用稳定或增强组合物处理以形成加固、稳定化和 / 或增强集群或柱。



1. 一种组合物,其包含:

(1) δ 电位改变或聚集组合物,其能够在岩层表面、岩层颗粒表面、井下流体固体表面和/或支撑剂表面上形成可变形部分或完全涂层,其中涂层提高颗粒和表面的聚集和/或凝聚倾向以形成具有可变形涂层的颗粒集群或柱,和

(2) 能够改变涂覆集群或柱的性能以形成加固、稳定化和/或增强集群或柱的聚集体稳定和/或增强组合物,

其中稳定化和/或增强支撑剂材料可用于压裂应用、压裂填充应用、滑溜水应用、砂填充应用、用于加固未加固或弱加固岩层的岩层加固应用,或者具有增强的 δ 电位改变涂层(部分或完全)的支撑剂适用的任何其它应用中,其中聚集组合物和涂层交联组合物可在处理期间的任何时间并且单独或组合地加入处理流体中,条件是涂层交联组合物在 δ 电位改变组合物以后或者在注入用 δ 电位改变组合物处理的支撑剂以后使用,或者其中将涂料组合物与 δ 改变组合物密切混合并通过热或时间延缓激活加固。

2. 一种可再修复支撑剂岛,其包含:

第一量的处理支撑剂,和

第二量的交联处理支撑剂,

其中处理支撑剂包含具有 δ 电位改变组合物的一部分或完全涂层的支撑剂,且

其中交联处理支撑剂包含具有用涂层交联组合物交联的 δ 电位改变组合物的一部分或完全涂层的支撑剂,

其中第一和第二量足以:(a)在压裂操作期间在岩层或其区中形成的裂缝中形成支撑剂岛并且如果支撑剂岛和/或支撑剂岛内的颗粒在压裂操作期间和/或以后,或者在注射操作期间,或者在生产操作期间在岩层内移动的话保持支撑剂岛基本完整,或者(b)在压裂操作期间在岩层或其区中形成的裂缝中形成支撑剂岛,容许支撑剂岛在压裂操作期间和/或以后,或者在注射操作期间,或者在生产操作期间再修复或分裂和重组,从而保持高裂缝导流能力,和在压裂操作期间和/或以后,或者在注射操作期间,或者在生产操作期间俘获岩层细粒。

3. 一种自修复支撑剂岛,其包含:

第一量的处理支撑剂,和

第二量的交联处理支撑剂,

其中处理支撑剂包含具有 δ 电位改变组合物的一部分或完全涂层的支撑剂,

其中第一和第二量足以:(a)容许在岩层或其区中形成的裂缝中形成支撑剂岛并容许岛在压裂操作期间和/或以后,或者在注射操作期间,或者在生产操作期间分裂和重组而不具有支撑剂的实质性损失,或者(b)容许在岩层或其区中形成的裂缝中形成支撑剂岛,容许岛在压裂操作期间和/或以后,或者在注射操作期间,或者在生产操作期间分裂和重组而不具有支撑剂的实质性损失,和在压裂操作期间和/或以后,或者在注射操作期间,或者在生产操作期间俘获岩层细粒。

4. 一种用于在岩层或其区内形成支撑剂岛的组合物,其中组合物包含:

第一量的处理支撑剂,

其中处理支撑剂包含具有 δ 电位改变组合物的一部分或完全涂层的支撑剂,且

其中第一和第二量足以:(a)容许组合物在压裂操作期间和/或以后在岩层或其区中形

成岛,或者(b)容许组合物在压裂操作期间和/或以后,或者在注射操作期间,或者在生产操作期间在岩层或其区中形成岛并俘获岩层细粒。

5. 根据权利要求2-4的岛和组合物,其进一步包含:

第二量的未处理支撑剂,

第三量的不可侵蚀纤维,和

第四量的包含可侵蚀颗粒、可侵蚀纤维或其混合物和组合的可侵蚀材料。

6. 根据权利要求2-5的岛和组合物,其中 δ 电位改变组合物包含含有胺-磷酸盐反应产物、胺组分、胺-磷酸盐反应产物、胺聚合物聚集组合物、凝聚层聚集组合物或其混合物和组合的聚集组合物,且其中涂层交联组合物包含无机交联剂、有机交联剂或其混合物和组合。

7. 一种压裂地下岩层的方法,其包括:

支撑剂放置阶段,所述支撑剂放置阶段包括在压裂条件下向井眼穿透的岩层中注入至少两种压裂液,所述压裂液在以下方面不同:(1)至少一种支撑剂组合物性能,或者(2)至少一种流体性能,或者(3)这些区别的组合物,其中所述区别改进裂缝中的支撑剂放置和支撑剂岛形成。

8. 根据权利要求7的方法,其中:

压裂液性能包括流体组成、流体压力、流体温度、流体脉冲持续时间、支撑剂沉降速率,或其混合物和组合,

支撑剂组合物性能包括支撑剂类型、支撑剂尺寸、支撑剂强度、支撑剂形状或其混合物和组合,且

压裂液选自(a)包含(i)基液,(ii)基液、聚集组合物、涂层交联组合物和/或增粘组合物的无支撑剂流体,和(b)包含(i)基液、增粘组合物和支撑剂组合物或(ii)基液、增粘组合物、支撑剂组合物和聚集组合物,或者(iii)基液、增粘组合物、支撑剂组合物和涂层交联组合物,或者(iv)基液、增粘组合物、支撑剂组合物、聚集组合物和涂层交联组合物的含支撑剂流体,

其中聚集组合物包含胺-磷酸盐反应产物、胺组分、胺聚合物聚集组合物、凝聚层聚集组合物,或其混合物和组合,

支撑剂组合物包含未处理支撑剂、处理支撑剂或其混合物和组合,且

处理支撑剂包含具有聚集组合物的部分或完全涂层的支撑剂,所述聚集组合物包含胺-磷酸盐反应产物、胺组分、胺聚合物聚集组合物、凝聚层聚集组合物,或其混合物和组合。

9. 根据权利要求8的方法,其中支撑剂组合物在至少一个以下性能方面不同:(c)未处理和/或处理支撑剂的量,(d)未处理和/或处理支撑剂的密度,(e)未处理和/或处理支撑剂的尺寸,(f)未处理和/或处理支撑剂的形状,或者(g)未处理和/或处理支撑剂的强度。

10. 根据权利要求9的岛,其中支撑剂组合物进一步包含(i)不可侵蚀纤维,(ii)包含可侵蚀颗粒、可侵蚀纤维或其混合物和组合的可侵蚀材料,或者(iii)其混合物或组合。

11. 根据权利要求8的方法,其中支撑剂沉降速率通过调整泵送速率而控制且其中增粘压裂液在增粘组合物方面不同。

12. 根据权利要求7的方法,其中注射步骤包括:

根据注射顺序注入至少两种不同的压裂液。

13. 根据权利要求12的方法,其中至少一种流体为无支撑剂流体且至少一种流体为含支撑剂流体。

14. 根据权利要求13的方法,其中注射顺序包括在压裂操作期间在交替阶段中注入至少两种不同压裂液。

15. 根据权利要求7的方法,其进一步包括:

在支撑剂放置步骤以前的填塞阶段,所述填塞阶段包括注入包含基液和增粘组合物或者基液、增粘组合物和聚集组合物的填塞液。

16. 一种压裂地下岩层的方法,其包括:

支撑剂放置阶段,所述支撑剂放置阶段包括根据注射顺序向井眼穿透的岩层中注入至少两种不同压裂液,其中压裂液在至少一种性能方面不同。

17. 根据权利要求16的方法,其进一步包括:

在支撑剂放置步骤以前的填塞阶段,所述填塞阶段注入包含基液和增粘组合物或者基液、增粘组合物和聚集组合物的填塞液。

18. 根据权利要求17的方法,其中性能包括流体组成、流体压力、流体温度、流体脉冲持续时间、支撑剂沉降速率、支撑剂类型、支撑剂尺寸、支撑剂强度、支撑剂形状或其混合物和组合。

19. 根据权利要求17的方法,其中压裂液选自(a)包含(i)基液,(ii)基液、聚集组合物、涂层交联组合物和/或增粘组合物的无支撑剂流体,和(b)包含(i)基液、增粘组合物和支撑剂组合物或(ii)基液、增粘组合物、支撑剂组合物和聚集组合物,或者(iii)基液、增粘组合物、支撑剂组合物和涂层交联组合物,或者(iv)基液、增粘组合物、支撑剂组合物、聚集组合物和涂层交联组合物的含支撑剂流体,

其中聚集组合物包含胺-磷酸盐反应产物、胺组分、胺聚合物聚集组合物、凝聚层聚集组合物,或其混合物和组合,

其中交联处理支撑剂包含具有用包含无机交联剂、有机交联剂或其混合物和组合的涂层交联组合物交联的聚集组合物的部分或完全涂层的支撑剂,所述聚集组合物包含胺-磷酸盐反应产物、胺组分和胺-磷酸盐反应产物、胺聚合物聚集组合物、凝聚层聚集组合物,或其混合物和组合,

支撑剂组合物包含未处理支撑剂、处理支撑剂或其混合物和组合,且

处理支撑剂包含具有聚集组合物的部分或完全涂层的支撑剂,所述聚集组合物包含胺-磷酸盐反应产物、胺组分、胺聚合物聚集组合物、凝聚层聚集组合物,或其混合物和组合。

20. 根据权利要求19的方法,其中支撑剂组合物在至少一个以下性能方面不同:(c)未处理和/或处理支撑剂的量,(d)未处理和/或处理支撑剂的密度,(e)未处理和/或处理支撑剂的尺寸,(f)未处理和/或处理支撑剂的形状,或者(g)未处理和/或处理支撑剂的强度。

21. 根据权利要求20的方法,其中支撑剂组合物进一步包含(i)不可侵蚀纤维,(ii)包含可侵蚀颗粒、可侵蚀纤维或其混合物和组合的可侵蚀材料,或者(iii)其混合物或组合。

22. 根据权利要求16的方法,其中注射步骤包括:

根据注射顺序注入至少两种不同压裂液。

23. 根据权利要求22的方法,其中至少一种流体不含支撑剂且至少一种流体包含支撑

剂组合物。

24. 根据权利要求23的方法,其中注射顺序包括在压裂操作期间在交替阶段中注入至少两种不同压裂液。

25. 根据权利要求16的方法,其进一步包括:

在支撑剂放置步骤以后的收尾阶段,所述收尾阶段包括注入包含(i)基液、增粘组合物和支撑剂组合物或(ii)基液、增粘组合物、支撑剂组合物和聚集组合物的收尾流体。

26. 一种将支撑剂/流动路径网络放入井眼穿透的压裂层中的裂缝中的方法,所述方法包括:

支撑剂放置阶段,所述支撑剂放置阶段包括在压裂压力以上通过包含由非穿孔跨距隔离的穿孔组的穿孔模式向压裂层中注入选自未增粘无支撑剂流体或增粘无支撑剂流体的至少一种无支撑剂流体和选自未增粘含支撑剂流体或增粘含支撑剂流体的至少一种含支撑剂流体的一序列柱,

其中未增粘无支撑剂流体包含:

- (a)基液
- (b)基液和聚集组合物,
- (c)基液和涂层交联组合物,或者
- (d)基液、聚集组合物和涂层交联组合物,

其中增粘无支撑剂流体包含:

- (a)基液和增粘组合物,
- (b)基液、增粘组合物和聚集组合物,
- (c)基液、增粘组合物和涂层交联组合物,或者
- (d)基液、增粘组合物、聚集组合物和涂层交联组合物,

其中未增粘含支撑剂流体包含:

- (a)基液和支撑剂组合物,或者
- (b)基液、支撑剂组合物和聚集组合物,
- (c)基液、支撑剂组合物和涂层交联组合物,或者
- (d)基液、支撑剂组合物、聚集组合物和涂层交联组合物,

其中增粘含支撑剂流体包含:

- (a)基液、增粘组合物和支撑剂组合物,或者
- (b)基液、增粘组合物、支撑剂组合物和聚集组合物,
- (c)基液、增粘组合物、支撑剂组合物和涂层交联组合物,或者
- (d)基液、增粘组合物、支撑剂组合物、聚集组合物和涂层交联组合物,

其中聚集组合物包含胺-磷酸盐反应产物、胺组分、胺聚合物聚集组合物、凝聚层聚集组合物,或其混合物和组合,

其中涂层交联组合物包含无机交联剂、有机交联剂或其混合物和组合,且

其中含支撑剂流体在压裂期间和/或压裂以后在裂缝闭合时在裂缝内形成支撑剂柱。

27. 根据权利要求26的方法,其进一步包括:

使通过相邻穿孔组注入的栓序列以不同的速率移动通过裂缝。

28. 根据权利要求26的方法,其中参数栓体积、栓组成、支撑剂组成、支撑剂尺寸、支撑

剂形状、支撑剂密度、支撑剂强度、支撑剂浓度、模式长度、穿孔组数目、穿孔组间距、穿孔组取向、各穿孔组中孔的数目、穿孔组射孔密度、穿孔组长度、非穿孔跨距数目、非穿孔跨距长度、造眼方法或其组合中的至少一个根据栓序列改变。

29. 根据权利要求28的方法,其中支撑剂组合物包含第一量的未处理支撑剂、第二量的处理支撑剂、第三量的可侵蚀或可溶性支撑剂,和第四量的不可侵蚀纤维,

其中处理支撑剂包含具有聚集组合物的部分或完全涂层的支撑剂,

其中可侵蚀或可溶性支撑剂包含可侵蚀或可溶性有机颗粒、可侵蚀或可溶性有机纤维、可侵蚀或可溶性无机颗粒、和/或可侵蚀或可溶性无机纤维,且

其中不可侵蚀纤维包含不可侵蚀有机纤维和/或不可侵蚀无机纤维。

30. 根据权利要求26的方法,其中:

第二量的和为100重量%,

第一、第三和第四量可以为0重量%至100重量%,且

量可合计为大于100%的值。

31. 根据权利要求26的方法,其进一步包括:

在支撑剂放置步骤以前的填塞阶段,所述填塞阶段包括在压裂条件下将增粘无支撑剂流体连续注入压裂液中以形成或延长裂缝。

32. 根据权利要求26的方法,其进一步包括:

在支撑剂放置步骤以后的收尾阶段,所述收尾阶段包括将增粘含支撑剂流体连续注入压裂液中。

33. 一种组合物,其包括:

井眼穿透的地下岩层,其中岩层包括具有支撑剂/流动路径网络的裂缝,其中网络包含形成柱的多个支撑剂集群和延伸通过该网络至井眼的多个流动路径,从而改进进入或离开裂缝的流体流动,

其中支撑剂集群包含第一量的未处理支撑剂、第二量的处理支撑剂、第三量的交联处理支撑剂,和第四量的不可侵蚀纤维,且

其中处理支撑剂包含具有聚集组合物的部分或完全涂层的支撑剂,所述聚集组合物包含胺-磷酸盐反应产物、胺组分、胺聚合物聚集组合物、凝聚层聚集组合物,或其混合物和组合,

其中第二和第三量足以:(a)在裂缝中形成网络,(b)如果集群在压裂操作期间和/或以后在裂缝中移动或者分裂和重组的话,保持集群是基本完整的,(c)能够以及增强通过裂缝进入和离开岩层的流体流,(d)在压裂操作期间和/或以后,或者在注射操作期间,或者在生产操作期间俘获岩层细粒,或者(e)其混合物和组合。

34. 根据权利要求33的组合物,其中:

网络包含富支撑剂区域和贫支撑剂区域,其中贫支撑剂区域不包含或者包含少于10的富支撑剂区域中的集群,

未处理支撑剂选自砂、坚果壳、陶瓷、铝土矿、玻璃、天然材料、塑料珠、颗粒金属、钻屑及其组合,

处理支撑剂包含含有聚集组合物的部分或完全涂层的未处理支撑剂,

交联处理支撑剂包含交联的聚集组合物的部分或完全涂层。

35. 根据权利要求33的组合物, 其中:
第二和第三量的和为100重量%,
第一和第三量可以为0重量%至100重量%, 且
量可合计为大于100%的值。

36. 根据权利要求33的组合物, 其中支撑剂集群进一步包含第五量的可侵蚀或可溶性支撑剂颗粒和/或纤维, 可侵蚀或可溶性支撑剂颗粒和/或纤维在网络内形成多个可侵蚀或可溶性集群, 其侵蚀或溶解以形成网络中的其它流动路径。

37. 根据权利要求36的组合物, 其中:
第二和第三量的和为100重量%,
第一、第四和第五量可以为0重量%至100重量%, 且
量可合计为大于100%的值。

38. 一种组合物, 其包含:

井眼穿透的地下岩层, 其中岩层包含具有支撑剂/流动路径网络的裂缝, 其中网络包含多个形成柱的支撑剂集群、多个可侵蚀或可溶性集群和延伸通过该网络至井眼的多个流动路径, 从而改进进入或离开裂缝的流体流动,

其中支撑剂集群包含支撑剂组合物, 所述支撑剂组合物包含第一量的未处理支撑剂、第二量的处理支撑剂、第三量的可侵蚀或可溶性支撑剂颗粒和/或纤维, 和第四量的不可侵蚀纤维, 且

其中处理支撑剂包含具有聚集组合物的部分或完全涂层的支撑剂, 所述聚集组合物包含胺-磷酸盐反应产物、胺组分、胺组分和胺-磷酸盐反应产物、胺聚合物聚集组合物、凝聚层聚集组合物, 或其混合物和组合, 且

第二量足以:(a)在裂缝中形成集群,(b)如果可移动支撑剂岛在压裂操作期间在岩层内移动的话, 保持集群是基本完整的,(c)能够以及增强通过裂缝由岩层流向井眼的流体流,(d)在压裂操作、注射操作或生产操作期间俘获岩层细粒, 或者(e)其混合物和组合。

39. 根据权利要求38的组合物, 其中网络包含富支撑剂区域和贫支撑剂区域, 其中贫支撑剂区域不包含或者包含少于10的富支撑剂区域中的集群。

40. 根据权利要求38的组合物, 其中:

未处理支撑剂选自砂、坚果壳、陶瓷、铝土矿、玻璃、天然材料、塑料珠、颗粒金属、钻屑及其组合,

处理支撑剂包含含有聚集组合物的部分或完全涂层的未处理支撑剂; 且

交联处理支撑剂包含用涂层交联组合物处理的含有聚集组合物的部分或完全涂层的未处理支撑剂。

41. 根据权利要求38的组合物, 其中:

第二和第三量的和为100重量%,
第一、第四和第五量可以为0重量%至100重量%, 且
量可合计为大于100%的值。

在地下处理操作期间加固固体材料的方法

[0001] 发明人:Chih-Chau Hwang,Rajesh K.Saini,Leonid Vigderman,Duane Treybig, and Clayton S.Smith,Mathew Samuel,and Kern Smith

[0002] 受托者:CLEARWATER INTERNATIONAL,L.L.C.

[0003] 相关申请

[0004] 本发明要求2013年11月18日(11/18/2013)(18.11.2013)提交的美国临时专利申请序列号61/905340以及1/20/2010提交的美国专利申请序列号12/690,292、6/10/2013提交的13/914,513、6/10/2013提交的13/914526、6/18/2014提交的14/308,160和9/28/2011提交的12/247,985的部分延续的临时优先权和权益。

[0005] 发明背景

1. 发明领域

[0006] 本发明实施方案涉及交联 ζ 电位改变涂覆支撑剂组合物以及使用交联 ζ 电位改变涂覆支撑剂的砂填充、压裂填充、压裂、岩层加固和由地下岩层生产流体的方法,和在岩层压裂期间和/或以后在岩层中的裂缝中形成支撑剂柱、集群、柱或岛的网络、支撑剂网络、支撑剂柱、涂层交联组合物、交联涂层和交联涂覆支撑剂而由岩层生产的方法。

[0007] 更特别是,本发明实施方案涉及交联 ζ 电位改变涂覆支撑剂的组合物,以及使用交联 ζ 电位改变涂覆支撑剂的砂填充、压裂填充、压裂、岩层加固和由地下岩层生产流体的方法,和通过在岩层压裂期间和/或以后在岩层中的裂缝中形成支撑剂柱、集群、柱或岛的网络、支撑剂网络、支撑剂柱、涂层交联组合物、交联涂层和交联涂覆支撑剂而由地下岩层生产流体的方法,其中方法包括设计用于形成提高裂缝导流能力的支撑剂网络和支撑剂柱的一序列支撑剂阶段。本发明实施方案还涉及支撑剂和细粒控制,其中将岩层或支撑剂填充层用本发明 ζ 改变材料处理,然后用交联剂加固以提供给支撑剂填充层或岩层强度以及通过改变细粒的 ζ 电位而防止细粒迁移以产生大得多的下降速率的流体。

[0008] 2. 相关技术描述

[0009] 推荐了许多涉及砂控制的技术以降低支撑剂回流以便维持水力压裂以后的高导流能力。一种技术包括在裂缝中的哈里伯顿沉积热固化支撑剂和树脂涂覆的砂粒,例如以产生具有高导流能力的裂缝。这些树脂涂覆的支撑剂设计用于防治支撑剂回流并降低在高温度和压力下固化时的细粒产生和迁移。第二技术包括将支撑剂用包含交联剂的液体树脂涂覆并在压裂期间将涂覆支撑剂泵送到井下并使热固性树脂随着温度而硬化以产生粘合支撑剂填充层。将支撑剂用就地粘结支撑剂的液体热固性树脂注射而就地加固提供差的导流能力并且不太通常使用。多数市售体系使用与通过岩层温度活化的交联剂混合的苯酚、呋喃或环氧树脂。这些技术将岩石颗粒粘合在一起,产生可渗透的加固颗粒的稳定基体。第三技术包括将筛网和有槽衬管预填充,尤其是对于易碎或者完全未加固的岩层,预填充的筛网和有槽衬管提供低成本井下过滤和用于防止支撑剂回流的许多其它技术,由此增强压裂应用期间的生产率。

[0010] 尽管存在支撑剂回流问题的大量解决方法,这些解决方法要求专用支撑剂或者要

求将支撑剂粘结在岩层中的树脂。这些技术具有不同的缺点,例如提高的支撑剂费用和由于内部粘结导致的岩层性能的刚性重制。它们还降低支撑剂填充层或未加固岩层的孔隙率和导流能力。这些技术还难以用于由于这些树脂在孔中累积而导致的对岩层的支撑剂填充层的补救处理。因此,本领域中需要应对支撑剂回流的不同技术。此外,先前所述热固性树脂体系不能用于控制细粒迁移,因为树脂可能在孔中凝固并且可能堵塞岩层。它们还不俘获细粒,因为它们凝固成硬涂层,不具有对细粒材料的亲合力。

[0011] 发明概述

[0012] 本发明实施方案提供组合物,包括:(1)能在岩层表面、岩层颗粒表面、井下流体固体表面和/或支撑剂表面上形成可变形部分或完全涂层的聚集组合物,其中涂层提高颗粒和表面的聚集和/或凝聚倾向以形成具有可变形涂层的颗粒集群或柱,和(2)能够改变涂覆集群或柱的性能以形成加固、稳定化和/或增强集群或柱的聚集体稳定和/或增强组合物。稳定化和/或增强支撑剂材料可用于压裂应用、压裂填充应用、滑溜水应用、砂填充应用、用于加固未加固或弱加固岩层的岩层加固应用,或者具有增强的 ζ 电位改变涂层(部分或完全)的支撑剂适用的任何其它应用中。在所有这些应用中,可将聚集组合物和涂层交联组合物在处理期间的任何时间并且单独或组合地加入处理流体中。一般而言,涂层交联组合物在 ζ 电位改变组合物以后或者在注入用 ζ 电位改变组合物处理的支撑剂以后使用。在一些情况下,可将交联组合物与 ζ 颗粒改变组合物密切混合以作为单组分体系处理。该组合物适于得到由热或时间触发的延迟加固或交联效果。

[0013] 本发明实施方案提供通过(1)将颗粒用聚集组合物处理以形成聚集集群或柱,和(2)将聚集颗粒集群或柱用稳定或增强组合物处理以形成加固、稳定化和/或增强集群或柱而将聚集颗粒集群或柱稳定化的方法。

[0014] 本发明实施方案提供在岩层压裂期间在岩层中形成支撑剂柱的方法,其中方法包括一序列的一种压裂液或多种不同压裂液的注入,其中压裂液选自包含支撑剂和 ζ 改变或聚集组合物的流体,不包含支撑剂和 ζ 改变或聚集组合物的流体,包含 ζ 改变或聚集组合物但不包含支撑剂的流体,和包含支撑剂但不包含 ζ 改变或聚集组合物的流体。该序列可包括各个流体以任何顺序单一注射或者各个流体以任何顺序多次注射。因此,一个序列可包括注射不包含支撑剂的第一流体,注射包含 ζ 改变或聚集组合物但不包含支撑剂的第二流体,和包含支撑剂和 ζ 改变或聚集组合物的第三流体。包含支撑剂的流体可包含未处理支撑剂、含有用 ζ 改变或聚集组合物涂覆或部分涂覆的颗粒的处理支撑剂或其混合物。另一序列可包括多次第一流体注射、多次第二流体注射和多次第三流体注射。另一序列可包括在压裂操作的支撑剂放置阶段的过程期间重复多次的第一、第二和第三流体的单一注射。另一序列可包括各个流体以任何给定顺序多次注射。该序列还可包括各个注射之间的保持周期。因此,一个序列可包括第一流体注射、第一保持时间、第二流体注射、第二保持时间,和第三流体注射,和第三保持时间,其中第一、第二和第三流体可以为上文列出的流体组合物中的任一种。

[0015] 附图简述

[0016] 本发明可参考以下详细描述以及所附说明性图更好地理解,其中类似的元件编号相同:

[0017] 图1A描述本发明压裂特征的一个实施方案。

- [0018] 图1B描述本发明压裂特征的另一实施方案。
- [0019] 图1C描述本发明压裂特征的另一实施方案。
- [0020] 图1D描述本发明压裂特征的另一实施方案。
- [0021] 图2A描述宽裂缝内的支撑剂模式或网络的一个实施方案。
- [0022] 图2B描述窄裂缝内的支撑剂模式或网络的一个实施方案。
- [0023] 图2C描述说明性正方形裂缝内的支撑剂模式或网络的一个实施方案。
- [0024] 图2D描述分支裂缝内的支撑剂模式或网络的一个实施方案。
- [0025] 图2E描述压裂填充内的支撑剂模式或网络的一个实施方案。
- [0026] 图3A-I描述9种不同的说明性支撑剂集群。
- [0027] 图4A-J描述支撑剂集群的10种不同支撑剂组。
- [0028] 图5A-D描述4种不同的穿孔模式。
- [0029] 图6描述 ζ 电位和聚集倾向的表以及未处理二氧化硅和煤以及处理二氧化硅和煤的 ζ 电位的图。
- [0030] 图7A描述未处理的200目硅砂的照片。
- [0031] 图7B描述用7重量% SandAid™溶液处理的200目硅砂的照片。
- [0032] 图7C描述用7重量% SandAid™溶液和SandAid™交联组合物处理的200目硅砂的照片。
- [0033] 图8A描述在4盎司瓶中的用SandAid™处理并用水覆盖的200目砂的照片。
- [0034] 图8B描述在4盎司瓶中的用SandAid™和SandAid™交联组合物处理并用水覆盖的200目砂的照片。
- [0035] 图8C描述颠倒的图8A的瓶的照片,其显示一部分聚集砂落到瓶的盖端。
- [0036] 图8D描述颠倒的图8B的瓶的照片,其显示没有砂落到瓶的盖端。
- [0037] 图9A描述在竖直4盎司瓶中的用水覆盖的SandAid处理**CARBOLITE®**陶瓷支撑剂的照片。
- [0038] 图9B描述在竖直4盎司瓶中的在高温(137°C)和压力处理(420psi)以后图9A的瓶的照片。
- [0039] 图9C描述在颠倒4盎司瓶中的用水覆盖的交联SandAid™处理**CARBOLITE®**陶瓷支撑剂的照片。
- [0040] 图9D描述在颠倒4盎司瓶中的在高温(137°C)和压力处理(420psi)以后图9C的瓶的照片。
- [0041] 图10描述在MSFR试验(MSFRT)以后堆叠在彼此之上的SandAid™处理的200目砂(上部圆柱块)和交联SandAid™处理的200目砂(下部圆柱块)的照片。
- [0042] 图11A描述在恢复渗透性试验以后,SandAid™处理砂芯的照片。
- [0043] 图11B描述在恢复渗透性试验以后,交联SandAid™处理砂芯的照片。
- [0044] 本发明所用术语的定义
- [0045] 提供以下定义以帮助本领域技术人员理解本发明的详细描述。
- [0046] 术语“约”意指值在所述值的约10%内。在某些实施方案中,值在所述值的约5%内。在某些实施方案中,值在所述值的约2.5%内。在某些实施方案中,值在所述值的约1%

内。在某些实施方案中,值在所述值的约0.5%内。

[0047] 术语“基本”意指值在所述值的约10%内。在某些实施方案中,值在所述值的约5%内。在某些实施方案中,值在所述值的约2.5%内。在某些实施方案中,值在所述值的约1%内。在某些实施方案中,值在所述值的约0.5%内。

[0048] 术语“支撑剂柱、支撑剂岛、支撑剂集群、支撑剂聚集体或支撑剂凝聚体”意指多个支撑剂颗粒聚集、丛生、凝聚或者另外粘附在一起以形成离散结构。

[0049] 术语“可移动支撑剂柱、支撑剂岛、支撑剂集群、支撑剂聚集体或支撑剂凝聚体”意指在压裂、生产或注射操作期间能够重新布置的支撑剂柱、支撑剂岛、支撑剂集群、支撑剂聚集体或支撑剂凝聚体。

[0050] 术语“自修复支撑剂柱、支撑剂岛、支撑剂集群、支撑剂聚集体或支撑剂凝聚体”意指在压裂、生产和注射操作期间能够破裂和重组的支撑剂柱、支撑剂岛、支撑剂集群、支撑剂聚集体或支撑剂凝聚体。

[0051] 术语“两性”指带有正和负电荷的表面活性剂。取决于溶液的pH,该表面活性剂的净电荷可以为正、负或中性的。

[0052] 术语“阴离子的”指具有净负电荷的那些粘弹性表面活性剂。

[0053] 术语“压裂”指通过在非常高的压力下泵送流体而使地质岩层,即围绕井身的岩层破裂以提高来自油气藏的生产率的工艺和方法。本发明压裂方法使用本领域中已知的其它常规技术。

[0054] 术语“支撑剂”指在压裂操作期间悬浮于压裂液中的颗粒物质,其用于在压力释放时保持岩层以防自身关闭。本发明预期的支撑剂包括但不限于本领域技术人员熟悉的常规支撑剂,例如砂、20-40目砂、树脂涂覆砂、烧结铝土矿、玻璃珠和类似材料。

[0055] 缩写“RPM”指相对渗透率改性剂。

[0056] 术语“表面活性剂”指通过使其本身在这些界面上聚集和定位而降低液体的表面张力或者降低两种液体或液体与固体之间的界面张力的可溶或者部分可溶化合物。

[0057] 术语“粘弹性”指具有弹性性能的那些粘性液体,即在施加的应力释放时至少部分恢复其原始形式的液体。

[0058] 短语“粘弹性表面活性剂”或“VES”指可在水溶液中在抗衡离子的存在下形成胶束(球粒、不等轴、层状或液晶),由此赋予流体粘度的那类化合物。特别优选不等轴胶束,因为它们在溶液中的行为最接近地类似于聚合物。

[0059] 缩写“VAS”指用于压裂操作和压裂填充的粘弹性阴离子表面活性剂。如本文中讨论的,它们具有阴离子性质,具有钾、铵、钠、钙或镁的优选抗衡离子。

[0060] 术语“可起泡”意指在与气体混合时形成稳定泡沫的组合物。

[0061] 术语“压裂层”用于表示意欲在单一压裂处理中压裂的一个或多个岩石层。重要的是理解“压裂层”可包括一个或多于一个岩石层或地层,如通常由渗透率的差、岩石类型、孔隙率、粒度、杨氏模量、流体含量或许多其它参数中的任一种限定的。即,“压裂层”为与在给定处理中通过其将流体迫入岩石中的所有穿孔接触的一个或多个岩石层。操作员可选择同时压裂包括水区和烃区和/或高渗透率和低渗透率区(或者甚至不透水区如页岩区)等的“压裂层”。因此,“压裂层”可包含多个区域,通常称为各个层、地层、区、条纹、产油区等,并且我们以其常用方式使用这类术语以描述压裂层的部分。通常,压裂层包含油气藏,但方法

还可用于压裂水井、储存井、注入井等。还注意本发明的一些实施方案根据常规圆形穿孔(例如用成型装料产生),其通常具有穿孔隧道。然而,本发明还可以用其它类型的“穿孔”,例如通过喷射而切割成管的开口或槽实践。

[0062] 术语MSFR意指最大无砂生产率,其为在井中不具有砂或岩层颗粒的同时产生而可实现的最高生产率。

[0063] 术语气穴或气蚀意指形成围绕生产管、套管或粘砂套管的空穴,即产生围绕生产管、套管或粘砂套管的无砂体积。

[0064] 术语气蚀岩层为具有围绕生产管、套管或粘砂套管的一个或多个空穴的岩层。

[0065] 术语生产压降意指使岩层或区的内容物,例如但不限于油、气体和/或水移至套管、衬管或管中所需的压力下降。

[0066] 术语临界生产压降意指产生岩层颗粒,例如但不限于二氧化硅、粘土、砂和/或细粒到套管或者沉淀或管中所需的压力下降。

[0067] 术语聚集、凝聚或聚结岩层意指将弱加固、半加固或未加固岩层用聚集、凝聚或聚结组合物处理使得岩层足够稳定以产生低于其临界生产压降而不瓦解。

[0068] 术语相对生产压降意指可生产岩层或区的单位面积的生产压降。

[0069] 术语“gpt”意指加仑/1000加仑。

[0070] 术语“ppt”意指磅/1000加仑。

[0071] 发明详述

[0072] 发明人发现不是基于热固性塑料支撑剂或就地树脂注射的砂控制或支撑剂回流的新且不同解决方法。该新路线涉及在岩层表面、岩层颗粒、支撑剂或其混合物上形成部分或完全涂层以提高其聚集倾向的聚集组合物的金属稳定化。聚集组合物包括:1)胺/磷酸盐反应产物,2)胺组分和胺/磷酸盐反应产物,3)聚合胺;4)聚合胺和胺/磷酸盐反应产物,5)聚合胺、胺组分和胺/磷酸盐反应产物,6)胺组分,或者7)其混合物和组合。发明人认为过渡金属变得络合到聚集组合物涂层中以形成金属稳定化、加固和/或增强聚集组合物涂层。因此,当将金属盐施涂于聚集组合物涂层或涂覆支撑剂上时,处理支撑剂的结构和/或化学/物理性能和特性改变。结构和/或化学/物理性能由于聚集组合物涂层中形成金属络合物的网络结构而加固、稳定化和/或增强。发明人发现将金属盐加入聚集组合物涂层中改进本发明中所用聚集组合物涂层的热和/或机械性能和特性。关于本发明中所用聚集组合物的其它细节,读者参考美国专利Nos.7,392,847;7,956,017;8,466,094;和8,871,694;和美国公开Nos.20100212905和20130075100。

[0073] 本发明实施方案涉及组合物,其包含:(1)能够在岩层表面、岩层颗粒表面、井下流体固体表面和/或支撑剂表面上形成可变形部分或完全涂层的 ζ 电位改变或聚集组合物,其中涂层提高颗粒和表面的聚集和/或凝聚倾向以形成具有可变形涂层的颗粒集群或柱,和(2)能够改变涂覆集群或柱的性能以形成加固、稳定化和/或增强集群或柱的聚集体稳定和/或增强组合物,其中稳定化和/或增强支撑剂材料可用于压裂应用、压裂填充应用、滑溜水应用、砂填充应用、用于加固未加固或弱加固岩层的岩层加固应用,或者具有增强的 ζ 电位改变涂层(部分或完全)的支撑剂适用的任何其它应用中,其中可将聚集组合物和涂层交联组合物在处理期间的任何时间并且单独或组合地加入处理流体中,条件是涂层交联组合物在 ζ 电位改变组合物以后或者在注入用 ζ 电位改变组合物处理的支撑剂以后使用。

[0074] 水力压裂通过将压裂液以足以使目标区井下压力提高至导致或引发裂缝到岩层的目标区中的速率泵送到井眼中而形成。随着压裂或者在压裂期间注入的压裂支撑剂的小颗粒用于保持压力形成的裂缝开放,防止在注射停止并除去流体的水压时裂缝闭合。然而,弱加固的支撑剂可随时间过去而容易地产生,因此降低裂缝宽度,因此损失导流能力。砂或细粒的产生可导致穿孔以及管和泵的侵蚀,导致昂贵的修补。本发明的目的是通过加固压裂支撑剂以排除支撑剂回流的可能性并使裂缝导流能力最大化而增强砂控制效力。

[0075] 本发明描述使用交联化学以加固压裂支撑剂上的胺-磷酸盐聚集涂层结构而实现高导流能力裂缝。通常,在压裂操作期间将具有胺-磷酸盐聚集组合物处理支撑剂的压裂液泵送到井中以形成凝聚支撑剂集群。通过用过渡金属盐溶液后冲洗凝聚集群,支撑剂集群的结构可急剧改变,从而提高它们的加固程度以形成包含胺-磷酸盐反应产物涂覆支撑剂的金属稳定化聚集体的加固支撑剂集群。胺-磷酸盐反应产物处理支撑剂为柔软触感的集群,意指涂层为可变形且触摸起来柔软的。在用过渡金属盐溶液处理以后,涂层转变成硬且块状支撑剂集群,这消除了支撑剂回流的可能性以及改进随后生产期间的压裂导流能力。

[0076] 该段中的论述仅提供涉及本公开内容的信息并且不能构成现有技术。

[0077] 本发明涉及由地下岩层生产流体。更特别是,它涉及通过水力压裂刺激流过岩层。最特别是,它涉及通过支撑岩层地层中的裂缝使得支撑剂不均匀地分布于裂缝中以及在一些情况下裂缝包含具有很少或不具有支撑剂的显著空隙而使裂缝导流能力最佳化的方法。

[0078] 本发明方法的实施方案提供支撑剂放置步骤,所述步骤涉及将无支撑剂流体和含支撑剂流体的交替栓在压裂压力以上通过大量穿孔组注入压裂层的裂缝中。含支撑剂流体的栓在压裂期间和/或压裂以后在裂缝关闭时在裂缝中形成支撑剂柱、集群或岛。

[0079] 本发明方法的实施方案提供支撑剂放置步骤,所述步骤涉及将无支撑剂流体和含支撑剂流体的交替栓在压裂压力以上通过井眼中的大量穿孔组注入压裂层的裂缝中,并导致通过相邻穿孔组注入的无支撑剂流体和含支撑剂流体的栓序列以不同的速率移动通过裂缝。含支撑剂流体的栓在压裂期间和/或压裂以后在裂缝闭合时再次在裂缝中形成支撑剂柱、集群或岛。

[0080] 本发明方法的实施方案提供支撑剂放置步骤,所述步骤涉及将无支撑剂流体和含支撑剂流体的交替栓在压裂压力以上通过井眼中的大量穿孔组注入压裂层的裂缝中,并导致通过至少一对穿孔组注入的无支撑剂流体和含支撑剂流体的栓序列由注入无支撑剂流体的区域分割。含支撑剂流体的栓在压裂期间和/或压裂以后在裂缝闭合时也在裂缝中形成支撑剂柱、集群或岛。

[0081] 存在这些方法的许多任选变化方案,包括但不限于:(i)改变一些或所有无支撑剂流体栓中的无支撑剂流体,(ii)改变一些或所有含支撑剂流体栓中的含支撑剂流体,(iii)改变一些或所有含支撑剂流体中的支撑剂组成,(iv)改变一些或所有栓的栓性能,(v)改变栓的序列,(vi)改变穿孔组的数目,(vii)改变穿孔组间距,(viii)改变一些或所有组长度的长度,(ix)改变一些或所有组中穿孔的数目,或者(xii)改变其它流体性能、其它栓性能、其它压裂性能等。

[0082] 在其它变化方案中,方法在支撑剂放置步骤以后具有涉及将含支撑剂流体连续引入压裂液中的步骤,其中支撑剂具有基本均匀的粒度。该随后步骤可包括补强材料、支撑剂输送材料、其它材料或其混合物。可将流体用聚合物或者用粘弹性表面活性剂增粘。各穿孔

组中孔的数目可以为相同或不同的。所有组中孔的直径可以为相同或不同的。穿孔组的长度和分割该组的跨距可以为相同或不同的。可使用至少两种不同的穿孔组形成方法。一些组可使用欠平衡穿孔技术或过平衡穿孔技术产生。所有组中穿孔相对于优选裂缝平面的取向可以为相同或不同的。

[0083] 在另一变化方案中,岩层中产生栓脉冲的组对可由支撑剂桥联且无支撑剂流体通过其进入岩层的具有足够小穿孔的穿孔组分隔。一般而言,各个组中穿孔的数目为2-300;在某些实施方案中,数目可以为2-100。一般而言,相邻组之间的穿孔组长度为0.15-3.0米;在某些实施方案中,组长度为0.30-30米。一般而言,穿孔射孔密度为0.30个射孔/0.3。一般而言,含支撑剂栓具有80-16,000升的体积。

[0084] 在某些实施方案中,流体注射顺序由数学模型确定;和/或流体注射顺序包括对栓分散体校准;和/或由数学模型确定穿孔模式。

[0085] 在其它实施方案中,参数,包括栓体积、栓组成、支撑剂组成、支撑剂尺寸、支撑剂浓度、每穿孔组的孔数目、穿孔组长度、穿孔组间距、穿孔组取向、穿孔组射孔密度、穿孔组长度、造眼方法中的至少一个在压裂层中沿着井眼是恒定的,或者在压裂层中沿着井眼提高或降低,或者在压裂层中沿着井眼交替。

[0086] 本发明方法设计以容许在裂缝中形成支撑剂柱、集群或岛使得支撑剂柱不会平行于井眼,包括由流动通道间隔的支撑剂柱、集群或岛区域延伸遍及裂缝的整个尺寸,或者柱之间的路径形成通向井眼的路径,即支撑剂柱、集群或岛在裂缝中的分布中是分离的以形成流动通道或路径。在某些实施方案中,设计支撑剂组成和支撑剂放置步骤以降低实现比在不存在裂缝中形成的支撑剂柱、集群或岛下的裂缝导流能力更大的所需裂缝导流能力水平所需的支撑剂的量。

[0087] 根据垂直井中的垂直裂缝描述阐述本发明的一些实施方案,但同样适用于具有任何取向的裂缝和井,例如垂直或倾斜井中的水平裂缝,或者水平或倾斜井中的垂直裂缝。关于一种裂缝描述实施方案,但应当理解同时可形成多于一种裂缝。关于烃生产井描述实施方案,但应当理解本发明可用于生产其它流体如水或二氧化碳的井,例如注射或贮存井。关于常规水力压裂描述实施方案,但应当理解本发明实施方案还可包括水压裂和压裂填充。还应当理解在整个本说明书中,当浓度或量范围描述为有用或合适的等时,意欲认为该范围内的任何和每一个浓度或量,包括端点是规定的。此外,各个数值应当如由术语“约”修饰(除非已经如此修饰)读取一次,然后除非上下文中另外指出,再次读取为不如此修饰。例如,“1-10的范围”应当读取为表示沿着约1至约10之间的连续的各个和每一个可能数字。换言之,当表述一定范围时,即使仅少数具体数据点明确确定或或称为在该范围内,或者即使没有数据点称为在该范围内,应当理解发明人识别和理解该范围内的任何和所有数据点被认为是描述了的,且发明人拥有整个范围和该范围内的所有点。

[0088] 在某些实施方案中,压裂层的压裂中的支撑剂放置为压裂设计,其中压裂设计,包括穿孔模式、流体顺序、流体组成等产生裂缝内支撑剂柱、集群或岛的优越放置以提高、使裂缝中开放(空隙)空间或流动路径的量最佳化或最大化。这又确保裂缝的提高、最佳化或最大化水力传导率和由储层的增强烃产量。裂缝中(a)支撑剂柱、集群或岛,(b)支撑剂柱、集群或岛的区域,(c)流动路径或通道,或者(d)流动路径或通道的区域的产生和放置具有优点:(a)以相同质量的支撑剂产生较长(和/或较高)的裂缝,和(b)由于较大体积的裂缝为

流动路径,产生从裂缝中更有效的压裂液的裂缝清洗。

[0089] 关于常规水力压裂描述实施方案,但应当理解本发明实施方案还可包括水压裂和压裂填充。还应当理解在整个本说明书中,当浓度或量范围描述为有用或合适的等时,意欲认为该范围内的任何和每一个浓度或量,包括端点是规定的。此外,各个数值应当如由术语“约”修饰(除非已经如此修饰)读取一次,然后除非上下文中另外指出,再次读取为不如此修饰。例如,“1-10的范围”应当读取为表示沿着约1至约10之间的连续的各个和每一个可能数字。换言之,当表述一定范围时,即使仅少数具体数据点明确确定或或称为在该范围内,或者即使没有数据点称为在该范围内,应当理解发明人识别和理解该范围内的任何和所有数据点被认为是描述了的,且发明人拥有整个范围和该范围内的所有点。

[0090] 当与设计用于使其输送通过水力压裂期间使栓分散最小化的支撑剂栓混合物组合使用时,穿孔设计是特别有效的,其可通过使用本发明支撑剂组合物、聚集组合物和/或涂层交联组合物而实现。

[0091] 一般而言,压裂操作包括第一阶段,包括将填塞液注入岩层中(通常无支撑剂增粘流体),其引发裂缝形成并促进裂缝传播。压裂操作的第二阶段通常包括大量子阶段。在各个子阶段期间,将具有给定(设计或计算)支撑剂组成和浓度的含支撑剂流体栓泵送(所谓的栓子阶段)到岩层中,其后是无支撑剂流体间隔子阶段。含支撑剂流体栓和无支撑剂流体栓的体积显著影响裂缝的水力传导率,因为在裂缝中的形成和放置支撑剂柱、集群或岛。含支撑剂和无支撑剂流体栓的可重复必需的次数以实现裂缝中所需的柱分布和/或放置。可改变或使各子阶段的持续时间、支撑剂组成、支撑剂浓度和各栓中流体的性质最佳化以提高、使支撑剂柱、集群或岛放置最佳化或最大化,产生提高、改进、最佳化或最大化裂缝导流能力。

[0092] 在处理结束时,可在裂缝中形成非均匀支撑剂结构。在裂缝闭合以后,支撑剂柱挤压并在裂缝壁之间形成稳定的支撑剂形成(柱)并防止裂缝完全闭合。

[0093] 在用于压裂地下岩层的本发明水力压裂方法中,压裂序列通常包括第一阶段或者“填塞阶段”,其涉及将压裂液以足够高的流速注入井眼中,使得它在岩层中产生水力裂缝。泵送填塞阶段使得裂缝具有足够的尺寸以容纳包含含支撑剂流体的随后栓。填塞液的体积和粘度可由裂缝设计领域中的技术人员设计(例如参见“Reservoir Stimulation”,第3版, M.J.Economides, K.G.Nolte, 编者, John Wiley and Sons, New York, 2000)。

[0094] 水基压裂液为常用的,其中加入天然或合成水溶性聚合物以提高流体粘度,并且用于整个填塞液和随后支撑阶段中。这些聚合物包括但不限于瓜尔胶(包含甘露糖和半乳糖的高分子量多糖)或瓜尔胶衍生物,例如羟丙基瓜尔胶、羧甲基瓜尔胶和羧甲基羟丙基瓜尔胶。基于硼、钛、锆或铝络合物的交联剂通常用于提高聚合物的有效分子量,使得它更好地适用于高温井中。

[0095] 压裂操作的第二阶段或“支撑剂阶段”涉及向压裂液中引入固体颗粒或颗粒形式的支撑剂以形成悬浮液或淤浆。支撑阶段可分为不同压裂液,包括未增粘无支撑剂流体、增粘无支撑剂流体、未增粘含支撑剂流体,或者增粘含支撑剂流体的栓序列。该序列可包括两个或更多个定期重复的子阶段,包括涉及注入无支撑剂压裂液的“载体子阶段”和涉及注入含支撑剂压裂液的“支撑剂子阶段”。由于含有颗粒支撑材料的淤浆的定期(但不是连续的)栓,支撑剂不完全填充裂缝。而是,支撑剂形成其间具有岩层或注射流体可通过的通道或流

动路径的集群、杆、柱或岛。所泵送的支撑剂子阶段和载体子阶段的体积可以是不同的。即，载体子阶段的体积可以比支撑剂子阶段的体积更大或更小。此外，子阶段的体积可随时间过去而改变。例如，早先在处理中泵送的支撑剂子阶段可具有比稍后在处理中泵送的支撑剂子阶段更小的体积。子阶段的相对体积基于裂缝的多少表面积待由支撑剂集群、柱体、柱或岛支撑以及多少裂缝面积待为岩层流体可自由流过的开放通道而选择。

[0096] 在某些实施方案中，栓中的支撑剂组合物可包含补强和/或加固材料以提高形成的支撑剂集群、柱体、柱或岛的强度并防止它们在裂缝闭合期间坍塌。通常，将补强材料加入一些支撑剂子阶段中。另外，支撑剂和补强材料的浓度可在整个支撑剂阶段中连续、定期或间歇式地改变。作为实例，补强材料和/或支撑剂的浓度在2个随后支撑剂子阶段中可以为不同的。在方法的一些应用中也可以为合适或可行的是将补强材料在整个支撑剂阶段中，在载体和支撑剂子阶段之间以连续方式引入。换言之，补强材料的引入可以不仅限于支撑剂子阶段。在某些实施方案中，补强材料的浓度在整个支撑剂阶段期间不改变；在支撑剂阶段期间单一地提高；或者在支撑剂阶段期间单一地降低。

[0097] 可固化或可部分固化的树脂涂覆支撑剂可用作补强和加固材料以形成支撑剂集群。用于特定井底静态温度(BHST)和特定压裂液的合适树脂涂覆支撑剂的选择是有经验的工作者熟知的。另外，有机和/或无机纤维可用于补强支撑剂集群。这些材料可与树脂涂覆支撑剂组合或分开地使用。可将这些纤维改进以具有单独的粘合剂涂层或者被在它通过裂缝时可溶于压裂液中的非粘合剂物质层涂覆的粘合剂涂层。由粘合剂材料制成的纤维可用作被在它通过裂缝时在地下温度下可溶于压裂液中的非粘合剂物质涂覆的补强材料。金属颗粒为补强材料的另一优选，并且可使用铝、降低腐蚀的含钢专用添加剂以及其它金属和合金生产。可将金属颗粒成型以类似于球并测量为0.1-4mm。在某些实施方案中，所用纤维如金属颗粒具有细长形状，其具有大于5:1的纵横比(长度:宽度或直径)，例如长于2mm的长度和10-200 μ m的直径。另外，有机或无机物质、陶瓷、金属或金属基合金板可用作补强材料。这些板可以为圆盘或矩形形状且具有长度和宽度使得对于所有材料，三个维中任何两个之间的比为大于5:1。

[0098] 支撑剂和流体选择也是本发明方法中的可调节因素。选择支撑剂组合物和流体组合物以提高、使裂缝闭合以后裂缝内支撑剂集群、柱体、柱和岛的强度最佳化或最大化。支撑剂集群应在完全裂缝闭合应力下保持合理的残余厚度。这确保通过在支撑剂集群之间形成的开放通道的流体流提高。在这种情况下，支撑剂填充层渗透性同样对提高井生产率而言不是决定性的。因此，支撑剂集群可成功地使用其颗粒对用于感兴趣岩层中的标准水力压裂中而言太弱的砂产生。支撑剂集群也可由不适于常规压裂的具有非常宽的粒度分布的砂制成。这是重要的优点，因为砂成本实质性小于陶瓷支撑剂。另外，在应用裂缝闭合负载期间砂粒的破坏可改进由砂粒组成的集群的强度。这可能由于砂支撑剂颗粒的裂化/破坏降低集群孔隙率并提高支撑剂紧实度而发生。泵送到裂缝中以产生支撑剂集群的砂不需要良好的颗粒性能，即通常理想的颗粒窄直径分布。例如，为执行该方法，可以为合适的是使用50,000kg砂，其中10,000-15,000kg具有0.002-0.1mm的颗粒直径，15,000-30,000kg具有0.2-0.6mm的颗粒直径，且10,000-15,000kg具有0.005-0.05mm的颗粒直径。应当指出在现有(常规)水力压裂方法中需要约100,000kg的比砂更昂贵的支撑剂以得到产生的裂缝中类似的水力传导率值。

[0099] 在某些实施方案中,一些或所有支撑剂子阶段包括具有包含处理支撑剂的支撑剂组合物的栓,且一些或所有载体子阶段具有聚集组合物和/或导致支撑剂颗粒粘附、聚集或凝聚和/或使支撑剂涂层稳定或交联的本发明涂层交联组合物。

[0100] 在方法的某些实施方案中,压裂操作可包括在第二阶段以后的第三阶段或“收尾阶段”,其涉及连续引入一定量的支撑剂。如果使用的话,压裂操作的收尾阶段类似于常规压裂处理,其中将分选好的常规支撑剂的连续床放入相对接近井眼的裂缝中。在某些实施方案中,收尾阶段与第二阶段不同的是连续放置分选好的支撑剂,即具有基本均匀颗粒尺寸的支撑剂。收尾阶段中的支撑剂强度足以防止在它经受裂缝闭合时发生的应力时支撑剂压碎(粉碎)。支撑剂在该阶段的作用是防止裂缝闭合,因此提供井眼附近良好的裂缝导流能力。该第三阶段中所用支撑剂应具有类似于常规支撑剂的性能。

[0101] 在某些实施方案中,压裂操作设计(穿孔的数目、尺寸和取向以及产油区的穿孔分布)包括充当给定支撑剂栓的“栓分离器”的穿孔模式,即使注入单一均匀岩层中(即,即使压裂层为单一均匀岩层)。穿孔模式导致向下泵送到井眼中的支撑剂栓分离成在特定区的裂缝内的预定数目的分离较小栓。可使支撑剂栓的数目和相应的完井设计最佳化以实现产生的水力裂缝的优秀性能。

[0102] 在某些实施方案中,泵送支撑剂栓以产生水力裂缝的方法,包括支撑剂集群、柱体、柱或岛的网络和流动路径,或者包含集群、柱体、柱或岛的富支撑剂区和贫支撑剂区的网络,其中流动路径隔离支撑剂集群、柱体、柱或岛且贫支撑剂区隔离富支撑剂区。支撑剂填充层内的互连路径或贫支撑剂区形成从其顶点到井眼贯穿裂缝的通道网络。通道网络导致产生的水力裂缝的有效水力传导率显著提高。载体流体组成、支撑剂流体组成、栓的顺序、栓性能、穿孔模式和/或其它压裂操作参数可改变以提高、使水力裂缝导流能力最佳化或最大化,其中穿孔模式如上所述充当“栓分离器”。

[0103] 应当指出尽管关于其中压裂层为单一岩层的情况描述了一些实施方案,它不限于用于单一层中。压裂层可以为由多个可渗透层构成的单一产油区。压裂层也可由多于一个产油区构成,所述产油区由一个或多个不可渗透或几乎不可渗透的岩层如页岩层隔离的多于一个的产油区构成,且各个产油区和各个页岩层又可由多个岩层构成。在一个实施方案中,各个产油区包含多个穿孔集群且本发明方法在单一处理中在多于一个产油区中进行。在其它实施方案中,在单一压裂处理中,将至少一个产油区通过该方法处理,并将至少一个产油区常规处理。结果是多于一个裂缝,其中至少一个包含根据本发明方法不均匀地放置的支撑剂。在另一实施方案中,压裂层由一个或多个不可渗透或几乎不可渗透的岩层如页岩层隔离,且各个产油区和各个页岩层又可由多个岩层构成,且至少一个产油区包含多个穿孔集群且本发明方法在单一处理中在至少一个产油区中进行,但设计工作使得在所有产油区中以及在任何中间不可渗透区中形成单一裂缝。当然,任何实施方案可在一个井中可执行多于一次。

[0104] 进行的模拟显示给定岩层需要的穿孔集群的数目通常可以为1-100,但对一些岩层可以为高达300。柱的合适尺寸取决于大量因素,例如“栓表面体积”(淤浆流速和栓持续时间的乘积)、集群的数目、向岩层中的泄漏速率等。计算显示栓持续时间对产生的不均匀裂缝的总生产率而言的重要性。许多储层可能要求栓持续时间以跨越例如2-60秒的范围(对于3,200-16,000升/分钟(20-100桶/分钟(bpm))的典型压裂工作,给定流速范围,这对应

于约80-16,000升(0.5-100桶(bb1))的栓表面体积)。其它储层要求支撑剂栓持续时间(如在表面设备中测量)为至多例如5分钟(给定3,200-16,000升/分钟(20-100bpm)的流速,16,000-79,500升(100-500bb1)压裂液)。最后,对于其中一部分裂缝应被支撑剂均匀覆盖的那些处理,栓可持续10-20分钟和更长。此外,栓持续时间也可在整个处理中改变以改变单一水力裂缝内的特性柱足迹。栓持续时间的典型范围与上文刚刚详述的相同。例如,泵送进度表可以以1分钟长栓开始,并以5秒长支撑剂栓结束泵送,它们之间具有5秒无支撑剂层段。

[0105] 支撑剂回流控制和加固

[0106] 在压裂应用期间,将砂和支撑剂泵送到裂缝中以保持它为开放的。如果未加固,则支撑剂可随产生的流体或气体回流,这可导致支撑剂填充层传导率损失。产生的支撑剂还可侵蚀生产管、井下和表面设备,这可导致昂贵的修补和停机时间。本发明一个实施方案是在压裂操作期间泵送本发明 ζ 改变材料/化学品(例如SandAid™、胺组分、聚乙烯基吡啶等)以防止支撑剂回流。 ζ 改变材料涂覆在砂或支撑剂上并均匀地涂布和使支撑剂凝聚。材料的凝聚强度取决于许多条件,例如温度、支撑剂的矿物学、水组合物、盐离子、液面下降速率等。这些中的一些可不利地影响凝聚强度,并且在那些情况下,我们仍可看到支撑剂回流。为进一步提高 ζ 改变材料的凝聚强度和加固支撑剂填充层,加入交联剂或交联剂的组合以将涂层和聚集的支撑剂稳定化、增强和/或加固,其中交联剂包括无机交联剂、有机交联剂或其混合物和组合。交联剂设计用于形成离子化学键、共价键、其它键合相互作用(氢键结合、静电吸引力等)或其混合物和组合以增强支撑剂填充层、压裂填充层、未加固砂、岛、集群和/或柱中的加固颗粒。支撑剂填充层、压裂填充层、未加固砂、岛、集群和/或柱的增强会降低砂、细粒和/或支撑剂生产,并且由于增强支撑剂填充层、压裂填充层、未加固砂、岛、集群和/或柱的较高加固,它们会支撑较高的液面下降速率和可能的井底压力(BHP)。交联支撑剂填充层、压裂填充层、未加固砂、岛、集群和/或柱容许较高的操作温度并降低 ζ 改变材料在生产流体中的溶解速率。与未交联支撑剂填充层、压裂填充层、未加固砂、岛、集群和/或柱相比,降低溶解速率更长时间地降低支撑剂回流。交联支撑剂填充层、压裂填充层、未加固砂、岛、集群和/或柱还具有附加优点,因为它们使本发明 ζ 改变材料的使用温度极限提高至约400°F的温度。基于聚乙烯基吡啶聚集组合物的一些新材料已经具有在凝聚中比胺-磷酸盐反应产物聚集组合物如SandAid™更好的热稳定性。

[0107] 本发明实施方案涉及支撑剂回流控制和加固的方法,其包括将岩层、弱加固岩层或未加固岩层用聚集有效量的本发明 ζ 电位改变或聚集组合物和涂层交联有效量的涂层交联剂涂覆处理,其中聚集有效量足以在岩层的表面、岩层细粒、支撑剂或岩层中的其它固体材料的表面上形成部分或完全涂层,其中涂层改变表面的聚集倾向,涂层交联有效量足以通过形成交联涂层而稳定或增强涂层。本发明实施方案还涉及其上具有交联聚集组合物涂层的表面。

[0108] 砂和细粒控制和加固

[0109] 来自井的油气生产期间的砂和细粒产生是全球的大问题。砂和细粒产生导致对井眼的频繁清洗和处理以保持生产。细粒和砂产生还可侵蚀生产管、井下和表面泵和设备,这可导致昂贵的修补和停机时间。本发明第二实施方案为用本发明 ζ 改变材料/化学品(例如胺-磷酸盐反应产物、聚乙烯基吡啶、聚烯胺等)处理岩层以降低或防止砂和细粒产生。 ζ 改变材料涂覆细粒、砂和/或支撑剂并均匀涂布在表面上,从而改变细粒、砂和/或支撑剂的凝

聚性能。聚集降低或防止细粒迁移以及砂的产生,因此消除或降低对井的频繁清洗或油井维修。 ζ 改变材料的凝聚强度取决于许多条件,例如温度、支撑剂的矿物学、水组合物、盐离子、液面下降速率等。这些中的一些可不利地影响凝聚强度,并且在那些情况下,可发生砂和/或细粒产生。为进一步提高 ζ 改变材料的凝聚强度和加固砂或岩层,将有机交联剂、无机交联剂或其混合物和组合加入涂层中以提高强度、硬度、稳定性和加固。改进的强度、硬度、稳定性和加固降低或防止砂和细粒产生并容许较高的液面下降速率。交联还使材料在较高的温度下工作并降低材料在生产流体中的溶解速率。降低溶解速率较长时间地降低或防止砂和细粒产生。该方法可用于开放孔和空穴、套管和穿孔井、筛网、有槽衬管、可膨胀筛网、套管井眼砾石填充层、开孔砾石填充层、高速率水填充层和尖端筛网、压裂外压裂。

[0110] 本发明实施方案涉及砂和细粒控制和加固方法,其包括将岩层、弱加固岩层或未加固岩层用聚集有效量的本发明 ζ 电位改变或聚集组合物和涂层交联有效量的涂层交联剂处理,其中聚集有效量足以在岩层的表面、岩层细粒、砂或者岩层中的其它固体材料的表面上形成部分或完全涂层,其中涂层改变表面的聚集倾向,涂层交联有效量足以通过形成交联涂层而稳定或增强涂层。本发明实施方案还涉及其上具有交联聚集组合物涂层的表面。

[0111] 通过筛网处理

[0112] 在其它实施方案中,本发明 ζ 改变组合物可随砂筛使用以改进砂和细粒控制,降低砂和细粒迁移到生产流体中。一般而言,砂筛用于控制砂和细粒共同产生,但随着时间过去,筛网变得被从岩层向生产管迁移的细粒堵塞。当堵塞时,通常将筛网用酸或溶剂处理以清洗它们,其中处理可以为频繁的。如果在安装筛网以后,将岩层用本发明 ζ 改变组合物处理,则筛网具有改进的砂和细粒控制,降低或防止细粒迁移,并且筛网持续更久而不需要清洗操作。还可将近井身区域用交联的本发明 ζ 改变组合加固以降低或防止砂产生。

[0113] 本发明实施方案是通过筛网处理的方法,包括通过生产筛网将岩层、弱加固岩层或未加固岩层用聚集有效量的本发明 ζ 电位改变或聚集组合物和涂层交联有效量的涂层交联剂处理,其中聚集有效量足以在岩层的表面、岩层细粒、支撑剂砂或者岩层中的其它固体材料的表面上形成部分或完全涂层,其中涂层改变表面的聚集倾向,涂层交联有效量足以通过形成交联涂层而稳定或增强涂层。本发明实施方案还涉及其上具有交联聚集组合物涂层的表面。

[0114] 涂覆支撑剂

[0115] 在压裂期间,树脂涂覆支撑剂可用于:a)降低支撑剂的成岩并防止在孔中形成沉淀物,所述沉淀物阻塞孔,降低岩层渗透率,从而使导流能力与未涂覆支撑剂相比更缓慢地下降,b)降低岩层压力下的支撑剂压碎和细粒产生,例如树脂涂覆支撑剂保持细粒在填充层中并降低或防止细粒迁移通过支撑剂填充层以及导流能力削弱,c)将涂覆支撑剂在应力和热下聚集或熔合,从而降低或防止生产期间支撑剂回流,和/或d)降低支撑剂与其它流体添加剂的相互作用。然而,树脂涂覆支撑剂通常仅在装置或生产设备中以相当的成本生产。本发明实施方案涉及使用 ζ 改变组合物产生树脂涂覆支撑剂以部分或完全涂覆支撑剂和交联组合物以加强、增强和/或稳定涂覆支撑剂和/或涂覆支撑剂的聚集体的方法。本发明涂覆支撑剂可以在生产设备中现场和/或井下生产。

[0116] 涂覆支撑剂生产方法

[0117] 本发明实施方案涉及生产涂覆支撑剂的方法,其包括步骤:随着搅拌或混合而使

支撑剂和本发明 ζ 改变组合物接触。搅拌或混合可在搅拌釜反应器、具有螺丝钻的混合罐、滚动罐或生产设备中的其它混合反应器中实现。接触持续足够的时间以使 ζ 改变组合物部分或完全涂覆支撑剂。 ζ 改变组合物为液体,并且在用或不用混合助剂而与砂或支撑剂接触时会在支撑剂表面上形成部分或完全薄膜。在其它实施方案中,将 ζ 改变组合物滴在支撑剂上以涂覆它。涂层为足够软的并且使床混合和搅拌。为使涂层为硬的,可随着搅拌将包含有机交联剂、无机交联剂或其混合物和组合的交联组合物作为金属盐水溶液泵送或注射到涂覆支撑剂中。然后可将材料用水洗涤以得到硬涂覆支撑剂,然后可将其在压裂、压裂填充或砂砾填充操作期间泵送到井下。

[0118] 在其它实施方案中,涂覆支撑剂也可通过在将支撑剂涂覆以前将有机交联剂包含在 ζ 改变材料中而制备。在涂覆以后,使材料经受热以增强支撑剂上的涂层。

[0119] 在其它实施方案中,也可将软涂覆支撑剂加入压裂、压裂填充或砂砾填充流体中,然后将包含有机交联剂、无机交联剂或其混合物和组合的交联组合物加入流体中以在流体行进到井下时将软涂覆支撑剂交联以便在将支撑剂迫入压裂期间在岩层中产生的裂缝中时以可控速率在井下形成增强的涂覆支撑剂。

[0120] 在其它实施方案中,支撑剂可通过将 ζ 改变组合物以足以在表面上或者在流体行进到井下时或者在压裂期间将支撑剂迫入岩层中时形成部分和/或完全涂覆支撑剂的量加入包含支撑剂的流体中而产生。在某些实施方案中,可将本发明交联组合物在表面上、在流体行进至井下时或者在流体进入岩层中时、在表面上加入 ζ 改变组合物以后、在流体行进至井下时或者在流体进入岩层中时和/或在支撑剂放置在岩层中以后与 ζ 改变组合物并流地加入流体中。增强可在接触时进行或者可在表面上加热以后、在流体行进至井下时、在流体行进至岩层中时或者在支撑剂放入岩层中时进行。

[0121] 在支撑剂填充和压裂中加固近井身

[0122] 本发明其它实施方案涉及包括以下步骤的方法:用本发明 ζ 改变组合物处理支撑剂以在压裂或补救处理期间形成涂覆支撑剂填充层用于支撑剂回流控制。 ζ 改变组合物然后通过本发明交联组合物交联以加固井身附近的支撑剂填充层,留下远井身材料未交联。加固部分降低或防止任何砂产生,因为它具有强加固或强度。未加固的 ζ 改变组合物通过有效地锁定它们而帮助防止形成细粒迁移。交联所有涂层导致细粒控制活性的损失,这对支撑剂填充层而言是有害的。交联的涂覆支撑剂设计具有良好加固强度以及细粒控制能力。

[0123] 在补救砂和细粒控制中加入近井身

[0124] 砂和细粒控制的其它实施方案涉及包括以下步骤的方法:将岩层用本发明 ζ 改变组合物处理,然后通过将岩层用交联组合物处理而加固近井身部分,留下远井身材料未交联。近井身加固降低或防止开放孔中洞穴的砂产生,而远至岩层中的材料通过与 ζ 改变组合物聚集而降低或防止细粒迁移。

[0125] 煤床加固以防止煤细粒迁移

[0126] 在煤床甲烷生产期间,来自煤片的细粒迁移并阻塞孔并阻碍气体生产。在另一实施方案中,煤细粒在煤床甲烷生产中通过本发明 ζ 电位改变化学品凝聚。 ζ 改变材料可通过将该材料在盐水、水或压裂液中泵送而用于处理煤床(线性或交联)。处理的床可通过加入本发明交联组合物而进一步加固,其中交联组合物为水溶液,其在将处理区域用该溶液洗涤时使本发明 ζ 改变组合物交联。当将材料泵送到岩层中时,有机交联剂通过热得到活化,

并使 ζ 改变材料交联并将煤床加固。该方法增强虫孔和空穴稳定性,因而增强CBM井。

[0127] 通过形成可降解滤饼并用 ζ 改变化学品处理而使岩层的渗透率均等

[0128] 本发明还涉及通过将滤饼用本发明聚集交联组合物进一步处理使得滤饼降低或防止细粒和砂产生或者提高细粒和砂控制而进一步加固用聚集组合物处理的岩层。交联可通过在滤饼形成以后以及在用聚集组合物处理以后将交联组合物泵送到水中而进行。

[0129] 在水平或垂直井中处理岩层

[0130] ζ 改变材料随处理流体和支撑剂注入。水或盐水处理流体中的涂层交联组合物可以在末端泵送以将 ζ 改变材料涂层交联。在随流体和支撑剂泵送以前也可将其它交联剂也与 ζ 改变材料混合。

[0131] 补救处理

[0132] 用下文提到的流体注射。可在末端泵送在处理流体的水、盐水中的金属交联离子以将 ζ 改变材料交联。在随流体和支撑剂泵送以前也可将其它交联剂也与 ζ 改变材料混合。

[0133] 化学砂控制

[0134] 本发明方法和体系的实施方案涉及砂控制,其中将有效量的具有或不具有聚集体稳定和/或增强组合物的聚集、凝聚或聚结组合物注入可生产岩层或其区中,其中组合物改变岩层和/或岩层颗粒表面的聚集潜势和/或 ζ 电位以化学增强岩层或其区内的特定聚集、凝聚或聚结,且交联组合物增强处理的颗粒,由此降低,基本消除或者消除岩层颗粒的共同产生。该方法包括将有效量的聚集、凝聚或聚结组合物放入现有井下可生产岩层或区中,导致岩层颗粒粘合在一起和/或粘合在岩层表面上以形成聚结岩层或其区。在聚结以后,聚结岩层可以以较高的基本无砂速率和/或较高的无砂速率生产烃和/或液体,因此使岩层或区的无砂生产速率最大化。可使用现有生产管、衬管或设备或者使用专门设计的工作钻柱将组合物注入岩层或其区中。当然,取决于待实现的所需结果,可将该处理送入可生产岩层的多个区、岩层的长层段或者整个岩层中。

[0135] 增强的砂砾或裂缝填充

[0136] 本发明方法和体系的实施方案涉及砂砾和/或裂缝填充可生产岩层或其中的区,其中方法或体系包括对岩层或其区的预处理、就地处理和/或后处理以增强砂控制或降低经受砂砾填充和/或裂缝填充操作的井的岩层颗粒物伴随生产。该处理涉及向岩层或其区中注入足以改变岩层或区表面和岩层颗粒的聚集潜势和/或 ζ 电位,导致减少、基本消除或消除包括砂、颗粒和/或细粒在内的岩层颗粒的伴随生产的有效量的具有或不具有聚集体稳定和/或增强组合物的聚集、凝聚或聚结组合物。砂砾填充为用于防止产生岩层砂的砂控制方法。在砂砾填充操作中,将钢筛放入井眼中,并将周围环面用制备的具有特殊尺寸的砂砾填充,所述砂砾设计用于防止岩层颗粒通过引入的砂砾填充层。引入制备的砂砾导致岩层或其区稳定化,同时导致对井生产率的最小削弱。裂缝填充为生产率增强操作,其中可生产岩层在压力下压裂。在压裂期间或以后,将包含支撑剂以及通常加固组合物的流体注入岩层中以保持裂缝开放,从而容许增强的生产。尽管传统砂砾填充和裂缝填充降低岩层颗粒伴随生产是有用的,未完全抑制岩层颗粒的迁移,并且仍可发生筛网阻塞和下游设备损坏。然而,该岩层颗粒伴随生产可通过在砂砾填充或裂缝填充以前、期间或以后用本发明聚结组合物处理而降低、基本消除或消除。

[0137] 在裸井中增强可膨胀筛网功能

[0138] 本发明方法和体系的实施方案涉及在涉及在裸井中使用可膨胀筛网的完井操作中增强岩层颗粒伴随生产的方法和体系。该方法涉及将可生产岩层、岩层内的层段或岩层内的区用足以改变岩层或区表面和岩层颗粒的聚集潜势和/或 ζ 电位,导致降低、基本消除或消除包括砂、颗粒和/或细粒在内的岩层颗粒的伴随生产的有效量的具有或不具有聚集体稳定和/或增强组合物的聚集、凝聚或聚结组合物预处理、就地处理和/或后处理。降低、基本消除或消除岩层颗粒的伴随生产降低筛网阻塞,从而在相同或较高相对生产压降下提高筛网寿命和生产寿命。

[0139] 在套管井中增强可膨胀筛网功能

[0140] 本发明方法和体系的实施方案涉及在涉及在套管井中使用可膨胀筛网的完井操作中增强岩层颗粒伴随生产的方法和体系。该方法涉及将可生产岩层、岩层内的层段或岩层内的区用足以改变岩层或区表面和岩层颗粒的聚集潜势和/或 ζ 电位,导致降低、基本消除或消除包括砂、颗粒和/或细粒在内的岩层颗粒的伴随生产的有效量的具有或不具有聚集体稳定和/或增强组合物的聚集、凝聚或聚结组合物预处理、就地处理和/或后处理。降低、基本消除或消除岩层颗粒的伴随生产降低筛网阻塞,从而在相同或较高相对生产压降下提高筛网寿命和生产寿命。

[0141] 在裸井中增强独立筛功能

[0142] 本发明方法和体系的实施方案涉及在涉及在裸井中使用独立筛的完井操作中增强岩层颗粒伴随生产的方法和体系。该方法涉及将可生产岩层、岩层内的层段或岩层内的区用足以改变岩层或区表面和岩层颗粒的聚集潜势和/或 ζ 电位,导致降低、基本消除或消除包括砂、颗粒和/或细粒在内的岩层颗粒的伴随生产的有效量的具有或不具有聚集体稳定和/或增强组合物的聚集、凝聚或聚结组合物预处理、就地处理和/或后处理。降低、基本消除或消除岩层颗粒的伴随生产降低筛网阻塞,从而在相同或较高相对生产压降下提高筛网寿命和生产寿命。

[0143] 在套管井中增强独立筛功能

[0144] 本发明方法和体系的实施方案涉及在涉及在套管井中使用独立筛的完井操作中增强岩层颗粒伴随生产的方法和体系。该方法涉及将可生产岩层、岩层内的层段或岩层内的区用足以改变岩层或区表面和岩层颗粒的聚集潜势和/或 ζ 电位,导致降低、基本消除或消除包括砂、颗粒和/或细粒在内的岩层颗粒的伴随生产的有效量的具有或不具有聚集体稳定和/或增强组合物的聚集、凝聚或聚结组合物预处理、就地处理和/或后处理。降低、基本消除或消除岩层颗粒的伴随生产降低筛网阻塞,从而在相同或较高相对生产压降下提高筛网寿命和生产寿命。

[0145] 用于完井的体系和方法

[0146] 本发明体系和方法的实施方案涉及使工作钻柱运行至包括可生产岩层或区在内的井中,其中工作钻柱包含接合管的组合和选择打眼枪、注射封隔器和/或循环控制阀以将有效量的具有或不具有聚集体稳定和/或增强组合物的聚集、凝聚或聚结组合物直接置于岩层中,其中有效量足以改变岩层或区表面和岩层颗粒的聚集潜势和/或 ζ 电位,导致经或者不经预冲洗或后冲洗而降低、基本消除或消除包括砂、颗粒和/或细粒在内的岩层颗粒的伴随生产。

[0147] 本发明体系和方法的实施方案涉及使旋管运行至包括可生产岩层或区在内的井

中,其中旋管包含多个打眼枪、注射封隔器和循环控制阀以将有效量的具有或不具有聚集体稳定和/或增强组合物的聚集、凝聚或聚结组合物直接置于岩层中,其中有效量足以改变岩层或区表面和岩层颗粒的聚集潜势和/或 ζ 电位,导致经或者不经预冲洗或后冲洗而降低、基本消除或消除包括砂、颗粒和/或细粒在内的岩层颗粒的伴随生产。

[0148] 本发明体系和方法的实施方案涉及使旋管与一个或多个井下工具组合运行至包括可生产岩层或区在内的井中以将有效量的具有或不具有聚集体稳定和/或增强组合物的聚集、凝聚或聚结组合物直接置于岩层中,其中有效量足以改变岩层或区表面和岩层颗粒的聚集潜势和/或 ζ 电位,导致经或者不经预冲洗或后冲洗而降低、基本消除或消除包括砂、颗粒和/或细粒在内的岩层颗粒的伴随生产。

[0149] 本发明体系和方法的实施方案涉及将井用至岩层内的有效量的具有或不具有聚集体稳定和/或增强组合物的聚集、凝聚或聚结组合物处理,其中有效量足以改变岩层或区表面和岩层颗粒的聚集潜势和/或 ζ 电位,导致降低、基本消除或消除通过现有生产管的包括砂、颗粒和/或细粒在内的岩层颗粒的伴随生产。

[0150] 本发明体系和方法的实施方案涉及通过在钻探到可生产岩层或区中以前、期间或以后将钻井液用至岩层中的有效量的具有或不具有聚集体稳定和/或增强组合物的聚集、凝聚或聚结组合物置换而使井完善到可生产岩层或区,其中有效量足以改变岩层或区表面和岩层颗粒的聚集潜势和/或 ζ 电位,导致降低、基本消除或消除包括砂、颗粒和/或细粒在内的岩层颗粒的伴随生产。

[0151] 栓顺序和不均匀支撑剂放置

[0152] 关于作为许可模块或者作为总压裂体系的一部分的裂缝模拟工具的各种软件工具是市售的,例如可以以商品名称FRACCADE由Schlumberger Oilfield Services得到的水力压裂设计和评估工程应用,其可以以商品名称CADE OFFICE得到的用于井构造、生产和干涉的一组联合工程应用得到。例如,FRACCADE模拟工具可以以以下模块得到:商品名称DATAFRAC的闭合试验/校准模块;PSG模块;APM模块;最佳化子模块;P3D模拟器;酸压裂模拟器;多层裂缝子模块;等等;其可用于不均匀支撑剂放置(HPP)工作或者可以由技术人员适当地改良而用于HPP工作。例如,可将PSG模块用分散运算法则改良以产生波动支撑剂泵送进度表。

[0153] 模型的设计和更新可包括测定输送的支撑剂的量。例如,初始模型可解决最佳化问题以测定待用于实现特定裂缝尺寸的支撑剂的量。然后可使用来自解决问题的结果开发初始支撑剂放置进度表。如本文所用“支撑剂放置进度表”指将支撑剂放入裂缝中的进度表,并且可包括泵送进度表、穿孔策略等或其组合。泵送进度表为准备用于指定在具体处理期间待泵送的流体的顺序、类型、含量和体积的计划。穿孔策略为在井眼套管中输送并处理流体流通过某些穿孔和/或抑制流过其它穿孔的计划,并且可包括例如堵塞和/或打开现有穿孔或者制造新穿孔以增强传导率和控制裂缝生长。

[0154] 支撑剂放置进度表可包括改变处理流体中的支撑剂浓度特征。另外,支撑剂浓度特征可根据分散方法改变。例如模型可包括工艺控制运算法则,其可用于改变表面支撑剂浓度以在穿孔间隔输送特定支撑剂栓浓度特征。在正常泵送方法下,注入井眼中的支撑剂栓经受分散和伸长并放松支撑剂栓的导前和尾部边缘处支撑剂浓度的“锐度”。对于均匀的支撑剂浓度特征,表面浓度特征可通过颠倒栓分散问题的解决方法而解决。分散因此可以

为从初始表面值“校正”栓浓度特征至特定井下特征的机制。

[0155] 参考E.L.Cussler, Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems, Cambridge University Press, 第89-93页(1984), 下文关于泰勒分散问题—管中牛顿流体的层流, 显示可解决的方程式体系的实例, 其中溶液为稀的, 且质量传输仅通过径向扩散和轴向对流。基本上任何流体机械问题可用以上体系取代, 包括湍流或层流、牛顿或非牛顿流体和具有或不具有颗粒的流体。在实践中, 限定井下浓度特征, 并以反相方式解决方程式以测定初始条件, 例如支撑剂添加速率, 以实现特定井下栓性能。

[0156] 方程式可包括例如:

$$[0157] \quad \bar{c}_1 = \frac{M}{\sqrt{4\pi E_z t}} e^{-(z-v^0 t)^2/4E_z t}$$

[0158] 其中M为脉冲中的总溶质(其浓度待在具体井下位置限定的材料), R_0 为栓行进通过的管的半径, z 为沿着管的距离, v^0 为流体速度, 且 t 为时间。分散系数 E_z 可显示为:

$$[0159] \quad E = \frac{(R_0 v^0)^2}{48D}$$

[0160] 其中 D 为扩散系数。得到该解决方法的方程式体系如下。变量定义可在E.L.Cussler, Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems, Cambridge University Press, 第89-93页(1984)中找到。

$$[0161] \quad \frac{\partial \bar{c}_1}{\partial \tau} = \left(\frac{v^0 R_0}{48D} \right) \frac{\partial^2 \bar{c}_1}{\partial \zeta^2}$$

[0162] 其服从条件:

$$[0163] \quad \tau = 0, \text{ all } \zeta, \bar{c}_1 = \frac{M}{\pi R_0^2} \delta(\zeta)$$

$$[0164] \quad \tau > 0, \zeta = \pm\infty, \bar{c}_1 = 0$$

$$[0165] \quad \tau > 0, \zeta = 0, \frac{\partial \bar{c}_1}{\partial \tau}$$

[0166] 以上方程式体系通常可用于设计栓或连续的任何井下支撑剂浓度特征。可颠倒向下至井眼的流体中颗粒材料流分散体的解决方法以计算压裂液中支撑剂的相应表面浓度。工艺控制技术然后可取得该表面浓度进度表并因此使支撑剂均衡。例如, 可将表面浓度进度表代入到模型中, 将支撑剂放置进度表对模型调整和根据支撑剂放置进度表输送支撑剂。

[0167] 例如当泵送贫支撑剂流体时, “无栓”的泵送时间为HPP支撑剂放置进度表中的关键参数之一。“无栓”参数可控制裂缝中产生的柱体的柱之间的距离。太高的“无栓”时间可产生收聚点, 其中裂缝由于两个柱体的柱之间缺乏支撑而至少部分坍塌的区域。收聚点或收聚可阻断裂缝导流能力以及因此影响生产。

[0168] 适于执行不均匀支撑剂放置的计算机软件的另一实例在2008年11月18日出版的美国专利No.7,451,812中找到,但任何栓注射、栓排序和栓交替协议可用于生产和/或改进支撑剂岛放置。

[0169] 在第一位近似值中,裂缝中两个相邻柱体柱之间的距离L可通过以下依赖关系计算:

$$[0170] \quad L = \frac{t_{noslug} \cdot Q_{rate}}{2 \cdot w_{frac} \cdot H_{frac}}$$

[0171] 其中 t_{noslug} 为不泵送支撑剂的泵送时间, Q_{rate} 为泵流速, w_{frac} 为裂缝宽度,且 H_{frac} 为裂缝高度。分子因此包括无支撑剂栓的总体积。在分母中,2的因子说明2个裂缝翼。

[0172] 收聚可在距离L小于临界值 L_{crit} 的任何时候发生,其中:

$$[0173] \quad L = \frac{t_{noslug} \cdot Q_{rate}}{2 \cdot w_{frac} \cdot H_{frac}}$$

[0174] 以上方程式中右侧的分子中的两个参数可在处理期间控制,而分母中的两个参数不控制,并且可在处理期间改变。

[0175] 收聚结果可以为戏剧性的。总裂缝导流能力可被认为是裂缝的不同部分的一连串水力导流能力。因此,总导流能力可由较小传导裂缝部分的导流能力支配。在收聚的情况下,裂缝导流能力可等于发生收聚的区域的导流能力。

[0176] 简化方程式可用于计算裂缝导流能力。裂缝导流能力与裂缝宽度的三次幂成比例。

$$[0177] \quad k \sim w^3$$

[0178] 其中k为裂缝导流能力,且w为裂缝宽度。

[0179] 在收聚区域中,裂缝宽度可以为约0.05mm或更小,该宽度是由于裂缝壁的天然粗糙度。在其中存在很少至不存在壁粗糙度的极端情况下,裂缝宽度基本等于零(0),如为有效裂缝导流能力。

[0180] 预期形成的柱和岩层的机械性能,例如杨氏模量、泊松比、岩层有效应力等可对裂缝模拟和处理设计具有大的影响。例如,可在设计初始模型期间解决根据岩层机械性能的最佳化问题以使裂缝内的开放通道体积最大化。

[0181] 杨氏模量指弹性常数,其为纵向应力与纵向应变的比,且由E表示。它可以以算术如下表示: $E=(F/A)/(\Delta L/L)$,其中E=杨氏模量,F=力,A=面积, ΔL =长度变化,且L=初始面积。

[0182] 泊松比为弹性常数,其为垂直于施加的应力的材料的可压缩性的度量,或者为纬度与经度应变的比。泊松比可以根据场中可测量的性能,包括P波和S波速度如下表示: $s=1/2(V_p^2-2V_s^2)/(V_p^2+V_s^2)$,其中s=泊松比, V_p =P波速度且 V_s =S波速度。也称为“有效压力”或“粒间压力”的有效应力指从岩石或土体量的颗粒至颗粒直接传送的单位面积的平均法向力。

[0183] HPP水力裂缝处理期间支撑剂的时序安排和放置可不同于传统处理。在HPP处理中,将支撑剂栓可帮助将集群正确地放在裂缝中的各个位置。例如,支撑剂放置进度表可包

括与贫支撑剂流体如“无栓”流体交替的支撑剂栓,如图1A-D的HPP实施例中所述,其中支撑剂栓和贫支撑剂流体交替技术与连续提高支撑剂注射和逐步改变支撑剂注射对比。贫支撑剂流体可包括具有一些支撑剂浓度的流体,尽管贫支撑剂流体中的支撑剂浓度小于支撑剂栓中的支撑剂浓度。

[0184] 对于支撑剂填充层中的开放通道,不均匀支撑剂放置可通过应用技术如将不均匀性引发剂加入处理流体中,同时泵送而实现。处理流体可包括化学反应物不均匀性引发剂、物理不均匀性引发剂如纤维或其组合。在一些处理中,引发剂可定期加入。

[0185] 本发明实施方案涉及可再修复支撑剂岛,其包含第一量的处理支撑剂和第二量的交联处理支撑剂,其中处理支撑剂包含具有 ζ 电位改变组合物的部分或完全涂层的支撑剂,且其中交联处理支撑剂包含交联 ζ 电位改变组合物涂覆支撑剂。第一和第二量足以:(a)在压裂操作期间在岩层或其区中形成的裂缝中形成支撑剂岛,并且如果支撑剂岛和/或支撑剂岛内的颗粒在压裂操作期间和/或以后,或者在注射操作期间,或者在生产操作期间移动的话保持支撑剂岛基本完整,或者(b)在压裂操作期间在岩层或其区中形成的裂缝中形成支撑剂岛,容许支撑剂岛在压裂操作期间和/或以后,或者在注射操作期间,或者在生产操作期间再修复或分裂和重组,从而保持高裂缝导流能力,并在压裂操作期间和/或以后,或者在注射操作期间,或者在生产操作期间俘获岩层细粒。在其它实施方案中,岛可进一步包含第三量的未处理支撑剂、第四量的不可侵蚀纤维,和第五量的包含可侵蚀颗粒、可侵蚀纤维或其混合物和组合的可侵蚀材料。在其它实施方案中, ζ 电位改变组合物包含含有胺-磷酸盐反应产物、胺组分、胺-磷酸盐反应产物、胺聚合物聚集组合物、凝聚层聚集组合物或其混合物和组合的聚集组合物。在其它实施方案中,涂层交联组合物包含无机交联剂、有机交联剂或其混合物和组合。

[0186] 本发明实施方案涉及自修复支撑剂岛,其包含第一量的处理支撑剂和第二量的交联处理支撑剂,其中处理支撑剂包含具有 ζ 电位改变组合物的部分或完全涂层的支撑剂且其中交联处理支撑剂包含交联 ζ 电位改变组合物涂覆支撑剂,其中第一和第二量足以:(a)容许在岩层或其区中形成的裂缝中形成支撑剂岛并容许岛在压裂操作期间和/或以后,或者在注射操作期间,或者在生产操作期间分裂和重组而不实质性损失支撑剂,或者(b)容许在岩层或其区中形成的裂缝中形成支撑剂岛,容许岛在压裂操作期间和/或以后,或者在注射操作期间,或者在生产操作期间分裂和重组而不实质性损失支撑剂,并在压裂操作期间和/或以后,或者在注射操作期间,或者在生产操作期间俘获岩层颗粒。在某些实施方案中,岛进一步包含第三量的未处理支撑剂、第四量的不可侵蚀纤维,和第五量的包含可侵蚀颗粒、可侵蚀纤维或其混合物和组合的可侵蚀材料,其中选择不同类型的支撑剂材料和纤维的相对量以匹配待压裂岩层的特定特征。在其它实施方案中, ζ 电位改变组合物包含含有胺-磷酸盐反应产物、胺组分、胺-磷酸盐反应产物、胺聚合物聚集组合物、凝聚层聚集组合物或其混合物和组合的聚集组合物。在其它实施方案中,涂层交联组合物包含无机交联剂、有机交联剂或其混合物和组合。

[0187] 本发明实施方案涉及用于在岩层或其区内形成支撑剂岛的组合物,其中组合物包含第一量的处理支撑剂和第二量的交联处理支撑剂,其中处理支撑剂包含具有 ζ 电位改变组合物的部分或完全涂层的支撑剂且其中交联处理支撑剂包含交联 ζ 电位改变组合物涂覆支撑剂,其中第一和第二量足以:(a)容许组合物在压裂操作期间和/或以后在岩层或其区

中形成岛,或者(b)容许组合物在压裂操作期间和/或以后,或者在注射操作期间,或者在生产操作期间在岩层或其区中形成岛并俘获岩层细粒。在某些实施方案中,岛进一步包含第三量的未处理支撑剂、第四量的不可侵蚀纤维,和第五量的包含可侵蚀颗粒、可侵蚀纤维或其混合物和组合的可侵蚀材料。在其它实施方案中, ζ 电位改变组合物包含含有胺-磷酸盐反应产物、胺组分、胺-磷酸盐反应产物、胺聚合物聚集组合物、凝聚层聚集组合物或其混合物和组合的聚集组合物。在其它实施方案中,涂层交联组合物包含无机交联剂、有机交联剂或其混合物和组合。

[0188] 本发明实施方案涉及用于在岩层压裂期间在岩层中形成支撑剂柱的体系,其包括一序列注射多种不同压裂液的步骤,其中不同的压裂液选自:(a)包含(i)基液或者(ii)基液和聚集组合物、涂层交联组合物和/或增粘组合物的无支撑剂流体,和(b)包含(i)基液、增粘组合物和支撑剂组合物,或(ii)基液、增粘组合物、支撑剂组合物、聚集组合物和/或涂层交联组合物的含支撑剂流体。在某些实施方案中,该序列可包括各流体以任何顺序单一注射或者各流体以任何顺序多次注射。在其它实施方案中,该序列可包括多个第一流体注射、多个第二流体注射和多个第三流体注射。在其它实施方案中,序列可包括第一、第二和第三流体的单一注射重复多次,其中次数延伸遍及压裂操作的整个支撑剂放置阶段。在其它实施方案中,序列可包括各流体以任何给定顺序多次注射。在其它实施方案中,序列还可包括在各注射之间的保持时间。

[0189] 在其它实施方案中,序列可包括第一流体注射、第一保持时间、第二流体注射、第二保持时间,和第三流体注射,和第三保持时间,其中第一、第二和第三流体可以为上文列出的流体组合物中的任一种。

[0190] 本发明实施方案涉及压裂方法,其包括填塞阶段,所述填塞阶段包括在压裂条件下向岩层中注入填塞液以压裂和/或延长裂缝。方法还包括支撑剂放置阶段,所述支撑剂放置阶段包括根据设计用于在裂缝中形成支撑剂柱或岛的序列注射一系列支撑剂阶段流体。支撑剂阶段流体包括至少一种无支撑剂流体和至少一种含支撑剂流体。无支撑剂流体包括具有或不具有聚集组合物和/或具有或不具有涂层交联组合物的增粘流体,和具有或不具有聚集组合物和/或具有或不具有涂层交联组合物的交联增粘流体。含支撑剂流体包括包含具有或不具有聚集组合物和/或具有或不具有涂层交联组合物的支撑剂组合物的增粘流体,包含具有或不具有聚集组合物和/或具有或不具有涂层交联组合物的支撑剂组合物的交联流体。方法还可包括收尾阶段,所述收尾阶段包括注入收尾流体。支撑剂阶段可包括顺序注射数千无支撑剂和含支撑剂流体栓,其中栓脉冲具有5-30秒的持续时间。

[0191] 本发明实施方案涉及压裂地下岩层的方法,其包括支撑剂放置阶段,所述支撑剂放置阶段包括向井眼穿透的岩层中注入至少两种压裂液,所述压裂液不同的是:(1)至少一种支撑剂组合物性能,或者(2)至少一种压裂液性能,或者(3)这些区别的组合,其中该区别改进裂缝中的支撑剂放置和支撑剂岛形成。在某些实施方案中,压裂液性能包括流体组成、流体压力、流体温度、流体脉冲持续时间、支撑剂沉降速率或其混合物和组合,支撑剂组合物性能包括支撑剂类型、支撑剂尺寸、支撑剂强度、支撑剂形状或其混合物和组合。在其它实施方案中,压裂液选自(a)包含(i)基液或(ii)基液和聚集组合物和/或涂层交联组合物和/或增粘组合物的无支撑剂流体,和(b)包含(i)基液、增粘组合物和支撑剂组合物或(ii)基液、增粘组合物、支撑剂组合物和聚集组合物和/或涂层交联组合物的含支撑剂流体。在

其它实施方案中,聚集组合物包含胺-磷酸盐反应产物、胺组分、胺聚合物聚集组合物、凝聚层聚集组合物,或其混合物和组合。在其它实施方案中,涂层交联组合物包含无机交联剂、有机交联剂或其混合物和组合。在其它实施方案中,支撑剂组合物包含未处理支撑剂、处理支撑剂、交联处理支撑剂或其混合物和组合。在其它实施方案中,处理支撑剂包含具有聚集组合物或部分或完全涂层的支撑剂,所述聚集组合物包含胺-磷酸盐反应产物、胺组分、胺聚合物聚集组合物、凝聚层聚集组合物,或其混合物和组合。在其它实施方案中,交联处理支撑剂包含具有用包含无机交联剂、有机交联剂或其混合物和组合的涂层交联组合物交联的聚集组合物或部分或完全涂层的支撑剂,所述聚集组合物包含胺-磷酸盐反应产物、胺组分、凝聚层聚集组合物,或其混合物和组合。在其它实施方案中,支撑剂组合物在至少一个以下性能方面不同:(a)未处理和/或处理支撑剂的量,(b)未处理和/或处理支撑剂的密度,(c)未处理和/或处理支撑剂的尺寸,(d)未处理和/或处理支撑剂的形状,或者(e)未处理和/或处理支撑剂的强度。在其它实施方案中,支撑剂组合物进一步包含(i)不可侵蚀纤维,(ii)包含可侵蚀颗粒、可侵蚀纤维或其混合物和组合的可侵蚀材料,或者(iii)其混合物或组合。在其它实施方案中,支撑剂沉降速率通过调整泵送速率而控制。在其它实施方案中,增粘压裂液在增粘组合物方面不同。在其它实施方案中,注射步骤包括根据注射顺序注射至少两种不同的压裂液,至少一种流体为无支撑剂的且至少一种流体包含支撑剂组合物。在其它实施方案中,注射顺序包括在压裂操作期间在交替阶段中注射至少两种不同压裂液。在其它实施方案中,方法进一步包括在支撑剂放置步骤以前的填塞阶段,所述填塞阶段包括注入包含基液和增粘组合物或者基液、增粘组合物和聚集组合物的填塞液。

[0192] 本发明实施方案涉及压裂地下岩层的方法,其包括支撑剂放置阶段,所述支撑剂放置阶段包括根据注射顺序向井眼穿透的岩层中注入至少两种不同压裂液,其中压裂液在至少一种性能方面不同。在某些实施方案中,方法进一步包括在支撑剂放置步骤以前的填塞阶段,所述填塞阶段包括注入包含基液和增粘组合物或者基液、增粘组合物和聚集组合物的填塞液。在某些实施方案中,性能包括流体组成、流体压力、流体温度、流体脉冲持续时间、支撑剂沉降速率、支撑剂类型、支撑剂尺寸、支撑剂强度、支撑剂形状或其混合物和组合。在某些实施方案中,压裂液选自(a)包含(i)基液或(ii)基液和聚集组合物和/或涂层交联组合物和/或增粘组合物的无支撑剂流体,和(b)包含(i)基液、增粘组合物和支撑剂组合物或(ii)基液、增粘组合物、支撑剂组合物和聚集组合物和/或涂层交联组合物的含支撑剂流体。在其它实施方案中,聚集组合物包含胺-磷酸盐反应产物、胺组分、胺聚合物聚集组合物、凝聚层聚集组合物,或其混合物和组合。在其它实施方案中,支撑剂组合物包含未处理支撑剂、处理支撑剂或其混合物和组合。在其它实施方案中,涂层交联组合物包含无机交联剂、有机交联剂或其混合物和组合。在其它实施方案中,处理支撑剂包含具有聚集组合物或部分或完全涂层的支撑剂,所述聚集组合物包含胺-磷酸盐反应产物、胺组分、胺聚合物聚集组合物、凝聚层聚集组合物,或其混合物和组合。在其它实施方案中,交联处理支撑剂包含具有用包含无机交联剂、有机交联剂或其混合物和组合的涂层交联组合物交联的聚集组合物或部分或完全涂层的支撑剂,所述聚集组合物包含胺-磷酸盐反应产物、胺组分、凝聚层聚集组合物,或其混合物和组合。在其它实施方案中,支撑剂组合物在至少一个以下性能方面不同:(a)未处理和/或处理支撑剂的量,(b)未处理和/或处理支撑剂的密度,(c)未处理和/或处理支撑剂的尺寸,(d)未处理和/或处理支撑剂的形状,或者(e)未处理和/或处理支

撑剂的强度。在其它实施方案中,支撑剂组合物进一步包含(i)不可侵蚀纤维,(ii)包含可侵蚀颗粒、可侵蚀纤维或其混合物和组合的可侵蚀材料,或者(iii)其混合物或组合。在其它实施方案中,支撑剂沉降速率通过调整泵送速率而控制。在其它实施方案中,增粘压裂液在增粘组合物方面不同。在其它实施方案中,注射步骤包括根据注射顺序注射至少两种不同压裂液。在其它实施方案中,至少一种流体为无支撑剂,且至少一种流体包含支撑剂组合物。在其它实施方案中,注射顺序包括在压裂操作期间在交替阶段中注入至少两种不同压裂液。在其它实施方案中,方法进一步包括在支撑剂放置步骤以后的收尾阶段,所述收尾阶段包括注入收尾流体,所述收尾流体包含(i)基液、增粘组合物和支撑剂组合物或(ii)基液、增粘组合物、支撑剂组合物和聚集组合物。

[0193] 本发明实施方案涉及将支撑剂/流动路径网络放入井眼穿透的压裂层中的裂缝中的方法,该方法包括支撑剂放置阶段,所述支撑剂放置阶段包括在压裂压力以上通过包含由非穿孔跨距隔离的穿孔组的穿孔模式向压裂层中注入选自未增粘无支撑剂流体或增粘无支撑剂流体的至少一种无支撑剂流体和选自未增粘含支撑剂流体或增粘含支撑剂流体的至少一种含支撑剂流体的一序列栓。在某些实施方案中,未增粘无支撑剂流体包含(a)基液或(b)基液和聚集组合物和/或涂层交联组合物。在其它实施方案中,增粘无支撑剂流体包含(a)基液和增粘组合物或者(b)基液、增粘组合物和聚集组合物和/或涂层交联组合物。在其它实施方案中,未增粘含支撑剂流体包含(a)基液和支撑剂组合物,或者(b)基液、支撑剂组合物和聚集组合物和/或涂层交联组合物。在其它实施方案中,增粘含支撑剂流体包含(a)基液、增粘组合物和支撑剂组合物,或者(b)基液、增粘组合物、支撑剂组合物和聚集组合物和/或涂层交联组合物。在其它实施方案中,聚集组合物包含胺-磷酸盐反应产物、胺组分、胺聚合物聚集组合物、凝聚层聚集组合物,或其混合物和组合。在其它实施方案中,涂层交联组合物包含无机交联剂、有机交联剂或其混合物和组合。在其它实施方案中,含支撑剂流体在压裂期间和/或压裂以后在裂缝闭合时在裂缝内形成支撑剂柱。在其它实施方案中,方法进一步包括使通过相邻穿孔组注入的栓序列以不同的速率移动通过裂缝。在其它实施方案中,参数栓体积、栓组成、支撑剂组成、支撑剂尺寸、支撑剂形状、支撑剂密度、支撑剂强度、支撑剂浓度、模式长度、穿孔组数目、穿孔组间距、穿孔组取向、各穿孔组中孔的数目、穿孔组射孔密度、穿孔组长度、非穿孔跨距数目、非穿孔跨距长度、造眼方法或其组合中至少一个根据栓序列改变。在其它实施方案中,支撑剂组合物包含第一量的未处理支撑剂、第二量的处理支撑剂、第三量的交联处理支撑剂、第四量的可侵蚀或可溶性支撑剂和第五量的不可侵蚀纤维。在其它实施方案中,处理支撑剂包含具有聚集组合物的部分或完全涂层的支撑剂。在其它实施方案中,交联处理支撑剂包含具有用包含无机交联剂、有机交联剂或其混合物和组合的涂层交联组合物交联的聚集组合物的部分或完全涂层的支撑剂,所述聚集组合物包含胺-磷酸盐反应产物、胺组分、凝聚层聚集组合物,或其混合物和组合。在其它实施方案中,可侵蚀或可溶性支撑剂包含可侵蚀或可溶性有机颗粒、可侵蚀或可溶性有机纤维、可侵蚀或可溶性无机颗粒和/或可侵蚀或可溶性无机纤维。在其它实施方案中,不可侵蚀纤维包含不可侵蚀有机纤维和/或不可侵蚀无机纤维。在其它实施方案中,第二和第三量的和为100重量%,第一、第四和第五量可以为0重量%至100重量%,且量可合计为大于100%的值。在其它实施方案中,方法进一步包括在支撑剂放置步骤以前的填塞阶段,所述填塞阶段包括在压裂条件下将增粘无支撑剂流体连续注入压裂液中以形成或延长裂缝。在

其它实施方案中,方法进一步包括在支撑剂放置步骤以后的收尾阶段,所述收尾阶段包括将增粘含支撑剂流体连续注入压裂液中。

[0194] 本发明实施方案涉及在压裂层中的裂缝中的不均匀支撑剂放置方法,所述方法包括:a)支撑剂放置阶段,所述支撑剂放置阶段包括在压裂压力以上通过包含由非穿孔跨距隔离的穿孔组的穿孔模式向压裂层中注入选自未增粘无支撑剂流体或增粘无支撑剂流体的至少一种无支撑剂流体和选自未增粘含支撑剂流体或增粘含支撑剂流体的至少一种含支撑剂流体的一序列栓,和b)使通过相邻穿孔组注入的栓序列以不同的速率移动通过裂缝。在某些实施方案中,未增粘无支撑剂流体包含(a)基液,或者(b)基液和聚集组合物和/或涂层交联组合物。在其它实施方案中,增粘无支撑剂流体包含(a)基液和增粘组合物,或者(b)基液、增粘组合物和聚集组合物和/或涂层交联组合物。在其它实施方案中,未增粘含支撑剂流体包含(a)基液和支撑剂组合物,或者(b)基液、支撑剂组合物和聚集组合物和/或涂层交联组合物。在其它实施方案中,增粘含支撑剂流体包含(a)基液、增粘组合物和支撑剂组合物或(b)基液、增粘组合物、支撑剂组合物和聚集组合物和/或涂层交联组合物。在其它实施方案中,聚集组合物包含胺-磷酸盐反应产物、胺组分、胺聚合物聚集组合物、凝聚层聚集组合物,或其混合物和组合。在其它实施方案中,涂层交联组合物包含无机交联剂、有机交联剂或其混合物和组合。在其它实施方案中,含支撑剂流体在压裂期间和/或压裂以后在裂缝闭合时在裂缝内形成支撑剂柱。在其它实施方案中,方法进一步包括在支撑剂放置步骤以前的填塞阶段,所述填塞阶段包括在压裂条件下将增粘无支撑剂流体连续注入压裂液中以形成或延长裂缝。在其它实施方案中,方法进一步包括在支撑剂放置步骤以后的收尾阶段,所述收尾阶段包括将增粘含支撑剂流体连续注入压裂液中。在其它实施方案中,参数栓体积、栓组成、支撑剂组成、支撑剂尺寸、支撑剂形状、支撑剂密度、支撑剂强度、支撑剂浓度、模式长度、穿孔组数目、穿孔组间距、穿孔组取向、各穿孔组中孔的数目、穿孔组射孔密度、穿孔组长度、非穿孔跨距数目、非穿孔跨距长度、造眼方法或其组合中至少一个根据栓序列改变。在其它实施方案中,含支撑剂流体的体积小于无支撑剂流体的体积。在其它实施方案中,穿孔组各自中的孔数目是相同或不同的。在其它实施方案中,所有穿孔组的取向是相同或不同的。在其它实施方案中,所有穿孔组中孔的直径是相同或不同的。在其它实施方案中,所有穿孔组的穿孔组长度是相同或不同的。在其它实施方案中,使用至少两种不同的形成穿孔组的打眼方法。在其它实施方案中,一些组使用欠平衡打眼技术产生,且一些组使用过平衡打眼技术产生。在其它实施方案中,至少两个穿孔组容许无支撑剂流体和含支撑剂流体的一序列栓流由具有足够小以使支撑剂桥联且无支撑剂流体通过那里进入岩层中的穿孔的穿孔组隔离。在其它实施方案中,产生无支撑剂流体和含支撑剂流体的一序列栓的每对穿孔组由具有足够小以使支撑剂桥联且无支撑剂流体通过那里进入岩层中的穿孔的穿孔组隔离。在其它实施方案中,穿孔组的数目为2-300。在其它实施方案中,穿孔组的数目为2-100。在其它实施方案中,穿孔组长度为0.15-3.0米。在其它实施方案中,穿孔组间距为0.30-30米。在其它实施方案中,穿孔射孔密度为1-30个射孔每0.3米。在其它实施方案中,流体注射设计由数学模型确定。在其它实施方案中,穿孔模式设计由数学模型确定。在其它实施方案中,支撑剂柱为裂缝中的支撑剂/流动路径网络使得柱不延伸遍布平行于井眼的裂缝的整个尺寸,而是由通向井眼的流动路径中断。在其它实施方案中,支撑剂栓具有80-16,000升的体积。在其它实施方案中,穿孔为切成衬套井眼的管的狭缝。

[0195] 本发明实施方案设计包含井眼穿透的地下岩层的组合物,其中岩层包含具有支撑剂/流动路径网络的裂缝,其中网络包含多个形成柱的支撑剂集群和延伸通过该网络至井眼的多个流动路径,从而改进进入或离开裂缝的流体流动。在某些实施方案中,支撑剂集群包含第一量的未处理支撑剂、第二量的处理支撑剂、第三量的交联处理支撑剂,和第四量的不可侵蚀纤维。在其它实施方案中,处理支撑剂包含具有聚集组合物的部分或完全涂层的支撑剂,所述聚集组合物包含胺-磷酸盐反应产物、胺组分、胺聚合物聚集组合物、凝聚层聚集组合物,或其混合物和组合。在其它实施方案中,交联处理支撑剂包含具有用包含无机交联剂、有机交联剂或其混合物和组合的涂层交联组合物交联的聚集组合物的部分或完全涂层的支撑剂,所述聚集组合物包含胺-磷酸盐反应产物、胺组分、凝聚层聚集组合物,或其混合物和组合。在其它实施方案中,第二和第三量足以:(a)在裂缝中形成网络,(b)如果集群在压裂操作期间和/或以后在裂缝中移动或者分裂和重组的话,保持集群是基本完整的,(c)能够以及增强通过裂缝进入和离开岩层的流体流,(d)在压裂操作期间和/或以后,或者在注射操作期间,或者在生产操作期间俘获岩层细粒,或者(e)其混合物和组合。在其它实施方案中,网络包含富支撑剂区域和贫支撑剂区域,其中贫支撑剂区域不包含或者包含少于10的富支撑剂区域中的集群。在其它实施方案中,未处理支撑剂选自砂、坚果壳、陶瓷、铝土矿、玻璃、天然材料、塑料珠、颗粒金属、钻屑及其组合。在其它实施方案中,处理支撑剂包含含有聚集组合物的部分或完全涂层的未处理支撑剂。在其它实施方案中,第二量为100重量%,第一和第三量可以为0重量%至100重量%,且量可合计为大于100%的值。在其它实施方案中,支撑剂集群进一步包含第五量的可侵蚀或可溶性支撑剂颗粒和/或纤维,可侵蚀或可溶性支撑剂颗粒和/或纤维在网络内形成多个可侵蚀或可溶性集群,其侵蚀或溶解以形成网络中的其它流动路径。在其它实施方案中,第二和第三量的和为100重量%,第一、第四和第五量可以为0重量%至100重量%,且量可合计为大于100%的值。

[0196] 本发明实施方案涉及包含井眼穿透的地下岩层的组合物,其中岩层包含具有支撑剂/流动路径网络的裂缝,其中网络包含多个形成柱的支撑剂集群、多个可侵蚀或可溶性集群和延伸通过该网络至井眼的多个流动路径,从而改进进入或离开裂缝的流体流动。在某些实施方案中,支撑剂集群包含支撑剂组合物,所述支撑剂组合物包含第一量的未处理支撑剂、第二量的处理支撑剂、第三量的交联处理支撑剂、第四量的可侵蚀或可溶性支撑剂颗粒和/或纤维和第五量的不可侵蚀纤维。在其它实施方案中,处理支撑剂包含具有聚集组合物的部分或完全涂层的支撑剂,所述聚集组合物包含胺-磷酸盐反应产物、胺组分和胺-磷酸盐反应产物、胺聚合物聚集组合物、凝聚层聚集组合物,或其混合物和组合。在其它实施方案中,交联处理支撑剂包含具有用包含无机交联剂、有机交联剂或其混合物和组合的涂层交联组合物交联的聚集组合物的部分或完全涂层的支撑剂,所述聚集组合物包含胺-磷酸盐反应产物、胺组分、凝聚层聚集组合物,或其混合物和组合。在其它实施方案中,第二和第三量足以:(a)在裂缝中形成集群,(b)如果可移动支撑剂岛在压裂操作期间在岩层内移动的话,保持集群是基本完整的,(c)能够以及增强通过裂缝由岩层流向井眼的流体流,(d)在压裂操作、注射操作或生产操作期间俘获岩层细粒,或者(e)其混合物和组合。在其它实施方案中,网络包含富支撑剂区域和贫支撑剂区域,其中贫支撑剂区域不包含或者包含少于10的富支撑剂区域中的集群。在其它实施方案中,未处理支撑剂选自砂、坚果壳、陶瓷、铝土矿、玻璃、天然材料、塑料珠、颗粒金属、钻屑及其组合。在其它实施方案中,处理支撑剂包

含含有聚集组合物的部分或完全涂层的未处理支撑剂。在其它实施方案中,第二和第三量的和为100重量%,第一、第四和第五量可以为0重量%至100重量%,且量可合计为大于100%的值。

[0197] 用于本发明中的组成范围

[0198] 压裂液都基于100重量%基液和各重量%的其它组分使得最终压裂液重量百分数可合计为大于100%,因此,其它组分表示相对量。这些配制剂因此类似于基于100份橡胶表示相对量的橡胶组合物。记住这一点,压裂液可包含100重量%基液和变化量的:聚集组合物、聚集涂层交联组合物、增粘组合物、支撑剂组合物和其它添加剂。表1以组分的范围制表了容许的无支撑剂压裂液组成。

[0199] 表1

[0200] 无支撑剂流体—所有量为重量%

[0201]

类型	BF ^a	AC ^b	ACC ^c	VC ^d	OC ^e	PC ^f
1	100	0	0	0	0	0
2	100	0.01-20 (0.01-10) {0.01-5}	0	0	0	0
3	100	0	0.01-20 (0.01-10) {0.01-5}	0	0	0
4	100	0	0	0.01-20 (0.01-10) {0.01-5}	0	0
5	100	0	0	0	0.01-20 (0.01-10) {0.01-5}	0
6	100	0.01-20 (0.01-10) {0.01-5}	0.01-20 (0.01-10) {0.01-5}	0	0	0
7	100	0.01-20 (0.01-10) {0.01-5}	0	0.01-20 (0.01-10) {0.01-5}	0	0
8	100	0.01-20 (0.01-10) {0.01-5}	0	0	0.01-20 (0.01-10) {0.01-5}	0
9	100	0	0.01-20 (0.01-10) {0.01-5}	0.01-20 (0.01-10) {0.01-5}	0	0
10	100	0	0.01-20 (0.01-10) {0.01-5}	0	0.01-20 (0.01-10) {0.01-5}	0
11	100	0	0	0.01-20 (0.01-10) {0.01-5}	0.01-20 (0.01-10) {0.01-5}	0
12	100	0.01-20 (0.01-10) {0.01-5}	0.01-20 (0.01-10) {0.01-5}	0.01-20 (0.01-10) {0.01-5}	0	0
13	100	0.01-20 (0.01-10) {0.01-5}	0.01-20 (0.01-10) {0.01-5}	0	0.01-20 (0.01-10) {0.01-5}	0
14	100	0.01-20 (0.01-10) {0.01-5}	0	0.01-20 (0.01-10) {0.01-5}	0.01-20 (0.01-10) {0.01-5}	0
15	100	0	0.01-20 (0.01-10) {0.01-5}	0.01-20 (0.01-10) {0.01-5}	0.01-20 (0.01-10) {0.01-5}	0

	类型	BF ^a	AC ^b	ACC ^c	VC ^d	OC ^e	PC ^f
[0202]	16	100	0.01-20 (0.01-10) {0.01-5}	0.01-20 (0.01-10) {0.01-5}	0.01-20 (0.01-10) {0.01-5}	0.01-20 (0.01-10) {0.01-5}	0

[0203] ^a基液, ^b聚集组合物, ^c涂层交联组合物, ^d增粘组合物, ^e其它添加剂, 和^f支撑剂组合物-()较窄范围, {}进一步较窄范围, (())进一步较窄范围

[0204] 表2以组分的范围制表了容许的含支撑剂压裂液。

[0205] 表1

[0206] 含支撑剂流体—所有量为重量%

[0207]

类型	BF ^a	AC ^b	ACC ^c	VC ^d	OC ^e	PC ^f
1	100	0	0	0	0	0.1-400 (0.1-300) {0.1-200} ((.01-100))
2	100	0.01-20 (0.01-10) {0.01-5}	0	0	0	0.1-400 (0.1-300) {0.1-200} ((.01-100))
3	100	0	0.01-20 (0.01-10) {0.01-5}	0	0	0.1-400 (0.1-300) {0.1-200} ((.01-100))
4	100	0	0	0.01-20 (0.01-10) {0.01-5}	0	0.1-400 (0.1-300) {0.1-200} ((.01-100))
5	100	0	0	0	0.01-20 (0.01-10) {0.01-5}	0.1-400 (0.1-300) {0.1-200} ((.01-100))
6	100	0.01-20 (0.01-10) {0.01-5}	0.01-20 (0.01-10) {0.01-5}	0	0	0.1-400 (0.1-300) {0.1-200} ((.01-100))

[0208]

类型	BF ^a	AC ^b	ACC ^c	VC ^d	OC ^e	PC ^f
7	100	0.01-20 (0.01-10) {0.01-5}	0	0.01-20 (0.01-10) {0.01-5}	0	0.1-400 (0.1-300) {0.1-200} ((.01-100))
8	100	0.01-20 (0.01-10) {0.01-5}	0	0	0.01-20 (0.01-10) {0.01-5}	0.1-400 (0.1-300) {0.1-200} ((.01-100))
9	100	0	0.01-20 (0.01-10) {0.01-5}	0.01-20 (0.01-10) {0.01-5}	0	0.1-400 (0.1-300) {0.1-200} ((.01-100))
10	100	0	0.01-20 (0.01-10) {0.01-5}	0	0.01-20 (0.01-10) {0.01-5}	0.1-400 (0.1-300) {0.1-200} ((.01-100))
11	100	0	0	0.01-20 (0.01-10) {0.01-5}	0.1-20 (0.1-10) {0.01-5}	0.1-400 (0.1-300) {0.1-200} ((.01-100))
12	100	0.01-20 (0.01-10) {0.01-5}	0.01-20 (0.01-10) {0.01-5}	0.01-20 (0.01-10) {0.01-5}	0	0.1-400 (0.1-300) {0.1-200} ((.01-100))
13	100	0.01-20 (0.01-10) {0.01-5}	0.01-20 (0.01-10) {0.01-5}	0	0.01-20 (0.01-10) {0.01-5}	0.1-400 (0.1-300) {0.1-200} ((.01-100))
14	100	0.01-20 (0.01-10) {0.01-5}	0	0.01-20 (0.01-10) {0.01-5}	0.01-20 (0.01-10) {0.01-5}	0.1-400 (0.1-300) {0.1-200} ((.01-100))
15	100	0	0.01-20 (0.01-10) {0.01-5}	0.01-20 (0.01-10) {0.01-5}	0.01-20 (0.01-10) {0.01-5}	0.1-400 (0.1-300) {0.1-200} ((.01-100))

[0209]

类型	BF ^a	AC ^b	ACC ^c	VC ^d	OC ^e	PC ^f
16	100	0.01-20	0.01-20	0.01-20	0.01-20	0.1-400
		(0.01-10)	(0.01-10)	(0.01-10)	(0.01-10)	(0.1-300)
		{0.01-5}	{0.01-5}	{0.01-5}	{0.01-5}	{0.1-200}
						((.01-100))

[0210] ^a基液, ^b聚集组合物, ^c涂层交联组合物, ^d增粘组合物, ^e其它添加剂, 和^f支撑剂组合物-()较窄范围, {}进一步较窄范围, (())进一步较窄范围

[0211] 在某些实施方案中, 增粘组合物包含约80重量%至约99重量%的一种增粘剂或多种增粘剂, 和约20重量%至约0.1重量%的一种交联剂或多种交联剂。一系列增粘剂和交联剂在本文中描述于合适的试剂部分中。

[0212] 在某些实施方案中, 聚集组合物可包含单一聚集剂或为任何相对混合物的多种聚集剂, 其中试剂和/或混合物选择可根据岩层和支撑剂性能和特性调整。

[0213] 在某些实施方案中, 各含支撑剂压裂液的支撑剂组合物可包含0重量%至100重量%的一种未处理支撑剂或多种未处理支撑剂, 和0重量%至100重量%的一种处理支撑剂或多种处理支撑剂, 其中处理支撑剂包含用一种聚集剂处理的未处理支撑剂或者用多种聚集剂处理的未处理支撑剂以在支撑剂上形成部分或完全聚集涂层, 从而使它们的聚集倾向根据图6所示信息从低至最大聚集倾向改变。应当认识到, 通过改变所用聚集组合物的量或者延长处理支撑剂上的聚集涂层, 根据图6的表的相对或本体聚集倾向可改变至任何所需聚集倾向以容许在岩层压裂期间在岩层中形成的裂缝内形成不同的支撑剂柱或岛。

[0214] 本发明中所用的合适试剂

[0215] 基液

[0216] 用于本发明中的基液包括但不限于适用于油气生产井或注入井中的任何液体基液或其混合物和组合。示例的液体基液包括但不限于含水基液、有机基液、油包水基液、水包油基液、用于压裂液中的任何其它基液、其增粘变体, 或其混合物和组合。示例的含水基液包括水、自来水、生产水、盐水、盐水或其混合物和组合。示例的盐水包括但不限于氯化钠盐水、氯化钾盐水、氯化钙盐水、氯化镁盐水、四甲基氯化铵盐水、其它氯化物盐水、磷酸盐盐水、硝酸盐盐水、其它盐盐水或其混合物和组合。

[0217] 含水基液

[0218] 含水基液通常包含水, 基本由水组成或者由水组成。水通常为重量计的主要组分(含水基液的 ≥ 50重量%)。水可以为可饮用或不可饮用的。水可以为微咸的或者包含在油田中或附近找到的水源典型的其它材料。例如, 可使用淡水、盐水或者甚至加入了任何盐如碱金属或碱土金属盐(NaCO₃、NaCl、KCl等)的水。含水压裂液通常包含至少约80重量%含水基液。在其它实施方案中, 含水压裂液包含80重量%、85重量%、90重量%和95重量%含水基液。

[0219] 有机基液

[0220] 有机基液包含液体有机载体, 基本由液体有机载体组成或者由液体有机载体或烃基液组成, 或者烃基液包含烃溶性聚合物。有机压裂液通常包含至少约80重量%有机基液。

在其它实施方案中,含水压裂液包含80重量%、85重量%、90重量%和95重量%有机基液。

[0221] 烃基液

[0222] 用于本发明中的合适烃基液包括但不限于合成烃流体、石油基烃流体、天然烃(非水)流体或其它类似烃或者其混合物或组合。用于本发明中的烃流体具有约 5×10^{-6} 至约 $600 \times 10^{-6} \text{m}^2/\text{s}$ (5至约600厘沩)的粘度。这类烃流体的示例实例包括但不限于聚 α 烯烃、聚丁烯、聚酯、生物柴油、植物或植物油馏分的简单低分子量脂肪酯、醇的简单酯如来自Exxon Chemicals的Exxate、植物油、动物油或酯、其它精油、柴油、具有低或高硫含量的柴油、煤油、喷射燃料、白油、矿物油、矿物密封油、氢化油如PetroCanada HT-40N或IA-35或者由Shell Oil Company生产的类似油、具有约12至20个碳原子的内烯烃(IO),具有约14至20个碳原子的线性 α 烯烃,具有约12至约20个碳原子的聚 α 烯烃,具有约12至约20个碳原子的异构化 α 烯烃(IAO),VM&P Naptha, Linpar,具有13至约16个碳原子的链烷烃及其混合物或组合。

[0223] 合适的聚 α 烯烃(PAO)包括但不限于聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯、聚戊烯、聚己烯、聚庚烯、较高级PAO、其共聚物及其混合物。PAO的示例实例包括作为SHF流体由Mobil Chemical Company出售的PAO和先前以名称ETHYLFLO由Ethyl Corporation,目前以商品名Durasyn由Albemarle Corporation出售的PAO。这类流体包括描述为ETYHLFLO 162、164、166、168、170、174和180的那些。很好地适用于本发明中的PAO包括约56%的ETHYLFLO现在Durasyn 174和约44%的ETHYLFLO现在Durasyn 168的混合物。

[0224] 聚烯烃的示例实例包括但不限于分别以商品名INDOPOL和PARAPOL由Amoco Chemical Company和Exxon Chemical Company出售的那些。很好地适用于本发明中的聚烯烃包括Amoco的INDOPOL 100。

[0225] 聚酯的示例实例包括但不限于新戊二醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇、二季戊四醇,和二酯,例如癸二酸二辛酯(DOS)、壬二酸二辛酯(DOZ)和己二酸二辛基酯。

[0226] 石油基流体的示例实例包括但不限于白色矿物油、石蜡油和具有在 40°C 下约 5×10^{-6} 至约 $600 \times 10^{-6} \text{m}^2/\text{s}$ (5至约600厘沩)的粘度的中粘度指数(MVI)环烷烃油。白色矿物油的示例实例包括Witco Corporation, Arco Chemical Company, PSI和Penreco出售的那些。石蜡油的示例实例包括可由Exxon Chemical Company得到的溶剂中性油,可由Shell Chemical Company得到的高粘度指数(HVI)中性油和可由Arco Chemical Company得到的溶剂处理中性油。MVI环烷烃油的示例实例包括可由Exxon Chemical Company得到的溶剂萃取海滨浅色油、可由Shell Chemical Company得到的MVI萃取/酸处理油,和以名称HydroCal和Calsol由Calumet出售的环烷烃油,和氢化油,例如来自PetroCanada或Shell Oil Company的HT-40N和IA-35,或其它类似的氢化油。

[0227] 植物油的示例实例包括但不限于蓖麻油、玉米油、橄榄油、向日葵油、芝麻油、花生油、棕榈油、棕榈仁油、椰子油、牛脂、低芥酸菜子油、油菜子油、亚麻子油、棉子油、亚麻子油、其它植物油、改性植物油如交联蓖麻油等及其混合物。动物油的示例实例包括但不限于牛脂、貂油、猪油、其它动物油及其混合物。其它精油也起作用。当然,也可使用所有上述油的混合物。

[0228] 烃溶性聚合物

[0229] 在本发明中用作防沉降添加剂或聚合物悬浮剂的合适聚合物包括但不限于线性

聚合物、嵌段聚合物、接枝聚合物、星形聚合物或其它多臂聚合物,其包含一种或多种烯烃单体和/或一种或多种二烯单体的及其混合物或组合。如本文所用,术语聚合物指均聚物,共聚物,包含三种或更多种单体(烯烃单体和/或二烯单体)的聚合物,包含低聚或聚合接枝的聚合物,其可包含相同或不同的单体组成、臂延伸形式、聚合中心或起始试剂如三和四价连接剂或二乙烯基苯节点等,和具有不同立构规正度或微结构的均聚物。示例实例为苯乙烯-异戊二烯共聚物(无规或嵌段),三嵌段、多嵌段苯乙烯-丁二烯共聚物(无规或嵌段)、乙烯-丙烯共聚物(无规或嵌段)、磺化苯乙烯聚合物、甲基丙烯酸烷基酯聚合物、乙烯基吡咯烷酮聚合物、乙烯基吡啶、乙酸乙烯酯或者其混合物或组合。

[0230] 合适的烯烃单体包括但不限于能够聚合成聚合物的任何单不饱和化合物或者其混合物或组合。示例实例包括乙烯、丙烯、丁烯和具有约5至约20个碳原子和足够的氢以满足化合价要求的其它 α 烯烃,其中一个或多个碳原子可被B、N、O、P、S、Ge等替代且一个或多个氢原子可被F、Cl、Br、I、OR、SR、COOR、CHO、C(O)R、C(O)NH₂、C(O)NHR、C(O)NRR'或其它类似的单价基团替代,可聚合内单烯烃单体或者其混合物或组合,其中R和R'为相同或不同的且为具有约1至约16个碳原子的烃基,且其中一个或多个碳原子和氢原子可如刚才上文所述被替代。

[0231] 合适的二烯单体包括但不限于能聚合成聚合物的任何双不饱和单体或者其混合物或组合。示例实例包括1,3-丁二烯、异戊二烯、2,3-二甲基丁二烯或其它可聚合二烯单体。

[0232] 发明人发现由于其胶束形成性质,Infineum SV150,异戊二烯-苯乙烯二嵌段和星形聚合物提供优秀的永久剪切稳定性和增稠效力。

[0233] 合适的烃基燃料包括但不限于t和矿物油或柴油,在加入0.10-5.0%w/w浓度的亲有机物粘土、极性活化剂、待悬浮添加剂(Guar或Derivatized Guar,例如CMHPG)和分散表面活性剂以前。

[0234] 粘弹性基液

[0235] 粘弹性基液包含含有粘弹性表面活性剂(VES)的液体载体或VES凝胶。

[0236] 表面活性剂通常可以为任何表面活性剂。表面活性剂优选为粘弹性的。表面活性剂优选为阴离子的。阴离子表面活性剂可以为烷基肌氨酸盐。烷基肌氨酸盐通常可具有任何碳原子数目。目前优选的烷基肌氨酸盐具有约12至约24个碳原子。烷基肌氨酸盐可具有约14至约18个碳原子。碳原子数目的具体实例包括12、14、16、18、20、22和24个碳原子。

[0237] 阴离子表面活性剂可具有化学式R₁CON(R₂)CH₂X,其中R₁为具有约12至约24个碳原子的疏水链,R₂为氢、甲基、乙基、丙基或丁基,且X为羧基或磺酰基。疏水链可以为烷基、烯基、烷基芳基烷基或烷氧基烷基。疏水链的具体实例包括十四烷基、十六烷基、十八碳烯基、十八烷基和二十二碳烯基。

[0238] 表面活性剂通常可以以任何重量%浓度存在。目前优选的表面活性剂浓度为约0.1%至约15重量%。目前更优选的浓度为约0.5%至约6重量%。实验室程序可用于确定对任何特定情况而言的最佳浓度。

[0239] 两性聚合物通常可以为任何两性聚合物。两性聚合物可以为非离子水溶性同多糖或阴离子水溶性多糖。聚合物通常可具有任何分子量,且目前优选具有至少约500,000的分子量。

[0240] 聚合物可以为水解聚丙烯酰胺聚合物。聚合物可以为硬葡聚糖、改性硬葡聚糖或通过与乙二醛或戊二醛接触而改性的硬葡聚糖。硬葡聚糖为具有超过约500,000的分子量的非离子水溶性同多糖或水溶性阴离子多糖,其分子由由D-葡萄糖单元形成的主直链组成,所述D-葡萄糖单元通过 β -1,3键结合且其中三分之一借助 β -1,6键结合在侧D-葡萄糖单元上。这些多糖可通过本领域中的任何已知方法得到,例如基于糖和无机盐的介质在菌核(*Sclerotium*)类A微生物的作用下发酵。这类硬葡聚糖及其制备的更完整描述可在例如美国专利Nos.3,301,848和4,561,985中找到,通过引用将其结合到本文中。在水溶液中,硬葡聚糖链以三重螺旋组合,这解释了生物聚合物的刚性,以及因此它的高粘度提高力和对剪切应力的抗性特征。

[0241] 可使用与发酵介质分离的硬葡聚糖作为硬葡聚糖的来源,该产物为粉末或者在含水和/或水醇溶剂中的较大或较小浓度的溶液的形式。石油领域中的应用中常用的硬葡聚糖也是根据本发明优选的,例如为通过发酵液的醇沉淀以除去产生的有机体(例如菌丝体)而得到的白色粉末的那些。另外,可使用由发酵产生并且溶液中包含硬葡聚糖的液体反应混合物。根据本发明,其它合适的硬葡聚糖为由将硬葡聚糖用二醛试剂(乙二醛、戊二醛等)处理而产生的改性硬葡聚糖,以及美国专利No.6,162,449中描述的那些,通过引用将其结合到本文中(由*Sclerotium rolfisii*生产的具有交联三维结构的 β -1,3-硬葡聚糖)。

[0242] 聚合物可以为Aquatrol V(降低井生产中的水产生问题的合成化合物;描述于美国专利No.5,465,792中,通过引用将其结合到本文中)、AquaCon(能够粘合在岩层表面上以增强烃生产的基于聚丙烯酰胺的中分子量亲水性三元共聚物;描述于美国专利No.6,228,812中,通过引用将其结合到本文中)和Aquatrol C(两性聚合物材料)。Aquatrol V、Aquatrol C和AquaCon由BJ Services Company市购。

[0243] 聚合物可以为由阴离子单体、阳离子单体和中性单体合成的三元共聚物。所用单体优选具有类似的反应性使得所得两性聚合物材料具有单体的无规分布。阴离子单体通常可以为任何阴离子单体。目前优选的阴离子单体包括丙烯酸、甲基丙烯酸、2-丙烯酰胺-2-甲基丙烷磺酸和马来酸酐。阳离子单体通常可以为任何阳离子单体。目前优选的阳离子单体包括二甲基-二烯丙基氯化铵、甲基丙烯酸二甲基氨基-乙酯和烯丙基三甲基氯化铵。中性单体通常可以为任何中性单体。目前优选的中性单体包括丁二烯、N-乙烯基-2-吡咯烷酮、甲基乙烯基醚、丙烯酸甲酯、马来酸酐、苯乙烯、乙酸乙烯酯、丙烯酰胺、甲基丙烯酸甲酯和丙烯腈。聚合物可以为由丙烯酸(AA)、二甲基二烯丙基氯化铵(DMDAC)或二烯丙基二甲基氯化铵(DADMAC)和丙烯酰胺(AM)合成的三元共聚物。三元共聚物中单体的比通常可以为任何比。目前优选的比为约1:1:1。

[0244] 另一目前优选的两性聚合物材料(下文中“聚合物1”)包括约30%聚合的AA,40%聚合的AM,和10%聚合的DMDAC或DADMAC,由于DMDAC或DADMAC单体的较低相对反应性,其中约20%游离残余DMDAC或DADMAC不聚合。

[0245] 流体可进一步包含一种或多种添加剂。流体可进一步包含碱。流体可进一步包含盐。流体可进一步包含缓冲剂。流体可进一步包含相对渗透率改性剂。流体可进一步包含甲基乙基铵、单乙醇胺、三乙胺、三乙醇胺、氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钾、氯化钠、氯化钾、氟化钾、 KH_2PO_4 或 K_2HPO_4 。流体可进一步包含支撑剂。常规支撑剂是本领域技术人员熟悉的,且包括砂、树脂涂覆砂、烧结铝土矿和类似材料。支撑剂可悬浮于流体中。

[0246] 肌氨酸(N-甲基甘氨酸)为在海星、海胆和甲壳类中天然存在的氨基酸。它可由多个商业来源购得,或者作为选择由本领域中已知的大量合成路线制备,包括咖啡因在氢氧化钡的存在下热分解(Arch.Pharm.232:601,1894);(Bull.Chem.Soc.Japan,39:2535,1966);和大量其它路线(T.Shirai in Synthetic Production and Utilization of Amino Acids;T.Kaneko等人,Eds.;Wiley,New York:第184-186页,1974)。肌氨酸钠在商业上由甲醛、氰化钠和甲基胺生产(美国专利Nos.2,720,540和3,009,954)。优选的肌氨酸盐为肌氨酸钠和脂肪酸氯化物的缩合产物。脂肪酸氯化物与肌氨酸钠在谨慎控制的碱性条件下反应(即Schotten-Bauman反应)以产生为水溶性的脂肪肌氨酸钠盐。在酸化时,形成也是水不溶性的脂肪肌氨酸并可与反应介质分离。可将酰基肌氨酸用碱如钠、钾的盐、氨或者有机碱如三乙醇胺中和以产生水溶液。

[0247] 用于本发明流体中的另一表面活性剂为作为“M-Aquatrol”(MA)由BJ Services Company市购的阴离子肌氨酸盐表面活性剂。MA-1肌氨酸盐为具有至少94%油酰肌氨酸的粘性液体表面活性剂。对于水力压裂,足量的肌氨酸盐存在于水溶液中以提供足够的粘度以使支撑剂在放置期间悬浮。表面活性剂优选以基于流体的总重量约0.5%至约10重量%,最优选约0.5%至约6重量%存在。

[0248] 增粘剂

[0249] 可水化聚合物可以为水溶性多糖,例如半乳甘露聚糖、纤维素或其衍生物。

[0250] 可用于本发明实施方案中的合适可水化聚合物包括能够在交联剂的存在下形成凝胶的任何可水化多糖。例如,合适的可水化多糖包括但不限于半乳甘露聚糖胶、葡甘露聚糖胶、瓜尔胶、衍生瓜尔胶和纤维素衍生物。具体实例为瓜尔胶、瓜尔胶衍生物、刺槐豆胶、刺梧桐树胶、羧甲基纤维素、羧甲基羟乙基纤维素和羟乙基纤维素。目前优选的胶凝剂包括但不限于瓜尔胶、羟丙基瓜尔胶、羧甲基羟丙基瓜尔胶、羧甲基瓜尔胶和羧甲基羟乙基纤维素。合适的可水化聚合物还可包括合成聚合物,例如聚乙烯醇、聚丙烯酰胺、聚-2-氨基-2-甲基丙烷磺酸以及各种其它合成聚合物和共聚物。其它合适的聚合物是本领域技术人员已知的。

[0251] 可水化聚合物可以以含水流体的约0.10%至约5.0重量%的浓度存在于流体中。在某些实施方案中,可水化聚合物的范围为约0.20%至约0.80重量%。

[0252] 增粘剂交联剂

[0253] 交联剂可以为硼酸盐、钛酸盐或含锆化合物。例如,交联剂可以为硼酸钠 \times H₂O(改变水化的水)、硼酸、硼酸盐交联剂(钛酸盐组分,优选有机钛酸盐组分与硼组分的混合物)。有机钛酸盐组分可以为来自E.I du Pont de Nemours&Company的**TYZOR**[®]钛螯合物酯。有机钛酸盐组分可以为具有乳酸基础物的第一有机钛酸盐化合物和具有三乙醇胺基础物的第二有机钛酸盐化合物的混合物。硼组分可选自硼酸、四硼酸钠及其混合物,这些描述于美国专利No.4,514,309中,通过引用将其结合到本文中,硼酸盐基矿石,例如硼钠钙石和硬硼酸钙石,乙酰丙酮Ti(IV)、三乙醇胺Ti(IV)、乳酸锆、三乙醇胺锆、乳酸锆-三乙醇胺或乳酸锆-三乙醇胺-三异丙醇胺。在一些实施方案中,并处理流体组合物可进一步包含支撑剂。

[0254] 合适的交联剂可以为通过交联、物理交联或任何其它机制提高流体的粘度的任何化合物。例如,可水化聚合物的胶凝可通过聚合物与含金属离子,包括硼、锆和钛的化合物或其混合物交联而实现。一类合适的交联剂为有机钛酸盐。另一类合适的交联剂为如例如

美国专利No.4,514,309中所述的硼酸盐,通过引用将其结合到本文中。合适交联剂的选择取决于待进行的处理和待使用的可水化聚合物的类型。所用交联剂的量还取决于井条件和待进行的处理的类型,但通常为可水化聚物流体中交联剂的约10ppm至约1000ppm金属离子。在一些应用中,聚合物水溶液在加入交联剂时立即交联以形成高粘性凝胶。在其它应用中,交联剂的反应可以为迟缓的使得不发生粘性凝胶形成直至所需的时间。

[0255] 如果不是多数的话,在许多情况下,增粘聚合物与合适的交联剂交联。交联聚合物具有甚至更高的粘度并且在将支撑剂运送到压裂岩层中方面甚至更有效。硼酸盐离子广泛用作,通常在高pH流体中用作瓜尔胶、瓜尔胶衍生物和其它半乳甘露聚糖的交联剂。参见例如美国专利No.3,059,909,通过引用将其结合到本文中,以及将该经典水凝胶描述为压裂液的大量其它专利。其它交联剂包括例如钛交联剂(美国专利No.3,888,312,通过引用将其结合到本文中),铬、铁、铝和锆(美国专利No.3,301,723,通过引用将其结合到本文中)。在这些中,通常优选钛和锆交联剂。常用锆交联剂的实例包括锆三乙醇胺络合物、乙酰丙酮锆、乳酸锆、碳酸锆,以及 α 羟基羧酸和锆的螯合剂。常用钛交联剂的实例包括钛三乙醇胺络合物、乙酰丙酮钛、乳酸钛,以及 α 羟基羧酸和钛的螯合剂。

[0256] 类似地,交联剂可选自本领域技术人员熟知用于该目的的那些有机和无机化合物,如本文所用短语“交联剂”包括这类化合物的混合物。示例的有机交联剂包括但不限于醛、二醛、苯酚、取代苯酚、醚及其混合物。可使用苯酚、间苯二酚、儿茶酚、间苯三酚、没食子酸、焦棓酸、4,4'-联苯酚、1,3-二羟基萘、1,4-苯醌、氢醌、醌氢醌、丹宁酸、乙酸苯酯、苯甲酸苯酯、乙酸1-萘基酯、乙酸2-萘基酯、氯乙酸苯基酯、羟基苯基链烷醇、甲醛、仲甲醛、乙醛、丙醛、丁醛、异丁醛、戊醛、庚醛、癸醛、乙二醛、戊二醛、对苯二甲醛、六亚甲基四胺、三噁烷、四噁烷、聚甲醛和二乙烯基醚。典型的无机交联剂为多价金属、螯合多价金属和能够得到多价金属的化合物,包括有机金属化合物以及硼酸盐和硼络合物,及其混合物。在某些实施方案中,无机交联剂包括铬盐、络合物或螯合物,例如硝酸铬、柠檬酸铬、乙酸铬、丙酸铬、丙二酸铬、乳酸铬等;铝盐,例如柠檬酸铝、铝酸盐以及铝络合物和螯合物;钛盐、络合物和螯合物;锆盐、络合物或螯合物,例如乳酸锆;和含硼化合物,例如硼酸、硼酸盐和硼络合物。可使用含有添加剂的流体,例如美国专利No.4,683,068和美国专利No.5,082,579所述那些。

[0257] 如所述,可使用聚合物凝胶形成材料或胶凝剂的混合物。可使用的材料包括水溶性可交联聚合物、共聚物和三元共聚物,例如聚乙烯基聚合物、聚丙烯酰胺、纤维素醚、多糖、木素磺酸盐、其铵盐、其碱金属盐、木素磺酸盐的碱土金属盐及其混合物。具体的聚合物为丙烯酸-丙烯酰胺共聚物、丙烯酸-甲基丙烯酰胺共聚物、聚丙烯酰胺、部分水解的聚丙烯酰胺、部分水解的聚甲基丙烯酰胺、聚乙烯醇、聚乙酸乙烯酯、聚氧化烯、羧基纤维素、羧烷基羟乙基纤维素、羟乙基纤维素、半乳甘露聚糖(例如瓜尔胶)、取代半乳甘露聚糖(例如羟丙基瓜尔胶)、通过淀粉衍生的糖发酵而得到的杂多糖(例如黄原酸胶)、其铵和碱金属盐及其混合物。在某些实施方案中,水溶性可交联聚合物包括羟丙基瓜尔胶、羧甲基羟丙基瓜尔胶、部分水解的聚丙烯酰胺、黄原酸胶、聚乙烯醇、其铵和碱金属盐及其混合物。

[0258] 如果需要的话,可调整包含可水化聚合物的含水流体的pH以使流体与交联剂相容。在其它实施方案中,在将聚合物加入含水流体中以后将pH调节材料加入含水流体中。用于调整pH的典型材料为常用的酸、酸缓冲剂以及酸和碱的混合物。例如,碳酸氢钠、碳酸钾、

氢氧化钠、氢氧化钾和碳酸钠为典型的pH调节剂。流体的可接受pH值可从中性至碱性变化，即约5至约14。在其它实施方案中，pH保持为中性或碱性的，即约7至约14。在其它实施方案中，pH为约8至约12。

[0259] 破胶剂

[0260] 破胶剂可以为金属基氧化剂，例如碱土金属或过渡金属。示例的破胶剂包括但不限于过氧化镁、过氧化钙、过氧化锌或其混合物和组合。

[0261] 术语“破胶剂”或“破胶剂”指能够降低胶凝流体的粘度的任何化学品。如上所述，在形成压裂液并泵送到地下岩层中以后，通常理想的是将高粘性凝胶转化成较低粘度流体。这容许将流体容易且有效地从岩层中除去并容许所需材料如油或气体流入井身中。处理流体的这一粘度降低通常称为“打破”。因此，用于破坏流体的粘度的化学品称为破胶剂或破胶剂。

[0262] 存在可用于打破压裂液或处理流体的各种方法。通常，流体在时间过去和/或长期暴露于高温以后打破。然而，理想的是能够预测和将打破控制在相对窄极限内。当流体用于相对高温岩层中时，温和氧化剂用作破胶剂，尽管300°F(149°C)或更高的岩层温度通常相对快速地打破流体而不借助氧化剂。

[0263] 用于本发明中的无机破胶剂的实例包括但不限于过硫酸盐、过碳酸盐、过硼酸盐、过氧化物、过磷酸盐、高锰酸盐等。无机破胶剂的具体实例包括但不限于碱土金属过硫酸盐、碱土金属过碳酸盐、碱土金属过硼酸盐、碱土金属过氧化物、碱土金属过磷酸盐、过氧化物、过磷酸盐、过硼酸盐和过碳酸盐的锌盐等。其它合适的破胶剂公开于美国专利Nos. 5,877,127;5,649,596;5,669,447;5,624,886;5,106,518;6,162,766;和5,807,812中，通过引用将其结合到本文中。在一些实施方案中，无机破胶剂选自碱土金属或过渡金属基氧化剂，例如过氧化镁、过氧化锌和过氧化钙。

[0264] 另外，代替或者除非酶破胶剂外，也可使用酶破胶剂。合适的酶破胶剂如瓜尔胶特异性酶、 α 和 β 淀粉酶、淀粉葡萄糖苷酶、*aligoglucosidase*、转化酵素、麦芽糖酶、纤维素酶和半纤维素酶公开于美国专利Nos.5,806,597和5,067,566中，通过引用将其结合到本文中。

[0265] 破胶剂或破胶剂可“直接”使用或者包封并通过多种机制激活，包括通过岩层闭合压碎或者通过岩层流体溶解。这类技术公开于例如美国专利Nos.4,506,734;4,741,401;5,110,486;和3,163,219中，通过引用将其结合到本文中。

[0266] 聚集或 ζ 电位改变组合物

[0267] 胺-磷酸盐反应产物聚集或 ζ 电位改变组合物

[0268] 胺

[0269] 合适的胺包括但不限于能够与合适的磷酸酯反应以形成在含金属氧化物表面上形成可变形涂层的组合物的任何胺。这类胺的示例实例包括但不限于通式 R^1, R^2NH 的任何胺或者其混合物或组合，其中 R^1 和 R^2 独立地为氢原子或者具有约1至40个碳原子和所需氢原子以满足化合价的烃基，且其中一个或多个碳原子可被选自硼、氮、氧、磷、硫或其混合物或组合的一个或多个杂原子替代，且其中一个或多个氢原子可被选自氟、氯、溴、碘或者其混合物或组合的一个或多个单价原子替代。适用于本发明中的胺的示例实例包括但不限于苯胺和烷基苯胺或者烷基苯胺的混合物，吡啶和烷基吡啶或者烷基吡啶的混合物，吡咯和烷基吡咯或者烷基吡咯的混合物，哌啶和烷基哌啶或者烷基哌啶的混合物，吡咯烷和烷基吡咯

烷,吡啶和烷基吡啶或者烷基吡啶的混合物,吡啶和烷基吡啶或烷基吡啶的混合物,咪唑和烷基咪唑或烷基咪唑的混合物,喹啉和烷基喹啉或烷基喹啉的混合物,异喹啉和烷基异喹啉或烷基异喹啉的混合物,吡嗪和烷基吡嗪或烷基吡嗪的混合物,喹啶和烷基喹啶或烷基喹啶的混合物,吡啶和烷基吡啶或烷基吡啶的混合物,噻啶和烷基噻啶或烷基噻啶的混合物,喹啶和烷基喹啶或烷基喹啶的混合物,或者其混合物或组合。

[0270] 磷酸酯化合物

[0271] 合适的磷酸酯化合物包括但不限于能够与合适的胺反应以形成在含金属氧化物表面上形成可变形涂层的组合物或者部分或完全涂覆颗粒材料的任何磷酸酯。这类磷酸酯的示例实例包括但不限于通式 $P(O)(OR^3)(OR^4)(OR^5)$ 的任何磷酸酯,其聚合物或者其混合物或组合,其中 R^3 、 R^4 和 OR^5 独立地为氢原子或者具有约1至40个碳原子和所需氢原子以满足化合价的烃基,且其中一个或多个碳原子可被选自硼、氮、氧、磷、硫或其混合物或组合的一个或多个杂原子替代,且其中一个或多个氢原子可被选自氟、氯、溴、碘或者其混合物或组合的一个或多个单价原子替代。磷酸酯的示例实例包括但不限于具有通式 $P(O)(OH)_x(OR^6)_y$ 的链烷醇的磷酸酯,其中 $x+y=3$,且独立为氢原子或者具有约1至40个碳原子和所需氢原子以满足化合价的烃基,且其中一个或多个碳原子可被选自硼、氮、氧、磷、硫或其混合物或组合的一个或多个杂原子替代,且其中一个或多个氢原子可被选自氟、氯、溴、碘或者其混合物或组合的一个或多个单价原子替代,例如乙氧基磷酸酯、丙氧基磷酸酯或较高烷氧基磷酸酯或者其混合物或组合。磷酸酯的其它示例实例包括但不限于具有通式 $N[R^7OP(O)(OH)_2]_3$ 的链烷醇胺的磷酸酯,其中 R^7 为具有约1至40个碳原子和所需氢原子以满足化合价的碳烯基,且其中一个或多个碳原子可被选自硼、氮、氧、磷、硫或其混合物或组合的一个或多个杂原子替代,且其中一个或多个氢原子可被选自氟、氯、溴、碘或者其混合物或组合的一个或多个单价原子替代,包括三乙醇胺的三磷酸酯或者其混合物或组合。磷酸酯的其它示例实例包括羟基化芳族化合物的磷酸酯,例如烷基化苯酚的磷酸酯,例如壬基苯酚磷酸酯或苯酚磷酸酯。磷酸酯的其它示例实例包括但不限于二醇和多元醇的磷酸酯,例如乙二醇、丙二醇或较高级二醇结构的磷酸酯。其它示例的磷酸酯包括可与胺反应或涂覆在基质上形成可变形涂层,从而增强基质的聚集势的任何磷酸酯。

[0272] 聚合物胺 ζ 电位聚集组合物

[0273] 能够在固体颗粒、表面和/或材料上形成可变形涂层的合适胺包括但不限于杂环芳族胺、取代杂环芳族胺、聚乙烯基杂环芳族胺、乙烯基杂环芳族胺和非胺可聚合单体(烯属不饱和单体和二烯单体)的共聚物或者其混合物或组合,其中取代杂环芳族胺的取代基为具有约1至40个碳原子和所需氢原子以满足化合价的烃基,且其中一个或多个碳原子可被选自硼、氮、氧、磷、硫或其混合物或组合的一个或多个杂原子替代,且其中一个或多个氢原子可被选自氟、氯、溴、碘或者其混合物或组合的一个或多个单价原子替代。在某些实施方案中,适用于本发明中的胺包括但不限于苯胺和烷基苯胺或者烷基苯胺的混合物,吡啶和烷基吡啶或者烷基吡啶的混合物,吡咯和烷基吡咯或者烷基吡咯的混合物,哌啶和烷基哌啶或者烷基哌啶的混合物,吡咯烷和烷基吡咯烷或烷基吡咯烷的混合物,吡啶和烷基吡啶或者烷基吡啶的混合物,咪唑和烷基咪唑或烷基咪唑的混合物,咪唑和烷基咪唑或烷基咪唑的混合物,喹啉和烷基喹啉或烷基喹啉的混合物,异喹啉和烷基异喹啉或烷基异喹啉的混合物,吡嗪和烷基吡嗪或烷基吡嗪的混合物,喹啶和烷基喹啶或烷基喹啶

啉的混合物,吡啶和烷基吡啶或烷基吡啶的混合物,嘧啶和烷基嘧啶或烷基嘧啶的混合物,喹啉和烷基喹啉或烷基喹啉的混合物,或者其混合物或组合。在某些实施方案中,聚乙烯基杂环胺包括但不限于乙烯基吡啶、乙烯基取代吡啶、乙烯基吡咯、乙烯基取代吡咯、乙烯基哌啶、乙烯基取代哌啶、乙烯基吡咯烷、乙烯基取代吡咯烷、乙烯基吡啶、乙烯基取代吡啶、乙烯基咪唑、乙烯基取代咪唑、乙烯基喹啉、乙烯基取代喹啉、乙烯基异喹啉、乙烯基取代异喹啉、乙烯基吡嗪、乙烯基取代吡嗪、乙烯基喹喔啉、乙烯基取代喹喔啉、乙烯基吡啶、乙烯基取代吡啶、乙烯基嘧啶、乙烯基取代嘧啶、乙烯基喹啉、乙烯基取代喹啉,或其混合物和组合的聚合物和共聚物。在某些实施方案中,杂环芳族胺包括可由Vertellus Specialties Inc得到的HAP™-310。

[0274] 胺组分以及胺组分和胺-磷酸盐反应产物聚集组合物

[0275] 用于胺组分的合适胺包括但不限于通式 R^1, R^2NH 的胺或者其混合物或组合,其中 R^1 和 R^2 独立地为氢原子或者具有约1至40个碳原子和所需氢原子以满足化合价的烃基,其中至少 R^1 或 R^2 为含氮杂环,且其中一个或多个碳原子可被选自硼、氮、氧、磷、硫或其混合物或组合的一个或多个杂原子替代,且其中一个或多个氢原子可被选自氟、氯、溴、碘或者其混合物或组合的一个或多个单价原子替代。适用于本发明中的胺的示例实例包括但不限于吡啶和烷基吡啶或者烷基吡啶的混合物,吡咯和烷基吡咯或者烷基吡咯的混合物,哌啶和烷基哌啶或者烷基哌啶的混合物,吡咯烷和烷基吡咯烷或烷基吡咯烷的混合物,吡啶和烷基吡啶或者烷基吡啶的混合物,咪唑和烷基咪唑或烷基咪唑的混合物,喹啉和烷基喹啉或烷基喹啉的混合物,异喹啉和烷基异喹啉或烷基异喹啉的混合物,吡嗪和烷基吡嗪或烷基吡嗪的混合物,喹喔啉和烷基喹喔啉或烷基喹喔啉的混合物,吡啶和烷基吡啶或烷基吡啶的混合物,嘧啶和烷基嘧啶或烷基嘧啶的混合物,喹啉和烷基喹啉或烷基喹啉的混合物,或者其混合物或组合。在某些实施方案中,胺组分的胺包括烷基吡啶。

[0276] 胺聚合物ζ电位聚集组合物

[0277] 用于本发明组合物中的合适聚合物包括但不限于包含衍生自杂环或杂环芳族乙烯基单体的重复单元的任何聚合物,其中杂原子为氮原子或者氮原子和选自硼、氧、磷、硫、锆和/或其混合物的另一杂原子的组合。聚合物可以为环状或芳族含氮乙烯基单体的均聚物,或者与环状或芳族含氮乙烯基单体共聚的任何烯属不饱和单体的共聚物。示例的环状或芳族含氮乙烯基单体包括但不限于乙烯基吡咯、取代乙烯基吡咯、乙烯基吡啶、取代乙烯基吡啶、乙烯基吡咯、乙烯基取代吡咯、乙烯基喹啉或取代乙烯基喹啉、乙烯基苯胺或取代乙烯基苯胺、乙烯基哌啶或取代乙烯基哌啶、乙烯基吡咯烷或取代乙烯基吡咯烷、乙烯基咪唑或取代乙烯基咪唑、乙烯基吡嗪或取代乙烯基吡嗪、乙烯基嘧啶或取代乙烯基嘧啶、乙烯基喹啉或取代乙烯基喹啉,或者其混合物或组合。示例的吡啶单体包括2-乙烯基吡啶,4-乙烯基吡啶,或者其混合物或组合。示例的均聚物包括聚-2-乙烯基吡啶、聚-4-乙烯基吡啶及其混合物或组合。示例的共聚物包括2-乙烯基吡啶和4-乙烯基吡啶的共聚物、乙烯基和2-乙烯基吡啶和/或4-乙烯基吡啶的共聚物,丙烯酸和2-乙烯基吡啶和/或4-乙烯基吡啶的共聚物,甲基丙烯酸和2-乙烯基吡啶和/或4-乙烯基吡啶的共聚物,丙烯酸酯和2-乙烯基吡啶和/或4-乙烯基吡啶的共聚物,甲基丙烯酸酯和2-乙烯基吡啶和/或4-乙烯基吡啶的共聚物,及其混合物或组合。所有

这些单体也可包含取代基。此外,在所有这些乙烯基单体或烯属不饱和单体中,一个或多个碳原子可被选自硼、氧、磷、硫或其混合物或组合的一个或多个杂原子替代,且其中一个或多个氢原子可被选自氟、氯、溴、碘或者其混合物或组合的一个或多个单价原子替代。当然,所有这些单体在结构中至少包含一个氮原子。

[0278] 乙烯基胺聚合物的实例涵盖于Weatherford专利US8466094中。

[0279] 从权利要求书中:聚-2-乙烯基吡啶、聚-4-乙烯基吡啶及其混合物或组合,以及选自如下的共聚物:2-乙烯基吡啶和4-乙烯基吡啶的共聚物、乙烯和2-乙烯基吡啶和/或4-乙烯基吡啶的共聚物,丙烯和2-乙烯基吡啶和/或4-乙烯基吡啶的共聚物,丙烯酸和2-乙烯基吡啶和/或4-乙烯基吡啶的共聚物,甲基丙烯酸和2-乙烯基吡啶和/或4-乙烯基吡啶的共聚物,丙烯酸酯和2-乙烯基吡啶和/或4-乙烯基吡啶的共聚物,甲基丙烯酸酯和2-乙烯基吡啶和/或4-乙烯基吡啶及其混合物或组合的共聚物,以及任选氮和含磷酸酯化合物的反应产物。

[0280] 用于本发明组合物中的合适聚合物包括但不限于包含衍生自杂环或杂环芳族乙烯基单体的重复单元的任何聚合物,其中杂原子为氮原子或者氮原子和选自硼、氧、磷、硫、锆和/或其混合物的另一杂原子的组合。聚合物可以为环状或芳族含氮乙烯基单体的均聚物,或者与环状或芳族含氮乙烯基单体共聚的任何烯属不饱和单体的共聚物。示例的环状或芳族含氮乙烯基单体包括但不限于乙烯基吡咯、取代乙烯基吡咯、乙烯基吡啶、取代乙烯基吡啶、乙烯基喹啉或取代乙烯基喹啉、乙烯基苯胺或取代乙烯基苯胺、乙烯基哌啶或取代乙烯基哌啶、乙烯基吡咯烷或取代乙烯基吡咯烷、乙烯基咪唑或取代乙烯基咪唑、乙烯基吡嗪或取代乙烯基吡嗪、乙烯基嘧啶或取代乙烯基嘧啶、乙烯基噁唑啉或取代乙烯基噁唑啉,或者其混合物或组合。

[0281] 关于本发明中所用聚集组合物的其它细节,读者参考美国专利Nos.7,392,847;7,956,017;8,466,094;和8,871,694;以及美国公开Nos.20100212905和20130075100。

[0282] 凝聚层聚集组合物

[0283] 带有与聚合物相对电荷的表面活性剂在本文中有时称为“抗衡离子表面活性剂”。这意指具有与聚合物相对的电荷的表面活性剂。

[0284] 合适的阳离子聚合物包括多胺、纤维素醚的季铵化衍生物、瓜尔胶的季铵化衍生物,至少20摩尔%二甲基二烯丙基氯化铵(DMDAAC)的均聚物和共聚物,甲基丙烯酰氨基丙基三甲基氯化铵(MAPTAC)的均聚物和共聚物,丙烯酰氨基丙基三甲基氯化铵(APTAC)的均聚物和共聚物,甲基丙烯酰氧基乙基三甲基氯化铵(METAC)的均聚物和共聚物,丙烯酰氧基乙基三甲基氯化铵(AETAC)的均聚物和共聚物,甲基丙烯酰氧基乙基三甲基甲基硫酸铵(METAMS)的均聚物和共聚物,和淀粉的季铵化衍生物。

[0285] 合适的阴离子聚合物包括丙烯酸(AA)的均聚物和共聚物,甲基丙烯酸(MAA)的均聚物和共聚物,2-丙烯酰氨基-2-甲基丙烷磺酸(AMPSA)的均聚物和共聚物,N-甲基丙烯酰氨基丙基N,N-二甲基氨基乙酸、N-丙烯酰氨基丙基N,N-二甲基氨基乙酸、N-甲基丙烯酰氧基乙基N,N-二甲基氨基乙酸和N-丙烯酰氧基乙基N,N-二甲基氨基乙酸的均聚物和共聚物。

[0286] 适于与阳离子聚合物一起使用的阴离子表面活性剂包括烷基、芳基或烷基芳基硫酸盐,烷基、芳基或烷基芳基羧酸盐,或者烷基、芳基或烷基芳基磺酸盐。优选,烷基结构部分具有约1至约18个碳,芳基结构部分具有约6至约12个碳,且烷基芳基结构部分具有约7至

约30个碳。示例的基团为羧酸盐、硫酸盐和磺酸盐的丙基、丁基、己基、癸基、十二烷基、苯基、苜基和线性或支化烷基苯衍生物。包括烷基醚硫酸盐、烷芳基磺酸盐、烷基琥珀酸盐、烷基磺基琥珀酸盐、N-烷酰基肌氨酸盐、烷基硫酸盐、烷基醚硫酸盐、烷基醚羧酸盐、 α -烯烴磺酸盐和酰基甲基牛磺酸盐,尤其是它们的钠、镁、铵以及单、二和三乙醇胺盐。烷基和酰基通常包含8-18个碳原子并且可以为不饱和的。烷基醚硫酸盐、烷基醚磷酸盐和烷基醚羧酸盐可以包含1-10个氧化乙烯或氧化丙烯单元每分子,优选包含2-3个氧化乙烯单元每分子。合适的阴离子表面活性剂的实例包括月桂基硫酸钠、月桂基醚硫酸钠、月桂基磺基琥珀酸铵、月桂基硫酸铵、月桂基醚硫酸铵、十二烷基苯磺酸钠、三乙醇胺十二烷基苯磺酸盐、椰油酰羟乙基磺酸钠、月桂酰羟乙基磺酸钠和N-月桂基肌氨酸钠。

[0287] 适于与阴离子聚合物一起使用的阳离子表面活性剂包括式 $X^-N^+R^1R^2R^3$ 的季铵表面活性剂,其中 R^1 、 R^2 和 R^3 独立地选自氢、具有约1至约22个碳原子的脂族基团,或者具有约1至约22个碳原子的芳族、芳基、烷氧基、聚氧化烯、烷基酰氨基、羟烷基或烷芳基;且X为选自卤素、乙酸根、磷酸根、硝酸根、硫酸根、烷基硫酸根基团(如甲基硫酸根和乙基硫酸根)、甲苯磺酸根、乳酸根、柠檬酸根和羟乙酸根的阴离子。除碳和氢原子外,脂族基团可包含醚键,和其它基团,例如羟基或氨基取代基(例如烷基可包含聚乙二醇和聚丙二醇结构部分)。较长链脂族基团,例如具有约12个碳或更高的那些可以为饱和或不饱和的。更优选, R^1 为具有约12至约18个碳原子的烷基; R^2 选自H或者具有约1至约18个碳原子的烷基; R^3 和 R^4 独立地选自H或者具有约1至约3个碳原子的烷基;且X如上所述。

[0288] 具有6-23个碳原子的合适疏水性醇为通式 $C_MH_{2M+2-N}(OH)_N$ 的支化烷基醇,其中M为6-23的数,且当M为6-12时,N为1,但如果M为13-23,则N可以为1-3的数。我们最优选的疏水性醇为月桂醇,但与具有较多或较少碳原子的醇相比,还优选具有8-15个碳原子的任何线性单羟基醇。

[0289] 对于凝胶促进剂,我们意指甜菜碱、磺基甜菜碱或羟基磺基甜菜碱,或者氧化胺。甜菜碱的实例包括较高级烷基甜菜碱,例如椰油二甲基羧甲基甜菜碱、月桂基二甲基羧甲基甜菜碱、月桂基二甲基 α -羧乙基甜菜碱、鲸蜡基二甲基羧甲基甜菜碱、鲸蜡基二甲基甜菜碱、月桂基双-(2-羟乙基)羧甲基甜菜碱、油基二甲基 γ -羧丙基甜菜碱、月桂基双-(2-羟丙基) α -羧乙基甜菜碱、椰油二甲基磺基丙基甜菜碱、月桂基二甲基磺基乙基甜菜碱、月桂基双-(2-羟乙基)磺基丙基甜菜碱、酰氨基甜菜碱和酰氨基磺基甜菜碱(其中 $RCONH(CH_2)_3$ 基团连接在甜菜碱的氮原子上)、油基甜菜碱和椰油酰氨基丙基甜菜碱。磺基甜菜碱和羟基磺基甜菜碱的实例包括材料,例如椰油酰氨基丙基羟基磺基甜菜碱。

[0290] 通过具有至少20的绝对值的 ζ 电位,我们意指+20或较高或者-20或较低的值。

[0291] 适于与阳离子聚合物或阴离子聚合物一起使用的两性表面活性剂包括宽泛地描述为脂族仲和叔胺的衍生物的那些表面活性剂,其中脂族基团可以为直链或支链的,且其中一个脂族取代基包含约8至约18个碳原子且一个包含阴离子水增溶基团,例如羧基、磺酸根、硫酸根、磷酸根或膦酸根。合适的两性表面活性剂包括脂族仲和叔胺的衍生物,其中脂族基团可以为直链或支链,且其中一个脂族取代基包含约8至约18个碳原子且一个包含阴离子水增溶基团,例如羧基、磺酸根、硫酸根、磷酸根或膦酸根。落入该定义内的化合物的实例为3-十二烷基氨基丙酸钠和3-十二烷基氨基丙烷磺酸钠。

[0292] 合适的胺氧化物包括椰油酰氨基丙基二甲基氧化胺,和式 $R^1R^2R^3N\rightarrow O$ 的其它化合物,

其中R³为具有约8至约30个碳原子的烃基或取代烃基,且R¹和R²独立地为氢、具有至多30个碳原子的烃基或取代烃基。优选R³为具有至少约12且至多约24个碳原子的脂族或取代脂族烃基。更优选,R³为具有至少约12且具有至多约22个碳原子脂族基团,最优选具有至少约18且不多于约22个碳原子的脂族基团。

[0293] 适用于本发明中的合适含磷化合物包括但不限于磷酸盐或磷酸盐等价物或者其混合物或组合。合适的磷酸盐包括但不限于单碱金属磷酸盐(P(OH)(OM)),其中M为Li、Na、K、Rd或Cs),二碱金属磷酸盐(P(OH)(OM)₂),其中各个M为相同或不同的,且为Li、Na、K、Rd,或者Cs),例如磷酸二钾(P(OH)(OK)₂)和磷酸二钠(P(OH)(ONa)₂),三碱金属磷酸盐(P(OH)(OM)₃),其中M为Li、Na、K、Rd或Cs),例如磷酸三钠(P(OH)(ONa)₃)和磷酸三钾(P(OH)(OK)₃),羟基磷酸盐(P(OH)(OR¹)(OM)₂),其中R¹为烃基,且M为H、Li、Na、K、Rd和/或Cs),二-羟基磷酸盐(P(OH)(OR¹)(OR²)(OM)),其中R¹和R²为相同或不同的烃基,且M为H、Li、Na、K、Rd或Cs),三-羟基磷酸盐(P(OH)(OR¹)(OR²)(OR³)),其中R¹、R²和R³为相同或不同的烃基),或者其混合物或组合。

[0294] 合适的烃基包括但不限于具有约3至40个碳原子的烃基,其中一个或多个碳原子可被选自氧和氮的杂原子替代,其余化合价包含氢或单价基团如卤素、酰胺(-NHCOR)、醇盐(-OR)等,其中R为烃基。烃基可以为烷基、烯基、芳基、烷芳基、芳烷基或者其混合物或组合,即磷酸盐中的各个烃基可以为相同或不同的。在某些实施方案中,烃基具有约3至约20,其中一个或多个碳原子可被选自氧和氮的杂原子替代,其余化合价包含氢或单价基团如卤素、酰胺(-NHCOR)、醇盐(-OR)等,其中R为烃基。在某些实施方案中,烃基包含约3至约16,其中一个或多个碳原子可被选自氧和氮的杂原子替代,且其余化合价包含氢或单价基团如卤素、酰胺(-NHCOR)、醇盐(-OR)等,其中R为烃基。在某些实施方案中,烃基具有约3至约12,其中一个或多个碳原子可被选自氧和氮的杂原子替代,其余化合价包含氢或单价基团如卤素、酰胺(-NHCOR)、醇盐(-OR)等,其中R为烃基。在某些实施方案中,烃基具有约4至约8,其中一个或多个碳原子可被选自氧和氮的杂原子替代,其余化合价包含氢或单价基团如卤素、酰胺(-NHCOR)、醇盐(-OR)等,其中R为烃基。

[0295] 合适的三烷基磷酸盐包括但不限于具有约3至约20个碳原子的烷基,其中一个或多个碳原子可被选自氧和氮的杂原子替代,其余化合价包含氢或单价基团如卤素、酰胺(-NHCOR)、醇盐(-OR)等,其中R为烃基。在某些实施方案中,三烷基磷酸盐包括具有约4至约12个碳原子的烷基,其中一个或多个碳原子可被选自氧和氮的杂原子替代,且其余化合价包含氢或单价基团如卤素、酰胺(-NHCOR)、醇盐(-OR)等,其中R为烃基。在其它实施方案中,三烷基磷酸盐包含具有约4至约8个碳原子的烷基,其中一个或多个碳原子可被选自氧和氮的杂原子替代,且其余化合价包含氢或单价基团如卤素、酰胺(-NHCOR)、醇盐(-OR)等,其中R为烃基。这类磷酸盐可通过使磷酸盐给体如五氧化二磷和醇的混合物以所需比例反应而制备。

[0296] 聚集涂层稳定剂和/或增强剂

[0297] 合适的聚集涂层稳定剂和/或增强剂包括但不限于无机交联剂、有机交联剂及其混合物或组合。

[0298] 合适的无机交联剂包括但不限于能够在涂层内形成金属络合物网络以稳定、加固和/或增强涂层的金属化合物。金属化合物选自2-17组金属化合物。2组金属化合物包括Be、Mg、Ca、Sr和Ba的化合物。3组金属化合物包括Sc、Y、La和Ac的化合物。4组金属化合物包括

尼龙团粒等。支撑剂通常以约1-81bs每加仑压裂液的浓度使用,尽管也可根据需要使用较高或较低的浓度。

[0304] 砂、树脂涂覆砂和陶瓷颗粒为最常用的支撑剂,尽管文献,例如通过引用将其结合到本文中的美国专利No.4,654,266还提到使用涂有一些粘合添加剂涂覆的胡桃壳碎片、金属丸或者几乎球形,但具有通路以改进其传导性的金属涂覆珠粒。

[0305] 支撑剂传导率受两个参数影响:支撑剂填充层宽度和支撑剂填充层渗透性。为改进裂缝支撑剂传导率,典型的路线包括高大直径支撑剂。更一般而言,改进支撑剂裂缝性能的最常用路线包括高强度支撑剂、大直径支撑剂、支撑剂填充层中的高支撑剂浓度以得到较宽的支撑裂缝、传导率增强材料如破胶剂、回流助剂、纤维和物理上改变支撑剂填充的其它材料,以及使用非损害性压裂液如胶凝油、粘弹性表面活性剂基流体、起泡流体或乳化流体。还认识到粒度、粒度分布、细粒和纯度的量、圆度和球形和支撑剂密度对裂缝导流能力具有影响。

[0306] 如上所述,支撑剂的主要功能是通过克服就地应力而保持裂缝开放。如果支撑剂强度不足够高,则闭合应力将支撑剂压碎,产生细粒并降低传导率。砂通常适于小于的约6000psi(41MPa)的闭合应力,树脂涂覆砂可用于达约8000psi(55MPa)。中等强度支撑剂通常由熔合陶瓷或烧结铝土矿组成,并且用于5000psi至10000psi(34MPa至69MPa)的闭合应力。由具有大量刚玉的烧结铝土矿组成的高强度支撑剂在达约14000psi(96MPa)的闭合应力下使用。

[0307] 支撑裂缝的渗透性作为粒径的平方提高。然而,较大的颗粒通常更容易压碎,具有更多置换问题并倾向更容易被细粒侵袭。因此,在井寿命期间的平均传导率用较小的支撑剂可以为实际上更高的。

[0308] 应当认识到支撑剂本身可以为任何形状的,包括不规则形状、基本球形形状、细长形状等。将纤维或纤维状产物加入流体中可贡献于支撑剂回流的降低,以及因此裂缝中支撑剂岛的较好填充,因为纤维会附着在岛上,因为岛包含一定量的用本发明聚集组合物涂覆或用聚集组合物和涂层交联组合物处理的支撑剂。另外,纤维可防止或降低细粒迁移,因此通过形成新一类的支撑剂岛而防止或降低支撑剂传导率降低,这会导致较高的岩层导流能力。

[0309] 纤维和有机颗粒材料

[0310] 不可侵蚀纤维

[0311] 合适的不可溶或不可侵蚀纤维包括但不限于天然纤维、合成纤维或其混合物和组合。天然纤维的示例实例包括但不限于马尼拉麻、纤维素、羊毛如羊驼毛、克什米尔山羊绒、马海毛,或者安哥拉山羊毛、骆驼毛、椰壳纤维、棉、亚麻、大麻、黄麻、苧麻、丝、剑麻、海丝纤维、chiengora纤维、麝牛毛、牦牛毛、兔毛、木棉花、洋麻、酒椰、竹子、**Piña**、石棉纤维、玻璃纤维、纤维素纤维、木浆纤维、其处理类似物或其混合物和组合。合成纤维的示例实例包括但不限于再生纤维素纤维、乙酸纤维素纤维、聚酯纤维、芳族聚酰胺纤维、丙烯酸纤维、纤维光学纤维、聚酰胺和聚酯纤维、聚乙烯纤维、聚丙烯纤维、丙烯酸纤维、芳族聚酰胺纤维、丝纤维、azlon纤维、**BAN-LON**[®]纤维(Joseph Bancroft&Sons Company的注册商标)、玄武岩纤维、碳纤维、**CELLIANT**[®]纤维(Hologenix,LLC的注册商标),乙酸纤维素纤维、三

乙酸纤维素纤维、**CORDURA**[®]纤维(INVISTA, 私营Koch Industries, Inc. 的子公司的注册商标)、克林普纶(聚酯)纤维、粗苯纤维、铜铵人造丝纤维、代纳尔纤维、碳烯多聚酯纤维、弹性聚烯烃纤维、玻璃纤维、**GOLD FLEX**[®]纤维(Honeywell的注册商标)、**INNEGRA S**[™]纤维(Innegra Technologies LLC的商标名)、芳族聚酰胺纤维如**KEVLAR**[®]纤维(DuPont的注册商标)、**KEVLAR**[®]KM2纤维(DuPont的注册商标)、**LASTOL**[®]纤维(DOW Chemicals Company的注册商标)、Lyocell纤维、M5纤维、变性聚丙烯腈纤维、Modal纤维、**NOMEX**[®]纤维(DuPont的注册商标), 尼龙纤维, 例如尼龙4纤维、尼龙6纤维、尼龙6-6纤维、聚烯烃纤维、聚(对苯硫醚)纤维、聚丙烯腈纤维、聚苯并咪唑纤维、聚二氧环己酮纤维、聚酯纤维、奎阿纳纤维、人造丝纤维、聚偏二氟乙烯纤维, 例如莎纶纤维、聚(对苯二甲酸丙二醇酯)纤维如Sorona纤维、松紧纤维或弹性纤维、Taklon纤维、Technora纤维、**THINSULATE**[®]纤维(3M的注册商标)、Twaron[™]纤维(Teijin Aramid的商标名)、超高分子量聚乙烯纤维、间同立构聚丙烯纤维、全同立构聚丙烯纤维、聚乙烯醇纤维、黄原酸纤维素纤维、聚(对-亚苯基-2,6-苯并异噁唑)纤维、聚酰亚胺纤维、其它合成纤维或其混合物和组合。另外或者作为选择, 这些纤维可形成三维网络, 增强支撑剂并限制它的回流。

[0312] 不可侵蚀颗粒和纤维

[0313] 合适的固体有机聚合物颗粒材料包括但不限于衍生自纤维素、丙烯酸、芳族聚酰胺、丙烯腈、聚酰胺、亚乙烯、烯炔、二烯炔、聚酯、聚氨酯、乙烯醇和氯乙烯的聚合物颗粒物。假定所需反应性和/或分解特性, 优选的组合物可选自人造丝、乙酸酯、三乙酸酯、棉、羊毛(纤维素组); 尼龙、丙烯酸、改性丙烯酸、腈、聚酯、莎纶、松紧纤维、维荣、烯炔、乙烯基(合成聚合物组); azlon、橡胶(蛋白质和橡胶组)及其混合物。最优选具有足够分子量的聚酯和聚酰胺颗粒, 分别例如**Dacron**[®]和尼龙。也可使用具有合适特性的包含天然和/或合成材料的复合颗粒。例如, 合适的复合颗粒可包含芯和壳结构, 其中壳材料和芯材料经不同的所需时间降解。根据本发明用作有机聚合物材料的化合物或组合物不需要为纯的, 并且可使用包含各种添加剂、填料等或者具有涂层的市售材料, 条件是这类组分不干涉所需活性。流体中起初提供的有机聚合物颗粒材料含量, 即浓度可以为0.02%至约10重量%流体。然而, 最优选, 约0.02%至约5.0重量%的浓度。

[0314] 尽管重要的, 粒度和形状可取决于时间和运输考虑而相当地变化。在某些实施方案中, 如果使用有机聚合物的不规则或球形颗粒, 粒度可以为80-2.5目(泰勒), 优选60-3目。由于它们的迁移率和转移辅助能力, 优选所述聚合物材料的纤维和/或薄片。在有机聚合物纤维的情况下, 根据本发明使用的纤维还可具有宽范围的尺寸和性能。如本文所用, 术语“纤维”指天然或合成材料的主体或质量如长丝, 其具有显著长于在尺寸上至少类似的一个维, 且进一步包括具有多个尺寸和类型的这类材料的混合物。在其它实施方案中, 单独纤维长度可向上至约1mm。处置、混合和泵送设备在井眼应用中的实际限制目前将纤维的实际使用长度限制至约100mm。因此, 在其它实施方案中, 纤维长度的范围为约1mm至约100mm等。在又另外的实施方案中, 长度为至少约2mm至约30mm。类似地, 纤维直径优选向上至约5 μ m。在其它实施方案中, 直径约5 μ m至约40 μ m。在其它实施方案中, 如下文更完整地描述, 取决于纤维的模量, 直径为约8 μ m至约20 μ m。优选超过50的长度: 直径比(假定纤维

的横截面为圆形的)。然而,纤维可具有从简单圆形或椭圆形横截面面积至更复杂的形状的多种形状,例如三叶型、八字形、星型、矩形横截面等。优选,使用具有圆形或椭圆形横截面的通常直纤维。可使用曲面、卷曲、支化、螺旋形状、中空、有原纤维的和其它三维纤维几何形状。也可将纤维在一端或两端上勾住。纤维和薄片密度不是关键的,优选为 $1-4\text{g}/\text{cm}^3$ 或更多。

[0315] 本领域技术人员认识到构成一方面“薄片”与另一方面“纤维”之间的分界线倾向于为任意的,其中薄片实际上由于具有都明显大于第三维的相当尺寸的两个维而与纤维实际上区别,如所述,纤维通常具有明显大于尺寸类似的一个维。如本文所用,术语“薄片”以其普通意义使用,暗示在两个特定维方面,而不是在一个维方面的平面性或延伸,还理解包括两个不同类型和尺寸的混合物。一般而言,可使用聚合物材料的削屑、圆盘、圆片、膜和条。惯常地,术语“纵横比”应当理解为一个维,尤其是表面的维与另一维的比。如本文所用,该短语表示材料段(处理或假定该片段表面积为圆形)的最长边的表面积的直径与材料的厚度(平均)的比。因此,本发明中所用薄片具有约10至约10,000的平均纵横比。在某些实施方案中,平均纵横比为100-1000。在其它实施方案中,薄片的最短维为大于 $5\mu\text{m}$,可用于本发明中的薄片的尺寸为例如 $6\text{mm}\times 2\text{mm}\times 15\text{mm}$ 。

[0316] 在本发明的特别有利方面,可管理或调节有机聚合颗粒物的粒度以提前或延缓裂缝中胶凝悬浮液的反应或降解。因此,例如在总颗粒物含量中,20%可包含较大的颗粒,例如大于 $100\mu\text{m}$,和80%较小的,即80%小于 $20\mu\text{m}$ 颗粒。由于表面积考虑,与由不同粒度分布提供的相比,胶凝悬浮液中的该混合可提供完成颗粒物反应或分解的不同时间,以及因此完成凝胶分解或打破的时间。

[0317] 用于本发明中的包含固体颗粒物,例如纤维或者薄片的流体悬浮液可以以任何合适的方式或者以任何序列或顺序制备。因此,悬浮液可通过在表面上以任何顺序混合以及在飞灰上处理期间通过将合适比例的组分加入流体或淤浆中而提供。悬浮液也可以为非现场混合。在不容易分散的一些材料的情况下,在与压裂液混合以前或期间应将纤维用合适的流体如水或井眼流体“润湿”以容许纤维的更好地进料。应使用良好的混合技术以避免颗粒物的“结块”。

[0318] 可侵蚀颗粒和纤维

[0319] 合适的可溶、可降解或可侵蚀支撑剂包括但不限于水溶性固体、烃溶性固体或其混合物和组合。水溶性固体和烃溶性固体的示例实例包括但不限于盐、碳酸钙、蜡、可溶性树脂、聚合物或其混合物和组合。示例的盐包括但不限于碳酸钙、苯甲酸、萘基材料、氧化镁、碳酸氢钠、氯化钠、氯化钾、氯化钙、硫酸铵或其混合物和组合。示例的聚合物包括但不限于聚乳酸(PLA)、聚羟基乙酸(PGA)、乳酸/羟基乙酸共聚物(PLGA)、多糖、淀粉或其混合物和组合。

[0320] 如本文所用,“聚合物”包括均聚物和所述单体与一种或多种共聚单体的共聚物,包括接枝、嵌段和无规共聚物。根据需要聚合物可以为线性、支化、星形、交联、衍化的等。可根据需要选择可溶或可侵蚀支撑剂以具有与支撑剂颗粒的尺寸和形状类似或不类似的尺寸和形状以促进与支撑剂分离。可溶、可降解或可侵蚀支撑剂颗粒形状可包括例如球形、棒、薄片、带等及其组合。在一些应用中,可使用可溶、可降解或可侵蚀纤维或者纤维或可变形材料。

[0321] 可溶、可降解或可侵蚀支撑剂可以能够在水基压裂液中或者在井下流体中分解，例如由聚丙烯酸(PLA)、聚羟基乙酸(PGA)、聚乙烯醇(PVOH)和其它制成的纤维。可溶、可降解或可侵蚀纤维可由在地下岩层温度下变成粘合剂的材料制成或涂覆。根据三个维中任何两个之间的比大于5:1的主要条件，一个实施方案中所用的可溶、可降解或可侵蚀纤维可以为达2mm长，并具有10-200 μ m的直径。在另一实施方案中，可溶、可降解或可侵蚀纤维可具有大于1mm，例如1-30mm、2-25mm或3-18mm，例如约6mm的长度；且它们可具有5-100 μ m的直径和/或约0.1-20，优选约0.15-6的旦尼尔。这些可溶、可降解或可侵蚀纤维需要促进具有降低的流体增粘聚合物或表面活性剂含量的处理流体的支撑剂运送能力。可溶、可降解或可侵蚀纤维横截面未必为圆形的且纤维未必是直的。如果使用有原纤维的可溶、可降解或可侵蚀纤维，则各原纤维的直径可能比上述纤维直径小得多。

[0322] 其它压裂液组分

[0323] 压裂液还可包含酯化合物，例如聚羧酸的酯。例如，酯化合物可以为草酸盐、柠檬酸盐或乙二胺四乙酸盐的酯。也可将具有羟基的酯化合物乙酰化。这的实例为可乙酰化形成乙酰柠檬酸三乙酯的柠檬酸。目前优选的酯为乙酰柠檬酸三乙酯。

[0324] 气体

[0325] 用于将可起泡的离子偶联凝胶组合物起泡的合适气体包括但不限于氮气、二氧化碳或适用于岩层压裂的任何其它气体或者其混合物或组合。

[0326] 腐蚀抑制剂

[0327] 用于本发明中的合适腐蚀抑制剂包括但不限于：季铵盐，例如氯化物、溴化物、碘化物、二甲基硫酸盐、二乙基硫酸盐、亚硝酸盐、碳酸氢盐、碳酸盐、氢氧化物、醇盐等或者其混合物或组合；氮碱的盐；或者其混合物或组合。示例的季铵盐包括但不限于来自胺和季铵化剂，例如烷基卤化物、烷基溴化物、烷基碘化物、烷基硫酸盐如二甲基硫酸盐、二乙基硫酸盐等、二卤代烷烃如二氯乙烷、二氯丙烷、二氯乙醚、醇的表氯醇加合物、乙氧基化物等；或者其混合物或组合的季铵盐，和胺试剂如烷基吡啶，尤其是高度烷基化烷基吡啶、烷基喹啉、C₆-C₂₄合成叔胺、衍生自天然产物如椰子的胺等、二烷基取代甲胺、衍生自脂肪酸或油和多胺的反应的胺、DETA和脂肪酸的酰氨基咪唑啉、乙二胺的咪唑啉、二氨基环己烷的咪唑啉、氨基乙基乙二胺的咪唑啉、丙二胺的嘧啶和烷基化丙二胺、足以将胺中的所有不稳定氢原子转化成含氧基团的烷氧基化单胺和多胺等或者其混合物或组合。氮碱的盐的示例实例包括但不限于衍生自盐的氮碱的盐，例如C₁-C₈单羧酸如甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、庚酸、辛酸、2-乙基己酸等；C₂-C₁₂二羧酸、C₂-C₁₂不饱和羧酸和酐等；多酸，例如二甘醇酸、天冬氨酸、柠檬酸等；羟基酸，例如乳酸、衣康酸等；芳基和羟基芳基酸；天然或合成氨基酸；硫代酸如巯基乙酸(TGA)；二醇、乙氧基化物、乙氧基化胺等的磷酸衍生物的游离酸形式，和氨基磺酸；或者其混合物或组合，和胺，例如：高分子量脂肪酸胺如椰油胺、牛脂胺等；烷氧基化脂肪酸胺；高分子量脂肪酸多胺(二、三、四或较高)；烷氧基化脂肪酸多胺；氨基酰胺，例如羧酸与多胺的反应产物，其中羧酸的当量小于反应性胺及其烷氧基化衍生物的当量；脂肪酸嘧啶；EDA、DETA或较高乙二胺的单咪唑啉、六亚甲基二胺(HMDA)、四亚甲基二胺(TMDA)及其较高类似物；双咪唑啉、单和聚有机酸的咪唑啉；衍生自单乙醇胺和脂肪酸或油的咪唑啉、脂肪酸醚胺、氨基乙基哌嗪的单和双酰胺；粗妥尔油或蒸馏妥尔油与二亚乙基三胺的反应产物的GAA和TGA盐；二聚酸与多胺如TMDA、HMDA和1,2-二氨基环己烷的混合物的反应

产物的GAA和TGA盐;衍生自DETA的咪唑啉与妥尔油脂脂肪酸或大豆油、低芥酸菜子油等的TGA盐;;或者其混合物或组合。

[0328] 其它压裂液添加剂

[0329] 本发明压裂液还可包含其它添加剂,例如pH改进剂、积垢抑制剂、二氧化碳控制添加剂、石蜡控制添加剂、氧控制添加剂、盐抑制剂或者其它添加剂。

[0330] pH改性剂

[0331] 用于本发明中的合适pH改进剂包括但不限于碱性氢氧化物、碱性碳酸盐、碱性碳酸氢盐、碱土金属氢氧化物、碱土金属碳酸盐、碱土金属碳酸氢盐、稀土金属碳酸盐、稀土金属碳酸氢盐、稀土金属氢氧化物、胺、羟胺(NH₂OH)、烷基化羟胺(NH₂OR,其中R为具有1至约30个碳原子的烃基或者杂原子—O或N)及其混合物或组合。优选的pH改进剂包括NaOH、KOH、Ca(OH)₂、CaO、Na₂CO₃、KHCO₃、K₂CO₃、NaHCO₃、MgO、Mg(OH)₂及其混合物或组合。优选的胺包括三乙胺、三丙胺、其它三烷基胺、双羟乙基乙二胺(DGA)、双羟基乙二胺1-2二甲基环己烷等或者其混合物或组合。

[0332] 积垢控制

[0333] 用于积垢控制并用于本发明组合物中的合适添加剂包括但不限于:螯合剂,例如EDTA的Na⁺、K⁺或NH盐;NTA的Na、K或NH盐;异抗坏血酸的Na⁺、K⁺或NH盐;巯基乙酸(TGA)的Na⁺、K⁺或NH盐;羟基乙酸的Na⁺、K⁺或NH盐;柠檬酸的Na⁺、K⁺或NH盐;酒石酸的Na⁺、K⁺或NH盐或者其它类似的盐或者其混合物或组合。关于阈效应起作用的合适添加剂,多价螯合剂包括但不限于:磷酸盐,例如六甲基磷酸钠,线性磷酸盐,聚磷酸的盐,膦酸盐如非离子的,例如HEDP(羟基亚乙基二磷酸)、PBTC(磷代异丁烷、三羧酸),以下的氨基膦酸盐:MEA(单乙醇胺)、NH₃、EDA(乙二胺)、双羟基乙二胺、双氨基乙醚、DETA(二亚乙基三胺)、HMDA(六亚甲基二胺)、HMDA的超同系物和异构体、EDA和DETA的多胺、二甘醇胺和同系物,或者类似的多胺,或者其混合物或组合;磷酸酯,例如以下的聚磷酸或五氧化二磷(P₂O₅)酯:链烷醇胺,例如MEA、DEA、三乙醇胺(TEA)、双羟乙基乙二胺;乙氧基化醇、甘油、二醇如EG(乙二醇)、丙二醇、丁二醇、己二醇、三羟基丙烷、季戊四醇、新戊二醇等;三和四羟基胺;乙氧基化烷基苯酚(由于毒性问题,有限用途),乙氧基化胺,例如单胺如MDEA和2-24个碳原子的较高胺、2-24个碳原子的二胺等;聚合物,例如天冬氨酸的均聚物,丙烯酸的可溶性均聚物,丙烯酸和甲基丙烯酸的共聚物,丙烯酸酯、AMPS等的三元共聚物,水解聚丙烯酰胺、聚马来酸酐(PMA);等;或者其混合物或组合。

[0334] 二氧化碳中和

[0335] 用于CO₂中和并且用于本发明组合物中的合适添加剂包括但不限于MEA、DEA、异丙胺、环己基胺、吗啉、二胺、二甲基氨基丙胺(DMAPA)、乙二胺、甲氧基丙胺(MOPA)、二甲基乙醇胺、甲基二乙醇胺(MDEA)和低聚物、EDA的咪唑啉及同系物和较高级加合物、氨基乙基乙醇胺(AEEA)的咪唑啉、氨基乙基哌啶、氨基乙基乙醇胺、二异丙醇胺、DOW AMP-90TM、Angus AMP-95、二烷基胺(甲基、乙基、异丙基的)、氨基烷基胺(甲基、乙基、异丙基的)、三烷基胺(甲基、乙基、异丙基的)、双羟基乙基乙二胺(THEED)等或者其混合物或组合。

[0336] 石蜡控制

[0337] 用于石蜡脱除、分散和/或石蜡晶体分布的合适添加剂包括但不限于:可由DOW Chemicals Company得到的Cellosolves;Cellosolve乙酸盐;酮类;乙酸盐和甲酸盐和酯;

包含乙氧基化或丙氧基化醇、烷基苯酚和/或胺的表面活性剂;甲基酯,例如椰油酸酯、月桂酸酯、大豆酸酯或其它天然存在的脂肪酸的甲基酯;磺化甲基酯,例如磺化椰油酸酯、磺化月桂酸酯、磺化大豆酸酯或其它磺化的天然存在的脂肪酸的甲基酯;椰子油、大豆油的低分子量季铵氯化物,或者C₁₀-C₂₄胺或单卤化烷基和芳基氯化物;包含二取代(例如二椰油基)和较低分子量卤化烷基和/或芳基氯化物的季铵盐;二烷基(甲基、乙基、丙基、混合等)叔胺和二卤乙烷、丙烷等或者二氯化物醚如二氯乙醚(DCEE)等的gemini型季铵盐;烷基胺或酰氨基丙基胺如椰油酰氨基丙基二甲基的gemini型季铵盐、DCEE的双季铵盐;或者其混合物或组合。用于制备表面活性剂的合适醇包括但不限于线性或支化醇,尤其是用氧化乙烯、氧化丙烯或较高级氧化烯处理的醇的混合物,其中所得表面活性剂具有一系列HLB。用于制备表面活性剂的合适烷基苯酚包括但不限于壬基苯酚、癸基苯酚、十二烷基苯酚或其它烷基苯酚,其中烷基具有约4至约30个碳原子。用于制备表面活性剂的合适胺包括但不限于乙二胺(EDA)、二亚乙基三胺(DETA)或其它多胺。示例实例包括可由BASF得到的Quadrols、Tetrols、Pentrols。合适的链烷醇胺包括但不限于单乙醇胺(MEA)、二乙醇胺(DEA)、MEA和/或DEA与椰子油和酸的反应产物。

[0338] 氧控制

[0339] 将水引入井下通常伴随井下流体的氧含量提高,这是由于溶于引入水中的氧气。因此,引入井下的材料必须在氧气环境中起作用或者必须足够好地作用直至氧含量由于自然反应而贫化。对于不能耐受氧气的体系,则必须在引入井下的任何材料中除去或控制氧气。当注入的材料包括冻凝剂(winterizer)如水、醇、二醇、Cellosolve、甲酸盐、乙酸盐等时以及由于氧气溶解度在非常冷的水中高达约14-15ppm,该问题在冬季期间恶化。氧气还可提高腐蚀和结垢。在使用稀溶液的CCT(毛细旋管)应用中,注入的溶液导致将氧化环境(O₂)注入还原环境(CO₂、H₂S、有机酸等)中。

[0340] 关于控制氧含量的选择包括:(1)在井下注射以前将流体除气,(2)加入正常硫化物以产生硫氧化物,但这类硫氧化物可促进对金属表面的侵袭,(3)在井下注射以前加入异抗坏血酸盐、抗坏血酸盐、二乙基羟胺或加入流体中的其它氧气反应性化合物;和(4)加入腐蚀抑制剂或金属钝化剂,例如二醇的酯的钾(碱性)盐、多元醇乙氧基化物或其它类似腐蚀抑制剂。氧和腐蚀抑制剂的示例实例包括四亚甲基二胺、六亚甲基二胺、1,2-二胺环己烷、胺头(amine heads)或者这类胺与部分摩尔当量的醛的反应产物。其它氧控制剂包括尤其用于碱性条件下的多胺的水杨酸和苯甲酸酰胺,短链乙炔二醇或类似化合物、磷酸酯、硼酸酯甘油、双草酰替苯胺的脲和硫脲盐,或者吸收氧、与氧反应或者降低或消除氧的其它化合物。

[0341] 盐抑制剂

[0342] 用于本发明流体中的合适盐抑制剂包括但不限于Na Minus-可由Clearwater International, LLC of Houston, Texas得到的次氨基三乙酰胺。

[0343] 附图详述

[0344] 现在参考图1A,显示压裂脉冲或栓序列的实施方案,通常100,包括具有堵塞持续时间 t_{pad} 的堵塞阶段102,具有支撑剂放置持续时间 t_{pp} 的支撑剂放置阶段104和具有收尾持续时间 t_t 的收尾阶段106。支撑剂放置阶段104包括4个子阶段108、110、112和114,各个子阶段108、110、112和114包括2个无支撑剂流体脉冲108a&b、110a&b、112a&b和114a&b,以及2个

含支撑剂流体脉冲108c&d、110c&d、112c&d和114c&d。各个子阶段108、110、112和114由脉冲循环持续时间 t_{pcycle} 描述。脉冲循环持续时间 t_{pcycle} 包括含支撑剂流体脉冲持续时间 t_{pcp} 和无支撑剂流体脉冲持续时间 t_{pfp} ，其中持续时间 t_{pcycle} 、 t_{pcp} 和 t_{pfp} 对各个子阶段108、110、112和114而言可以为相同或不同的，且各个循环中的持续时间 t_{pcp} 和 t_{pfp} 可以为相同或不同的。

[0345] 现在参考图1B，显示压裂脉冲或栓的另一实施方案，通常120，包括具有堵塞持续时间 t_{pad} 的堵塞阶段122，具有支撑剂放置持续时间 t_{pp} 的支撑剂放置阶段124和具有收尾持续时间 t_t 的收尾阶段126。支撑剂放置阶段124包括4个子阶段128、130、132和134，各个子阶段128、130、132和134包括多个正弦曲线无支撑剂流体脉冲128a-c、130a-c、132a-c和134a-c以及多个正弦曲线含支撑剂流体脉冲128e-g、130e-g、132e-g和134e-g。各个子阶段128、130、132和134由正弦曲线脉冲循环持续时间 t_{pcycle} 描述。脉冲循环持续时间 t_{pcycle} 对各个子阶段128、130、132和134而言可以为相同或不同的，且各个循环中正弦曲线含支撑剂阶段的持续时间和正弦曲线无支撑剂阶段的持续时间可以为相同或不同的。

[0346] 现在参考图1C，显示压裂脉冲或栓的另一实施方案，通常140，包括具有堵塞持续时间 t_{pad} 的堵塞阶段142，具有支撑剂放置持续时间 t_{pp} 的支撑剂放置阶段144和具有收尾持续时间 t_t 的收尾阶段146。支撑剂放置阶段144在此处显示为连续提高的体积跃升。跃升144包括多个无支撑剂流体脉冲144a-h和多个含支撑剂流体脉冲104i-o。含支撑剂流体脉冲104i-o各自包含聚集组合物和涂层交联组合物脉冲，其可以以含支撑剂流体脉冲104i-o为中心。子阶段108、110、112和114由脉冲循环持续时间 t_{pcycle} 描述。脉冲循环持续时间 t_{pcycle} 包括含支撑剂流体脉冲持续时间 t_{pcp} 和无支撑剂流体脉冲持续时间 t_{pfp} ，其中持续时间 t_{pcycle} 、 t_{pcp} 和 t_{pfp} 对各个子阶段108、110、112和114而言可以为相同或不同的，且各个循环中的持续时间 t_{pcp} 和 t_{pfp} 可以为相同或不同的。

[0347] 现在参考图1D，显示压裂脉冲或栓的另一实施方案，通常160，包括具有堵塞持续时间 t_{pad} 的堵塞阶段162，具有支撑剂放置持续时间 t_{pp} 的支撑剂放置阶段164和具有收尾持续时间 t_t 的收尾阶段166。支撑剂放置阶段164在此处显示为连续提高的跃升。跃升164包括连续提高的含支撑剂流体注射164a和多个聚集组合物和涂层交联组合物脉冲164b-h。脉冲164b-h各自可具有相同或不同的持续时间。

[0348] 现在参考图2A，显示通过支撑剂放置阶段在井身穿透的岩层中建立的支撑剂模式的一个实施方案，通常200，包括穿透的岩层204的井身202。井身202包括粘砂或非粘砂套管钻柱206和通过在足以形成裂缝208的足够压力下注入岩层204中的增粘堵塞液而在通过钻柱206的多个穿孔210的岩层204中形成的宽裂缝208。裂缝208包括通过支撑剂放置阶段200形成的支撑剂模式212，其包括多个无支撑剂流体脉冲214a-h和交替的多个含支撑剂流体脉冲216a-g。支撑剂模式212包含一组支撑剂网络218a-g，包括支撑剂柱220a-g和流动路径222a-g。含支撑剂流体脉冲216a-g具有相同或不同的支撑剂组合物(此处显示为不同的)，产生相同或不同的支撑剂柱218a-g(此处显示为不同的)，其中含支撑剂流体脉冲支撑剂组合物在至少一种支撑剂组合物性能方面不同，包括支撑剂类型、支撑剂尺寸、支撑剂形状和各支撑剂类型的浓度、尺寸、形状或其混合物及混合物或组合。

[0349] 现在参考图2B，显示通过支撑剂放置阶段在井身穿透的岩层中建立的支撑剂模式的一个实施方案，通常200，包括穿透的岩层204的井身202。井身202包括粘砂或非粘砂套管钻柱206和通过在足以形成裂缝208的足够压力下注入岩层204中的增粘堵塞液而在通过钻

柱206的多个穿孔210的岩层204中形成的窄裂缝208。裂缝208包括通过支撑剂放置阶段200形成的支撑剂模式212,包括多个无支撑剂流体脉冲214a-g和交替的多个含支撑剂流体脉冲216a-f。支撑剂模式212包括一组支撑剂网络218a-f,包括支撑剂柱220a-f和流动路径222a-f。含支撑剂流体脉冲216a-f具有相同或不同的支撑剂组合物(此处显示为不同的),产生相同或不同的支撑剂柱220a-f(此处显示为不同的),其中含支撑剂流体脉冲支撑剂组合物在至少一种支撑剂组合物性能方面不同,包括支撑剂类型、支撑剂尺寸、支撑剂形状和各支撑剂类型的浓度、尺寸、形状或其混合物及混合物或组合。

[0350] 现在参考图2C,显示通过支撑剂放置阶段在井身穿透的岩层中建立的支撑剂模式的一个实施方案,通常200,包括穿透的岩层204的井身202。井身202包括粘砂或非粘砂套管钻柱206和通过在足以形成裂缝208的足够压力下注入岩层204中的增粘填塞液而在通过钻柱206的多个穿孔210的岩层204中形成的说明性正方形裂缝208。裂缝208包括通过支撑剂放置阶段200的支撑剂模式212,包括多个无支撑剂流体脉冲214a-e和交替的多个含支撑剂流体脉冲216a-f。支撑剂模式212包括一组支撑剂网络218a-f,包括支撑剂柱组220a-f以及主要流动路径222a-f和在柱组内的次要流动路径(未显示,但从该组中获悉)。含支撑剂流体脉冲216a-f具有相同或不同的支撑剂组合物(此处显示为不同的),产生相同或不同的支撑剂柱220a-f(此处显示为不同的),其中含支撑剂流体脉冲支撑剂组合物在至少一种支撑剂组合物性能方面不同,包括支撑剂类型、支撑剂尺寸、支撑剂形状和各支撑剂类型的浓度、尺寸、形状或其混合物及混合物或组合。

[0351] 现在参考图2D,显示通过支撑剂放置阶段在井身穿透的岩层中建立的支撑剂模式的一个实施方案,通常200,包括穿透的岩层204的井身202。井身202包括粘砂或非粘砂套管钻柱206和通过在足以形成裂缝208的足够压力下注入岩层204中的增粘填塞液而在通过钻柱206的多个穿孔210的岩层204中形成的高度分支裂缝208。裂缝208包括通过支撑剂放置阶段200形成的支撑剂模式212,包括多个无支撑剂流体脉冲214和交替的多个含支撑剂流体脉冲216。支撑剂模式212包含支撑剂柱218和在柱组内的流动路径(未显示)。含支撑剂流体脉冲216可具有相同或不同的支撑剂组合物(此处显示为不同的),产生相同或不同的支撑剂柱218(此处显示为不同的),其中含支撑剂流体脉冲支撑剂组合物在至少一种支撑剂组合物性能方面不同,包括支撑剂类型、支撑剂尺寸、支撑剂形状和各支撑剂类型的浓度、尺寸、形状或其混合物及混合物或组合。

[0352] 现在参考图2E,显示在井身穿透的岩层中建立的压裂填充层模式,通常200,包括穿透的岩层204的井身202。井身202包括粘砂或非粘砂套管钻柱206和在足以形成压裂填充层208的压力下注入岩层204中的增粘含支撑剂流体而在通过钻柱206中的多个穿孔210的岩层204中形成的压裂填充层208。压裂填充层208包括支撑剂柱模式212,包括多个支撑剂柱214和其中的多个流动路径216。

[0353] 现在参考图3A-I,阐述9种不同的柱构型,各个构型包括不同排列的不同支撑剂类型。观察图3A,显示规则支撑剂构型300,其包含其上具有聚集组合物涂层304的处理固体支撑剂颗粒302。观察图3B,显示不规则支撑剂构型306,其包含其上具有聚集组合物涂层310的处理固体支撑剂颗粒308、其上具有交联聚集组合物涂层314的固体支撑剂颗粒312和中空未处理支撑剂颗粒316。观察图3C,显示不规则支撑剂构型318,其包含其上具有交联聚集组合物涂层322的交联处理固体支撑剂颗粒320和未处理固体支撑剂颗粒324。观察图3D,显

示不规则支撑剂构型326,其包含其上具有聚集组合物涂层332和334的两种不同尺寸的处理固体支撑剂颗粒328和330。观察图3E,显示不规则支撑剂构型336,其包含其上具有聚集组合物涂层340的处理中空支撑剂颗粒338、其上具有交联聚集组合物涂层344的交联处理中空支撑剂颗粒342、其上具有聚集组合物涂层348的处理不规则固体支撑剂颗粒346、其上具有交联聚集组合物涂层352的交联处理不规则固体支撑剂颗粒350和固体未处理支撑剂颗粒354。观察图3F,显示不规则支撑剂构型356,其包含其上具有聚集组合物涂层360的处理固体支撑剂颗粒358和中空未处理支撑剂颗粒362。观察图3G,显示另一规则支撑剂构型364,其包含其上具有聚集组合物涂层368的处理固体规则支撑剂颗粒366和与集群缠结和部分围绕集群的不可侵蚀纤维370。观察图3H,显示另一不规则支撑剂构型372,其包含其上具有聚集组合物涂层376的处理固体规则支撑剂颗粒374、其上具有聚集组合物涂层380的交联处理固体规则支撑剂颗粒378、未处理的固体规则支撑剂颗粒382和缠结不可侵蚀纤维384。观察图3I,显示另一不规则支撑剂构型386,其包含其上具有聚集组合物涂层390的处理固体规则支撑剂颗粒388、未处理的固体规则支撑剂颗粒392和周围两种不同的不可侵蚀纤维394和396。当然,应当认识到任何给定的压裂应用可包括任何相对比例的该支撑剂组中的任一种。

[0354] 现在参考图4A-J,阐述10种不同的柱组,各个组包括4个柱,各个图具有在支撑剂颗粒类型和柱构型方面不同的不同支撑剂柱类型。观察图4A,显示柱组构型400,包括4种不规则支撑剂柱402,其包含处理固体规则支撑剂颗粒404和未处理规则支撑剂颗粒406。观察图4B,显示另一柱组构型408,包括4种规则支撑剂柱410,其包含处理固体规则支撑剂颗粒412。观察图4C,显示柱组构型414,包括4种不规则支撑剂柱416,其包含处理固体规则支撑剂颗粒418、交联处理固体规则支撑剂颗粒420和未处理中空规则支撑剂颗粒422。观察图4D,显示柱组构型424,包括显示4种不规则支撑剂柱426,其包含处理固体规则支撑剂颗粒428、交联处理固体规则支撑剂颗粒430、处理固体不规则支撑剂颗粒432、交联处理固体不规则支撑剂颗粒434和未处理规则支撑剂颗粒436。观察图4E,显示柱组构型438,包括4种不规则支撑剂柱440,其包含两种不同尺寸的处理固体支撑剂颗粒442和444。观察图4F,显示柱组构型446,包括4种不规则支撑剂柱448,其包含交联处理的中空规则支撑剂颗粒450和未处理固体规则支撑剂颗粒452。观察图4G,显示柱组构型454,包括6种不同的支撑剂柱类型456a-f,其包含不同的处理、交联处理和未处理支撑剂颗粒。观察图4H,显示柱组构型458,包括2种不规则支撑剂柱类型460a&b,其包含不同的处理、交联处理和未处理支撑剂颗粒。观察图4I,显示柱组构型462,包括2种不规则支撑剂柱类型464a&b,其包含不同的处理和未处理支撑剂颗粒。观察图4J,显示柱组构型466,包括6种规则和不规则支撑剂柱类型468a-f,其包含不同的处理、交联处理和未处理支撑剂颗粒。

[0355] 现在参考图5A-D,阐述4种穿孔模式,各个模式包括由非穿孔跨距隔离的不同穿孔组。观察图5A,显示可用粘砂或非粘砂套管504套装的井身502中的穿孔间隔500。间隔500包括2个穿孔组506和508。穿孔组506包括6个紧密间隔穿孔510,而第二组508包括单一穿孔512。观察图5B,显示可用粘砂或非粘砂套管524套装的井身522中的穿孔间隔520。间隔520包括2个穿孔组526和528。穿孔组526包含6个紧密间隔穿孔530,而第二组528包括3个紧密间隔穿孔532。观察图5C,显示可用粘砂或非粘砂套管544套装的井身542中的穿孔间隔540。间隔540包括3个穿孔组546、548和550。穿孔组546包括5个紧密间隔穿孔552;第二组548包

括3个紧密穿孔554;和第三穿孔组550包括3个紧密穿孔556。观察图5D,显示可用粘砂或非粘砂套管564套装的井身562中的穿孔间隔560。间隔560包括3个穿孔组566、568和570。穿孔组566包括4个较不紧密间隔的穿孔572;第二组568包括3个紧密穿孔574;且第三穿孔组570包括6个紧密间隔穿孔576。应当认识到简单地包括以上穿孔间隔作为对不同穿孔构型的阐述。这些间隔在模式中可以以块重复以产生长或短穿孔构型。另外,应当认识到可调整穿孔的尺寸使得各组穿孔选择性地容许不同的支撑剂粒度通过那里。

[0356] 本发明实验

[0357] 实施例1

[0358] 现在参考图6,显示提供 ζ 电位范围和相应聚集倾向的表。最大聚集潜势或倾向与+3mV至-5mV的 ζ 电位关联;强聚集潜势或倾向与-5mV至-10mV的 ζ 电位关联;中至弱聚集潜势或倾向与-10mV至-15mV的 ζ 电位关联;阈值聚集潜势或倾向与-16mV至-30mV的 ζ 电位关联;且低或小聚集潜势或倾向与-31mV至-100mV或较低的 ζ 电位关联。

[0359] 图6还包括未处理二氧化硅和用聚集剂SandAid™处理的二氧化硅的实验数据,所述SandAid™为可由Weatherford International得到的胺-磷酸盐反应产物类聚集剂,其在二氧化硅上形成部分或完全涂层,从而改变处理二氧化硅的聚集倾向。事实上,未处理二氧化硅具有约-47.85mV的 ζ 电位,而SandAid™处理的二氧化硅具有约-1.58mV的 ζ 电位,因此,使非聚集支撑剂变成最大聚集支撑剂。类似地,具有约-28.37mV的 ζ 电位的未处理煤,阈值聚集支撑剂,在用SandAid™处理时,未处理煤转化成具有约1.194mV的 ζ 电位的处理煤支撑剂,从而将阈值聚集支撑剂转化成最大聚集支撑剂。通过改变处理和未处理二氧化硅或煤的相对量,技术人员可容易调整用于本发明含支撑剂压裂液中的支撑剂组合物的本体或相对 ζ 电位。

[0360] 实施例2

[0361] 该实施例阐述砂与SandAid的聚集,然后用ZnCl₂溶液加固。

[0362] 如图7A所示将1.75mL SandAid™(7重量%w.r.t砂重量)加入25mL的包含25g 200目砂的2重量%KCl水溶液中。在用机械搅拌器以450rpm搅拌1分钟以后,纱成簇并且颜色由于SandAid涂层而变成褐色。将上清液倾析出来以产生第一SandAid™处理。将另外25mL的2重量%KCl水溶液加入砂集群中并进行至第二和第三SandAid处理。稍后,使用25mL的2重量%KCl水溶液洗涤SandAid™涂覆砂以除去未处理的材料。凝聚的砂看起来是软触感粘土状材料,如图7B所示。为加固通过第一处理制备的凝聚砂的结构,随后加入25mL的2重量%ZnCl₂水溶液。将混合物用机械搅拌器以450rpm混合1分钟,其后倾析上清液。凝聚材料形成增强的凝聚颗粒并且接触起来不再是软或粘土状的,且具有图7C所示外观。

[0363] 将SandAid涂覆的100目砂转移至4盎司瓶中并用水加满,如图8A所示。在2重量%ZnCl₂处理以后,也将相同量的SandAid™涂覆200目砂转移至另一玻璃瓶中,如图8B所示。它们两个都在室温下显示出完美的砂集群。将两个瓶在水浴中在180°F下加热1小时,在ZnCl₂处理以前的纱集群变得较不凝聚。它不再保持其完整的大块,而是在翻转的瓶中开始散开,如图8C所示。然而,用ZnCl₂处理的纱集群能够维持该严苛条件而不损失其原始聚集,图8D。说明ZnCl₂可加固SandAid™涂覆的支撑剂,从而不仅增强结构硬度,而且增强凝聚支撑剂填充层的热稳定性。

[0364] 交联和未交联涂覆支撑剂的高温度和压力试验

[0365] 将主要包含Al₂O₃和SiO₂的Carbolite陶瓷支撑剂分散于水中,其后用7重量% SandAid处理,然后用2重量%KCl水溶液洗涤3次。随后将凝聚支撑剂转移至4盎司玻璃瓶中并用水装满,如图9A所示。在另一实验中,将处理的**CARBOLITE**[®]支撑剂(CARBO Ceramics的注册商标)与相同量的SandAid[™]混合,并用2重量%KCl洗涤三次。恰好在第三KCl洗涤步骤以后使用2重量%含水ZnCl₂将SandAid[™]涂覆的CarboLite支撑剂交联,如图9C所示。两个样品在室温下都显示出良好的聚集。为测试它们在高温和高压(HTHP)下的聚集性能,将不具有盖的图9A和图9C中的瓶转移至在室温下充至300psi的加压池中以防止溶液蒸发。将该池在240psi的压力下放入137°C烘箱中7天,两个支撑剂填充层仍保持它们的原始良好聚集而不散开。有趣的是,如图9D所示用ZnCl₂处理的支撑剂显示出比如图9B所示不经处理的支撑剂更高量的SandAid保留在其表面上。这可以解释ZnCl₂显示出将支撑剂表面上的SandAid[™]交联的重要作用,这防止SandAid[™]从支撑剂中解吸,并进一步增强凝聚支撑剂的结构硬度。

[0366] 关于用ZnCl₂辅助的SandAid[™]涂覆砂的最大无砂率试验(MSFRT)

[0367] 两个实验在最大无砂率试验(MSFRT)设备中在180°F下用200目砂(100g)运行。在一个实验中,将砂包用7重量% SandAid[™]处理,而在另一情况下将它用7重量% SandAid[™]处理,其后用100ml的2重量% ZnCl₂水溶液后冲洗。MSFRT在180°F下进行以测量其中凝聚砂不会散开并产生砂的最大流速。换言之,最大无砂率的值越高,试验砂包越加固。启动关于SandAid[™]涂覆砂的MSFRT试验,产生在180°F下<10mL/min的流速,而关于其后通过ZnCl₂交联的SandAid[™]涂覆砂的值在相同的条件下可达到~200mL/min(系统限制)而不产生砂。图10显示在MSFRT以后的凝聚砂包。深棕色区域(底部部分)表示SandAid[™]涂覆和ZnCl₂交联以后的砂。它接触起来与水泥一样硬。

[0368] 经和不经ZnCl₂冲洗恢复盐水渗透率至5% Sandaid

[0369] 进行恢复渗透率试验以显示ZnCl₂冲洗是否对恢复盐水渗透率具有任何不利影响。当对比69.3%(不具有ZnCl₂)和75.6%(具有ZnCl₂)的%盐水恢复值时,显示出ZnCl₂的添加不导致较多损害。表1列表出恢复渗透率结果。

[0370] 表1

[0371] 经和不经ZnCl₂冲洗恢复盐水渗透率至5% Sandaid

[0372]

ID	初始渗透预冲洗		SandAid 注射			过冲洗		关闭时最终渗透率			
	KCl 比	Kleen 冲	KCl 冲	Kleen 冲	Sand Aid	Kleen 冲	ZnCl ₂	恢复 %	恢复 %		
	Kw	洗	洗	洗		洗		Kw	复		
1	2.0%	107	0.30%	2.0%	0.30%	5%	0.30%	—	6小时	74.1	69.3%
2	2.0%	95.9	0.30%	2.0%	0.30%	5%	0.30%	2%	6小时	72.5	75.6%

[0373] 图11A&B显示恢复渗透率试验以后的凝聚砂包。观察图11A,在180°F下以200psi回压和1200psi的净侧限应力测试SandAid处理的砂。在生产方向上测量恢复盐水渗透率,发现为74.1md。计算69.3%的%恢复盐水渗透率。观察图11B,在相同的试验条件(即经2% ZnCl₂冲洗的SandAid-处理砂)下处理交联的处理SandAid,发现具有72.5md的恢复盐水渗透率和75.6%恢复盐水渗透率。

[0374] 通过引用结合本文引用的所有参考文献。尽管参考其优选实施方案公开了本发

明,经阅读本说明书,本领域技术人员可以理解可不偏离如上所述和下文主张的本发明的范围和精神地作出改变和改进。

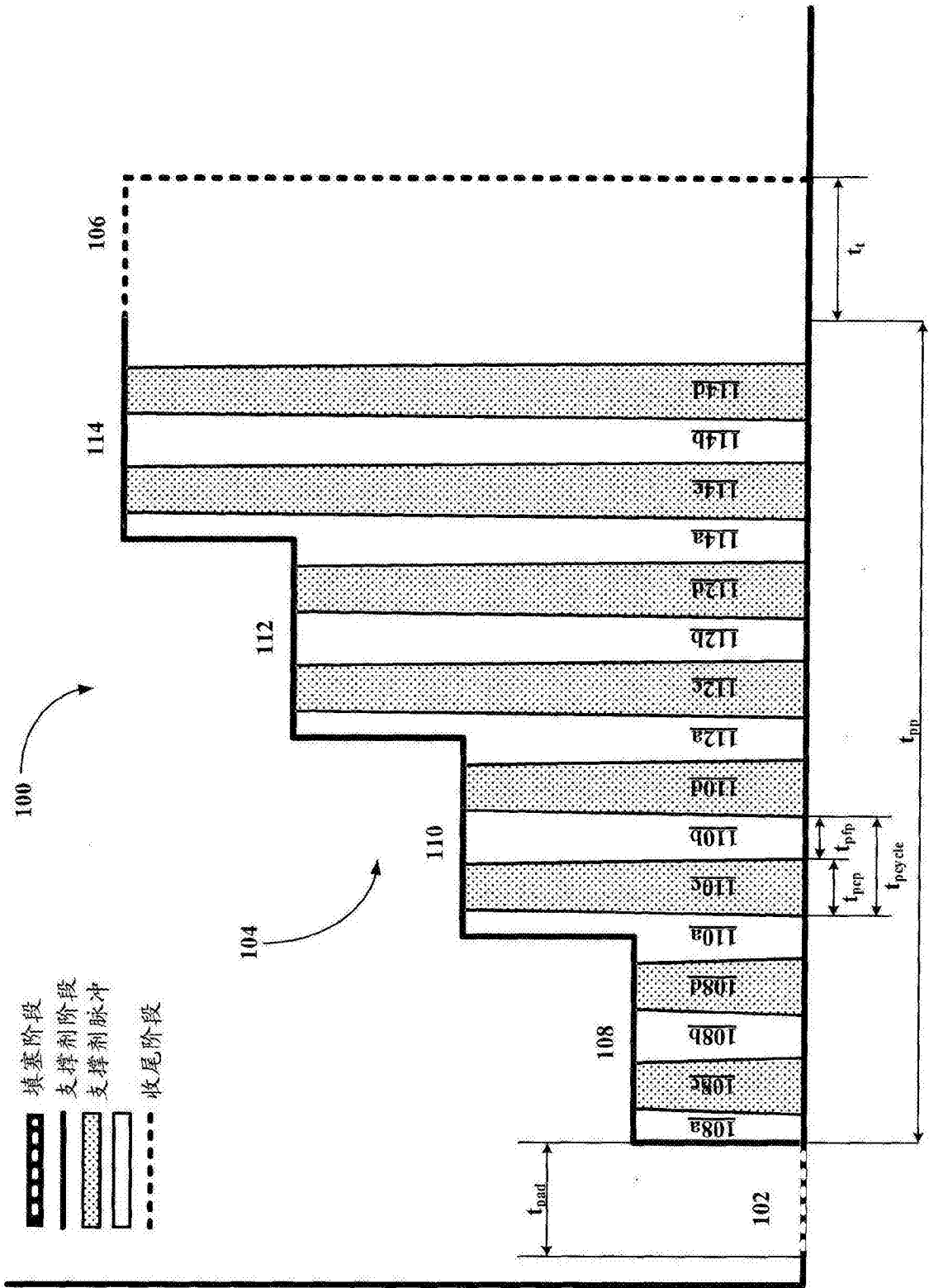


图1A

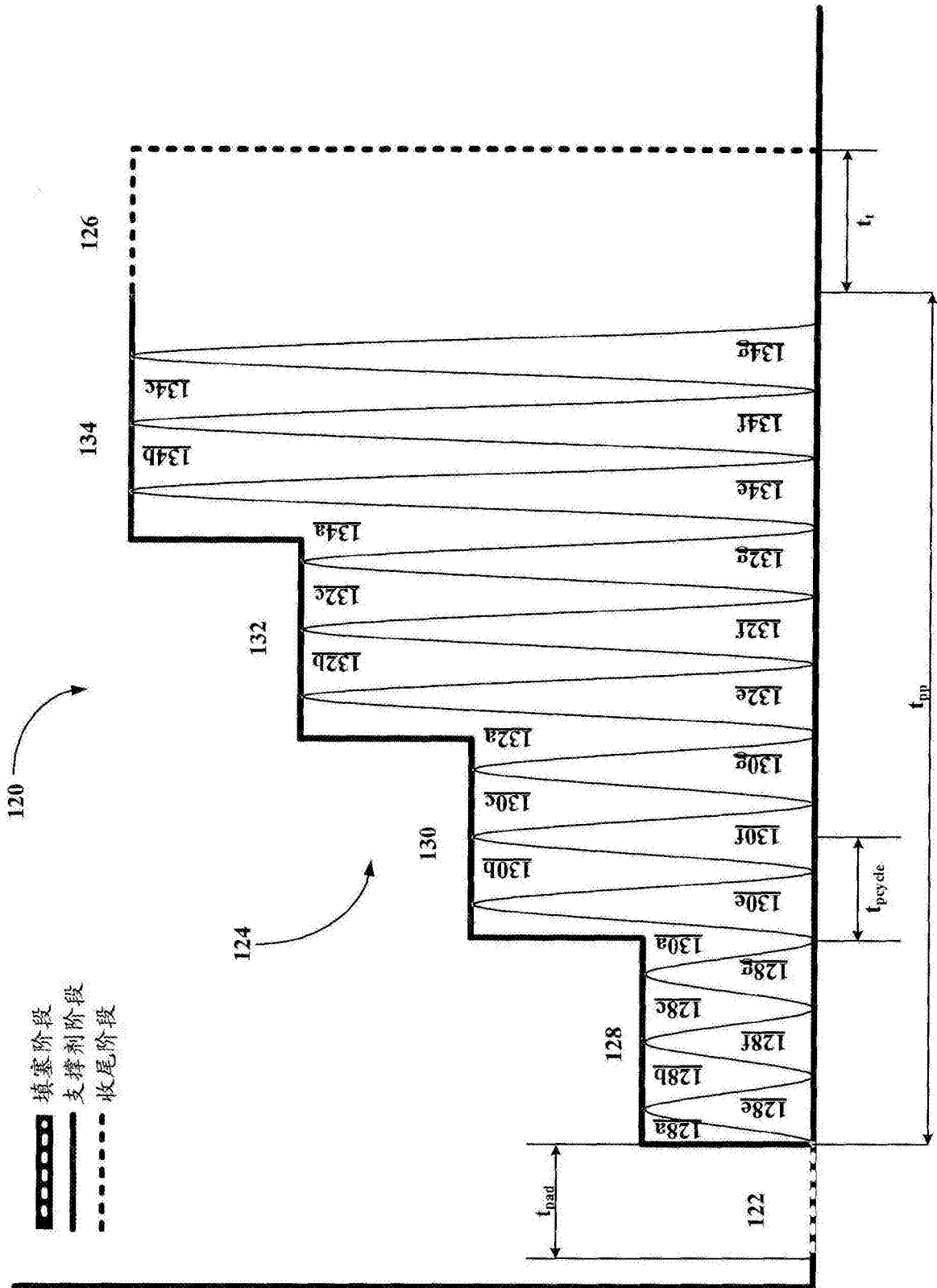


图1B

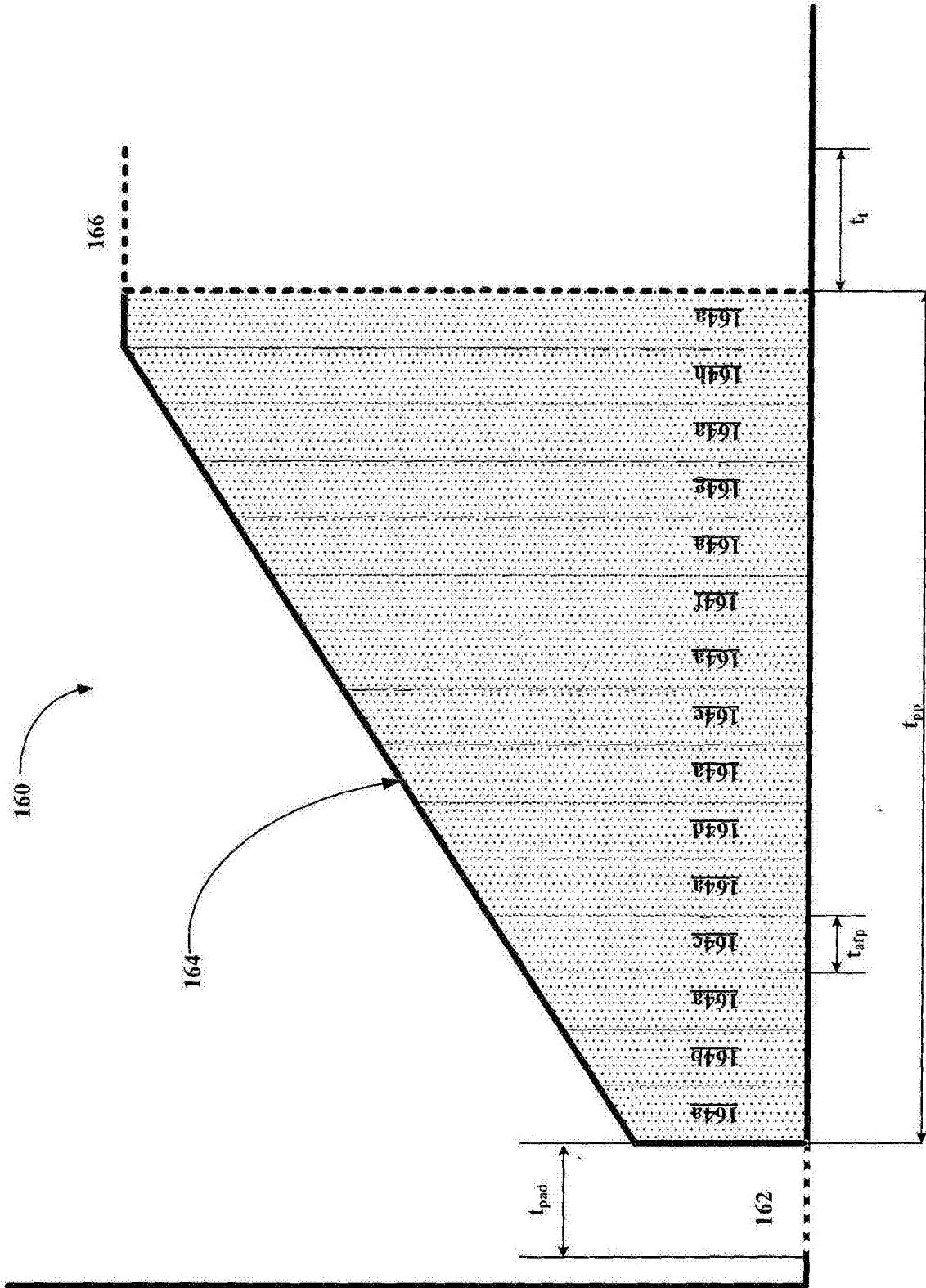


图1D

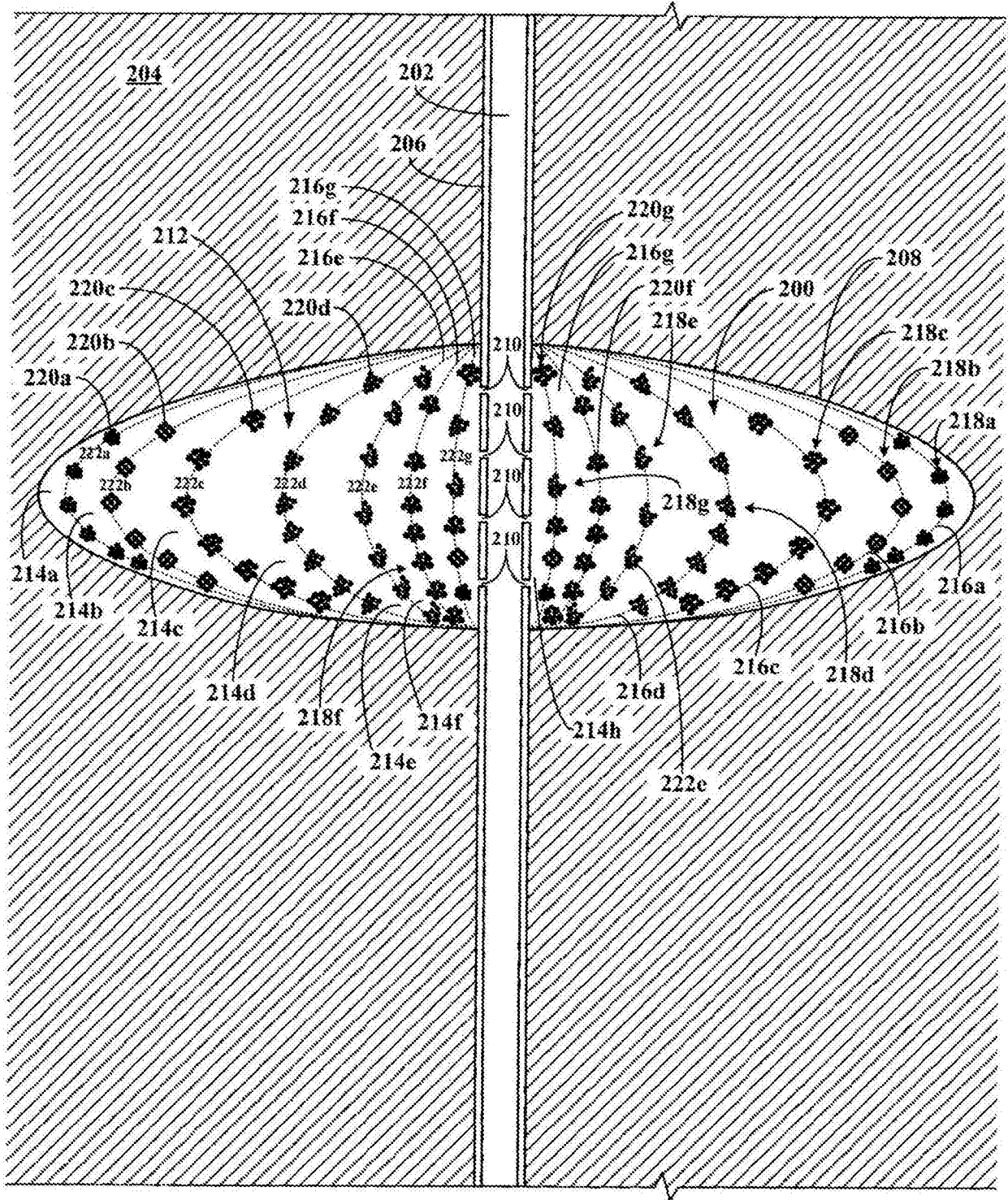


图2A

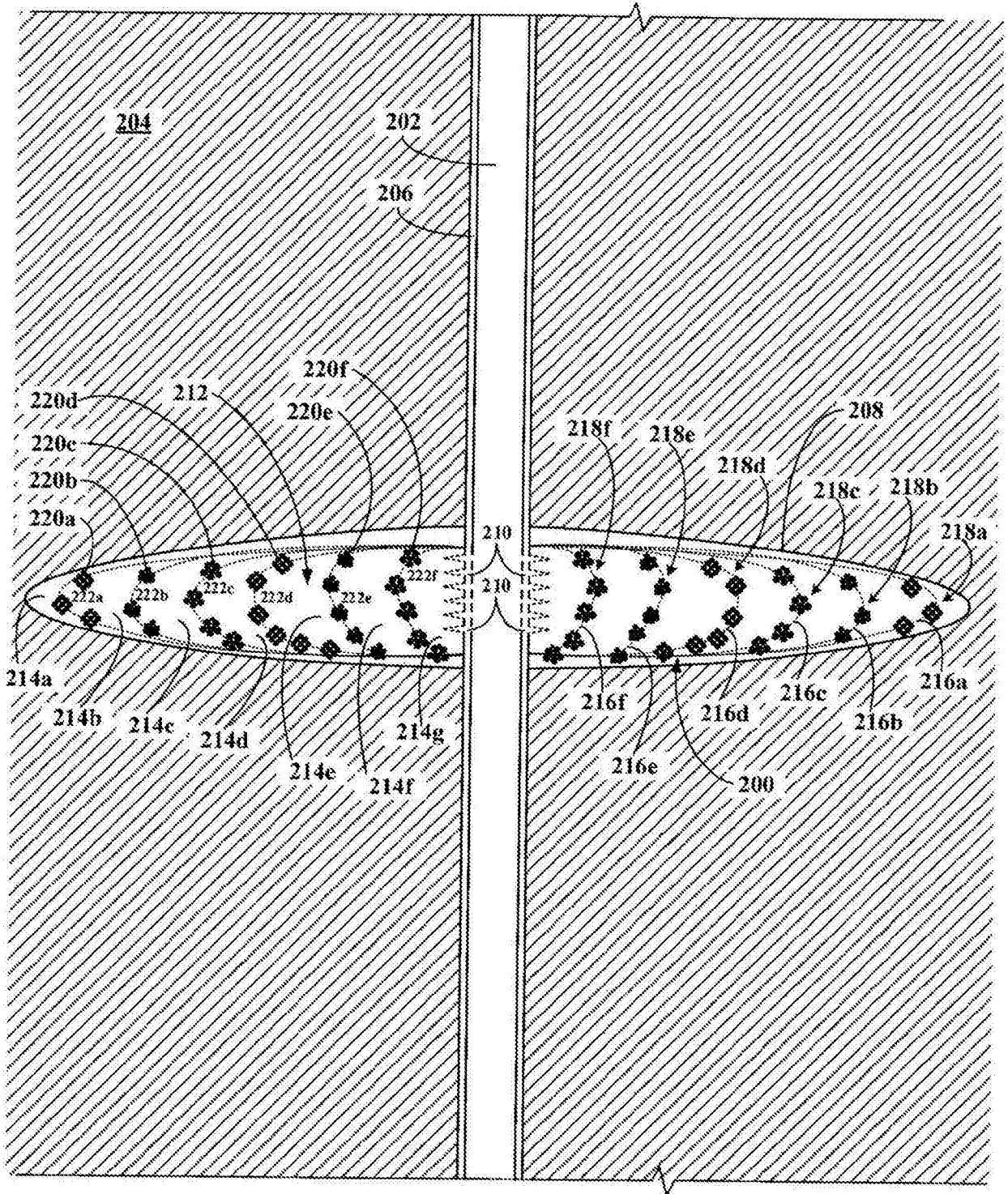


图2B

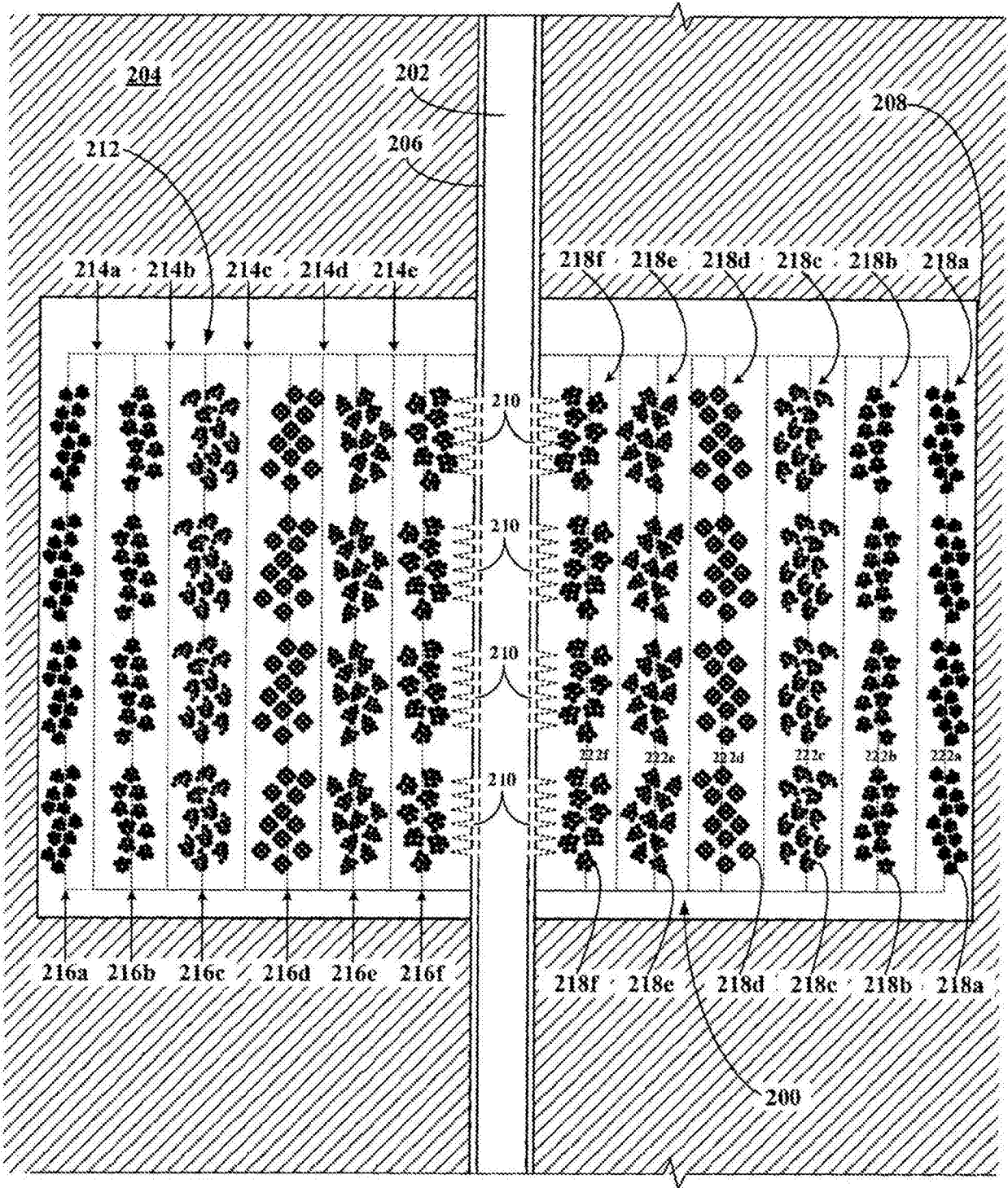


图2C

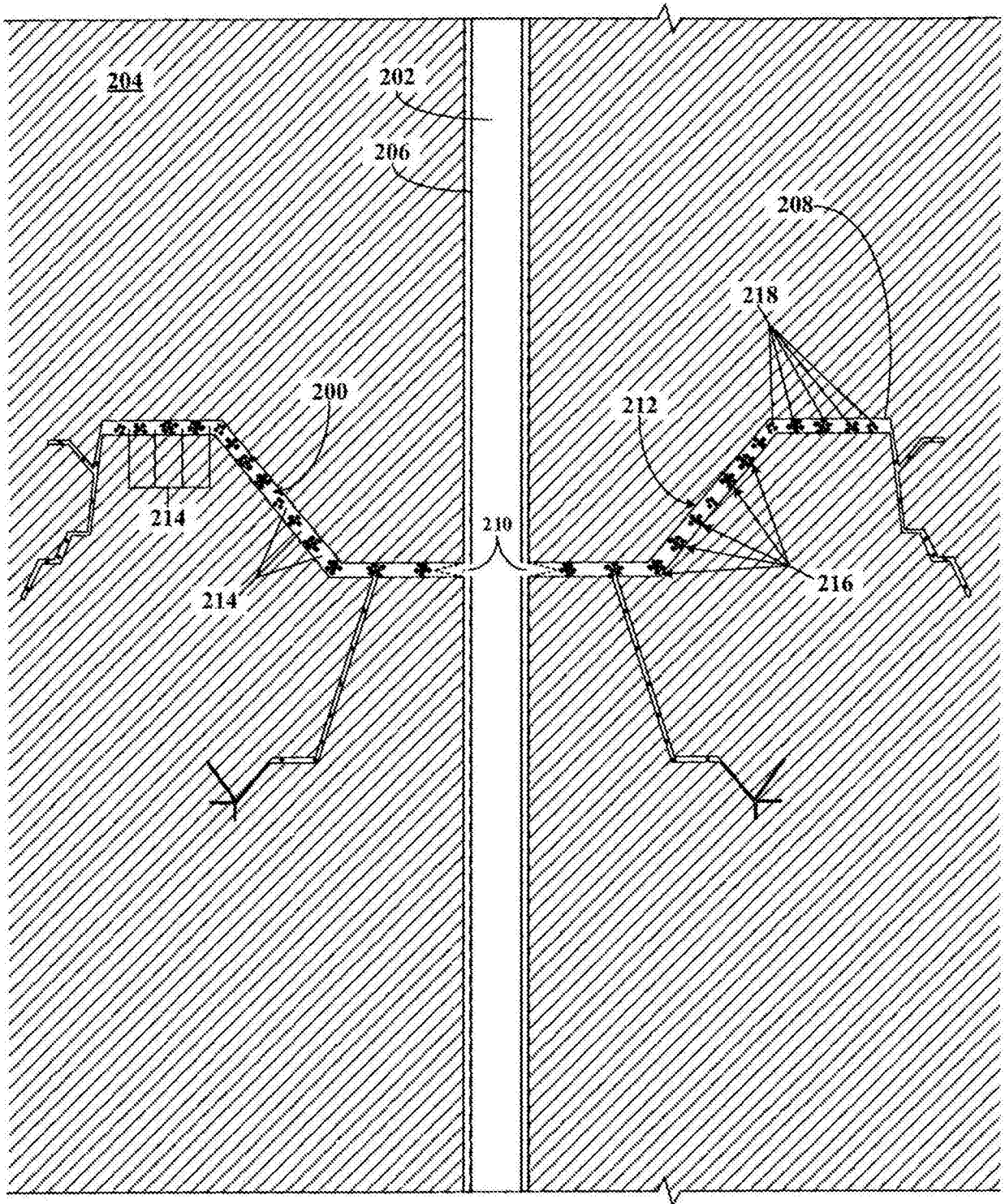


图2D

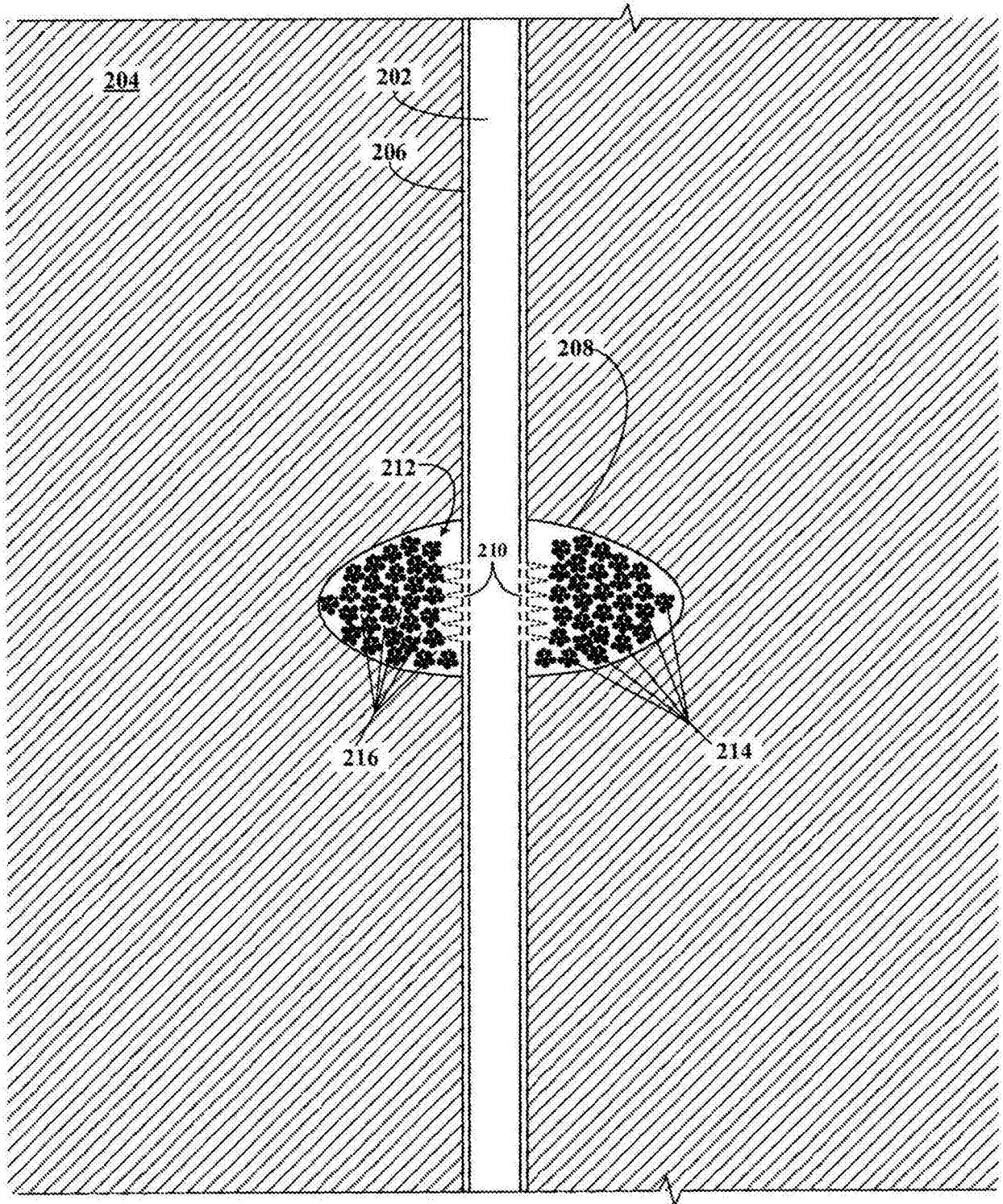


图2E

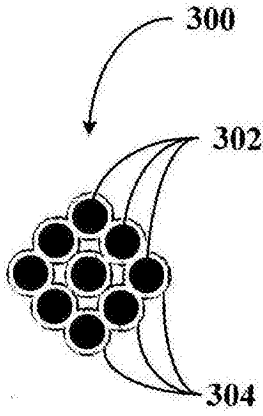


图3A

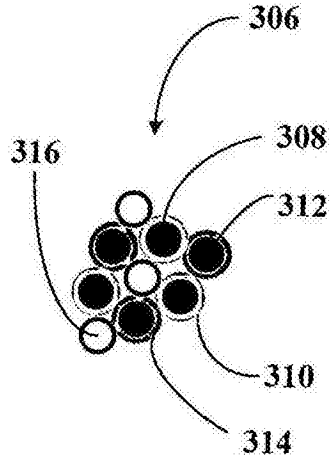


图3B

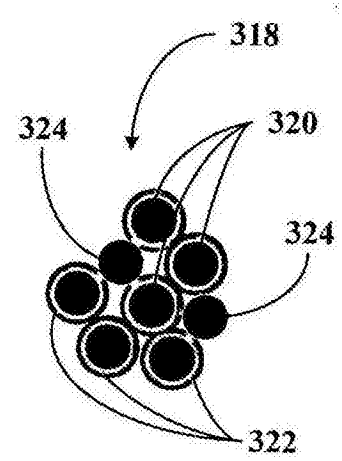


图3C

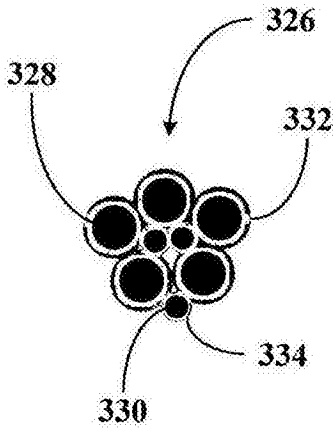


图3D

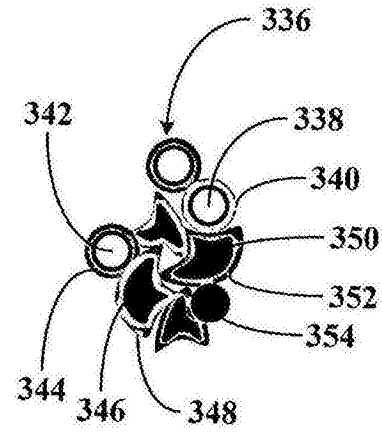


图3E

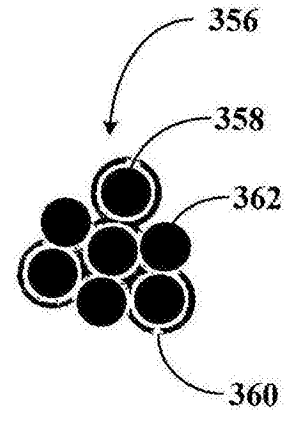


图3F

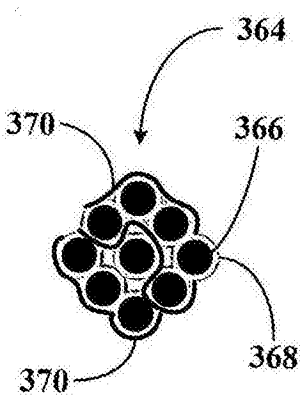


图3G

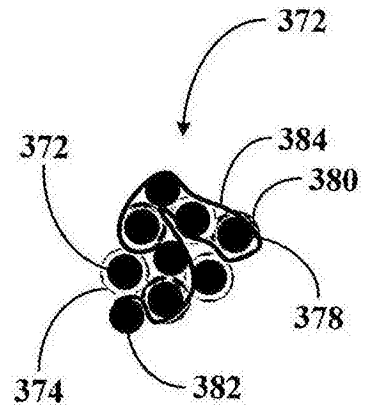


图3H

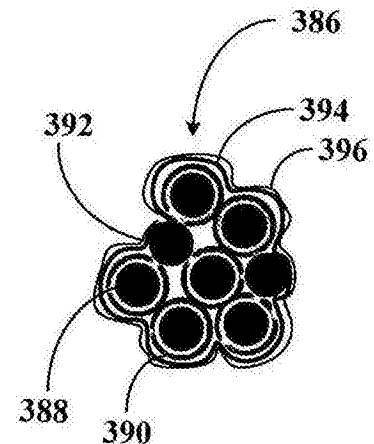


图3I

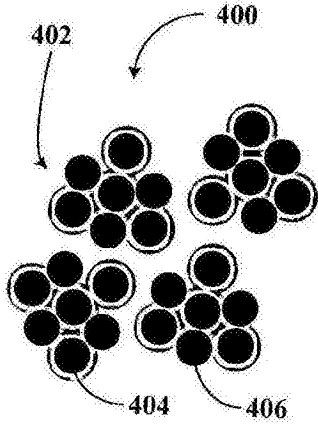


图4A

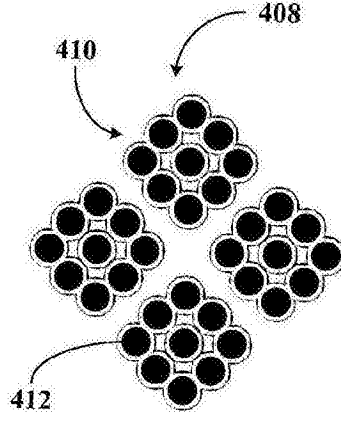


图4B

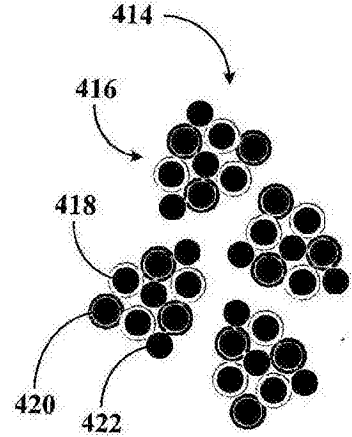


图4C

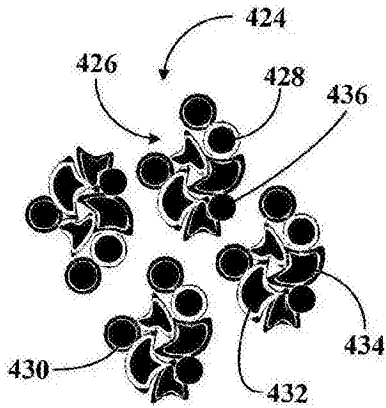


图4D

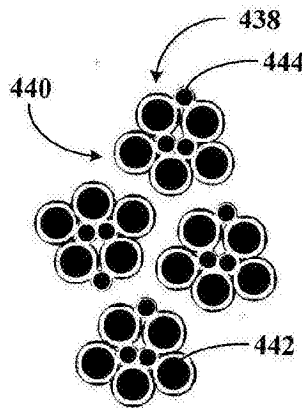


图4E

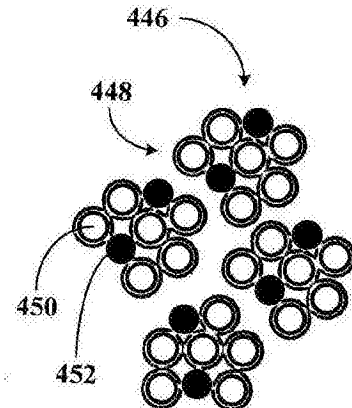


图4F

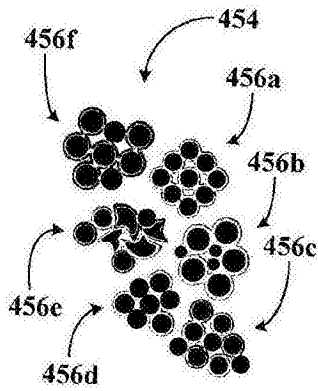


图4G

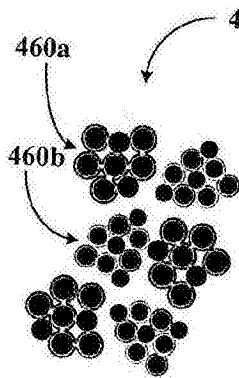


图 4H

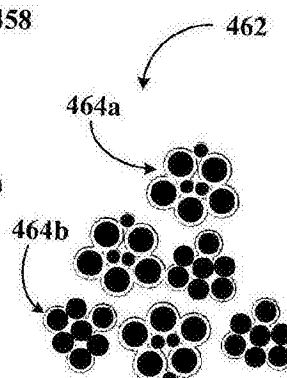


图 4I

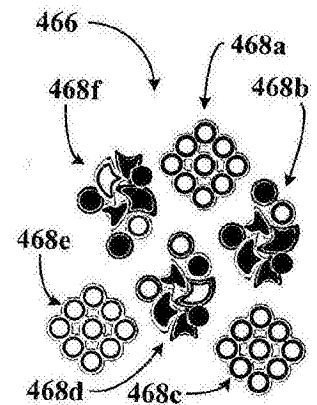


图4J

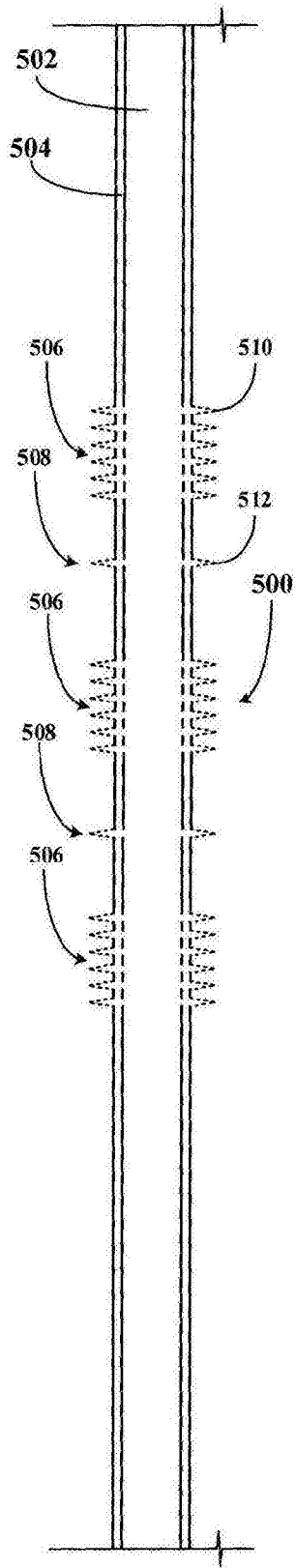


图5A

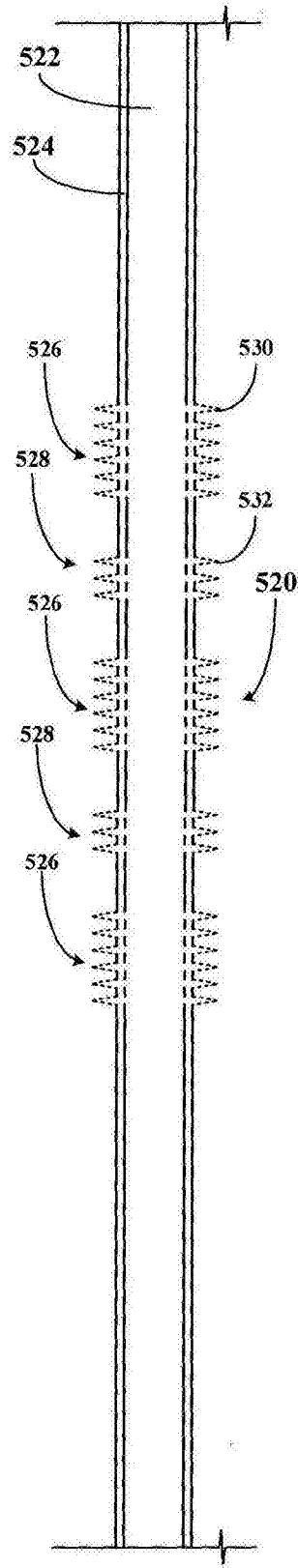
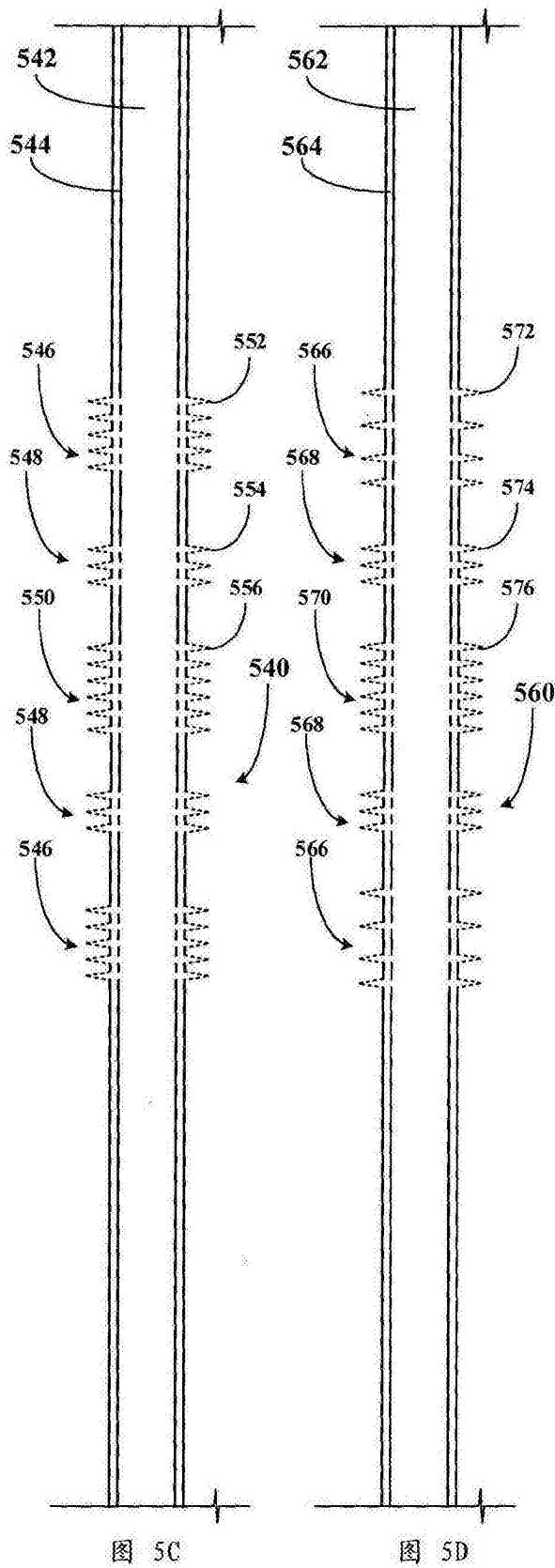


图5B



ζ 电位 [mV]	胶体的稳定性行为
+3 to -5	最大聚集
-5 to -10	强聚集
-10 to -15	中至弱聚集
-16 to -30	阈值
-31 to -100	低至优异分散

在SandAid™ 处理以前和以后的 ζ 电位 (平均值)

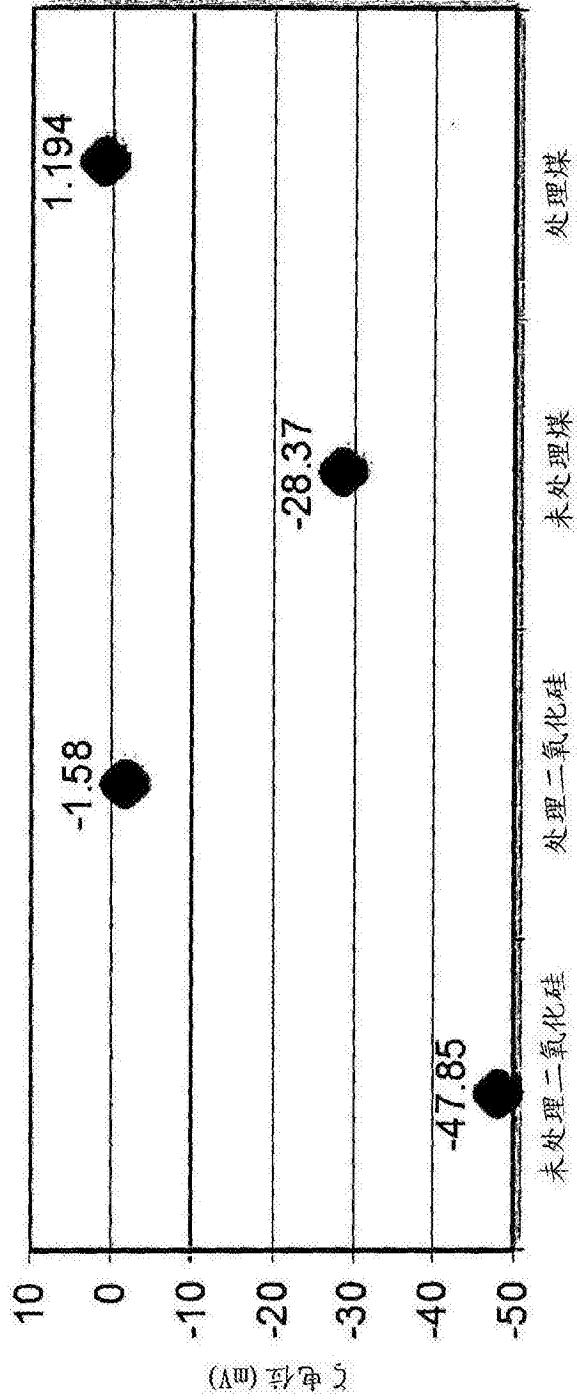


图6

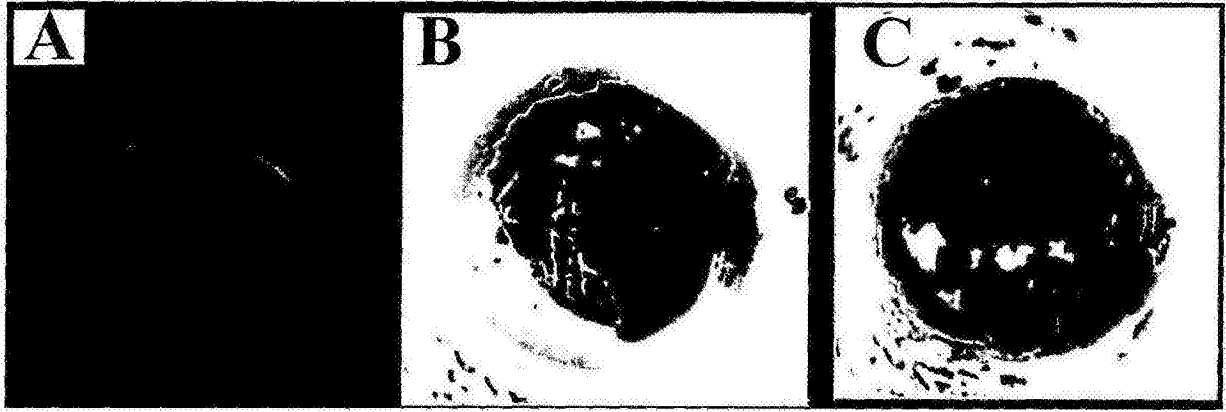


图7

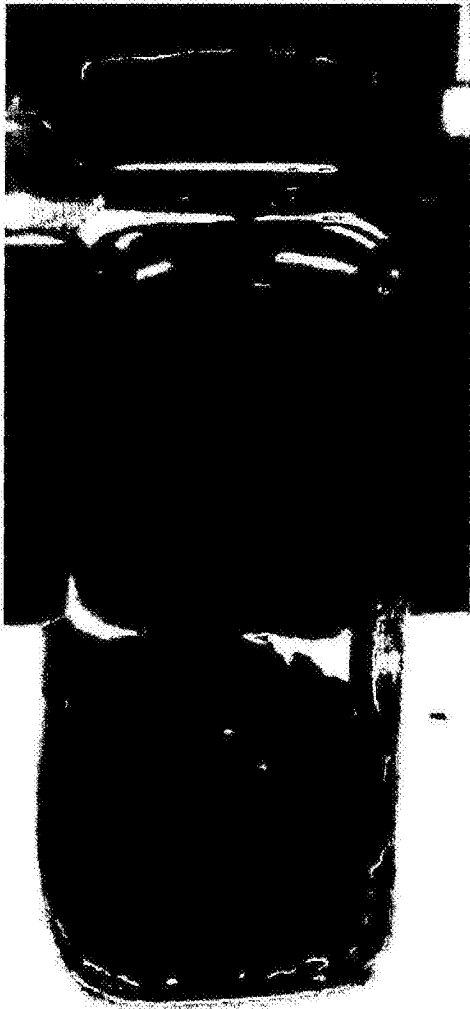


图8A

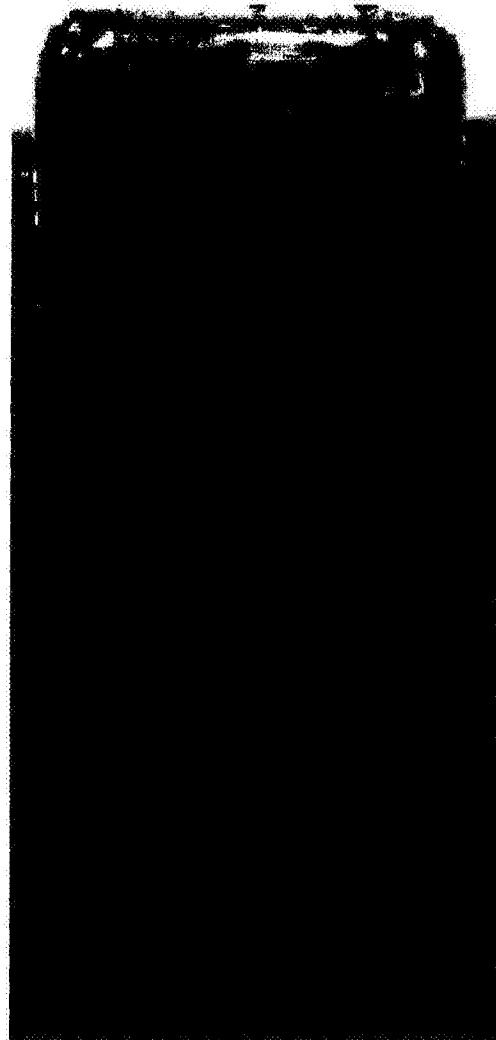


图8C



图8B

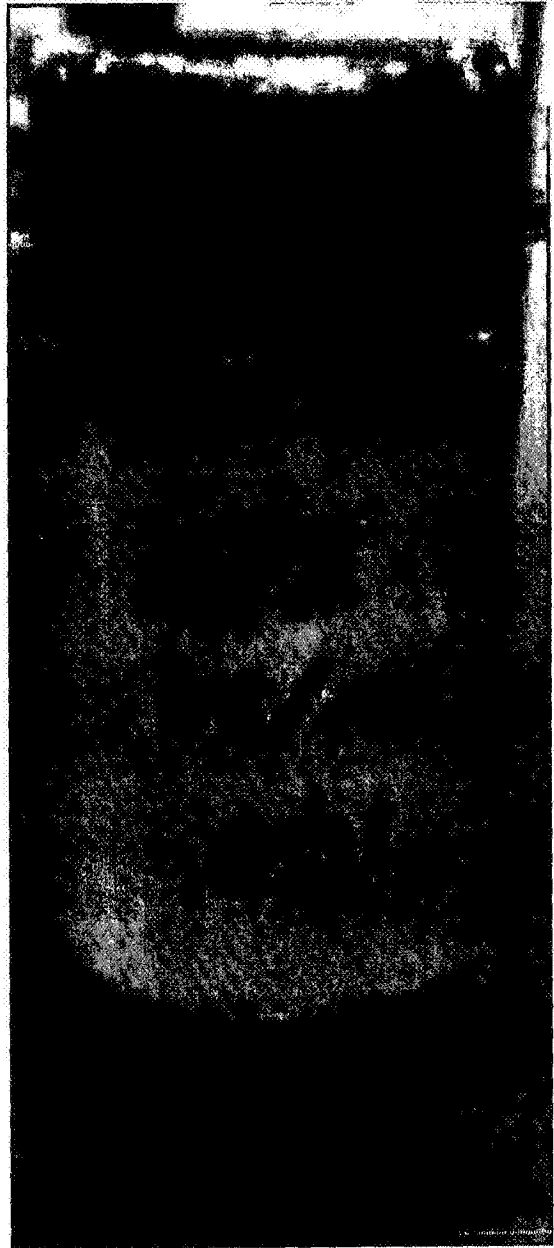


图8D

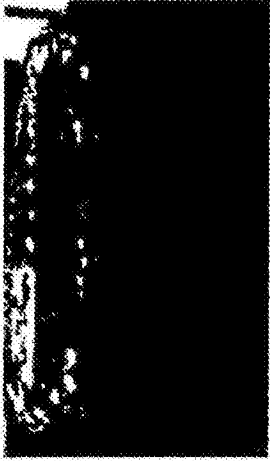


图 9B



图 9D

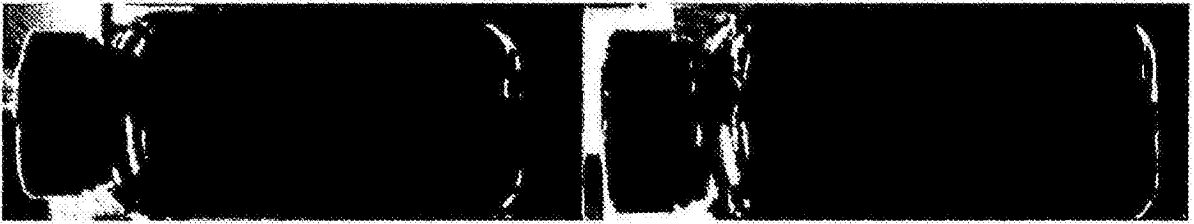
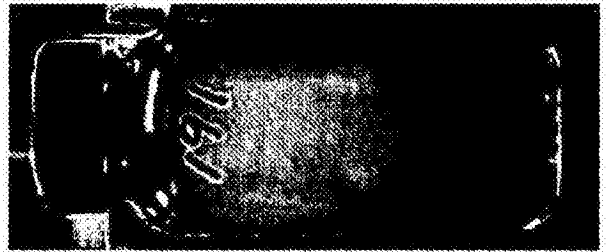


图 9A



图 9C



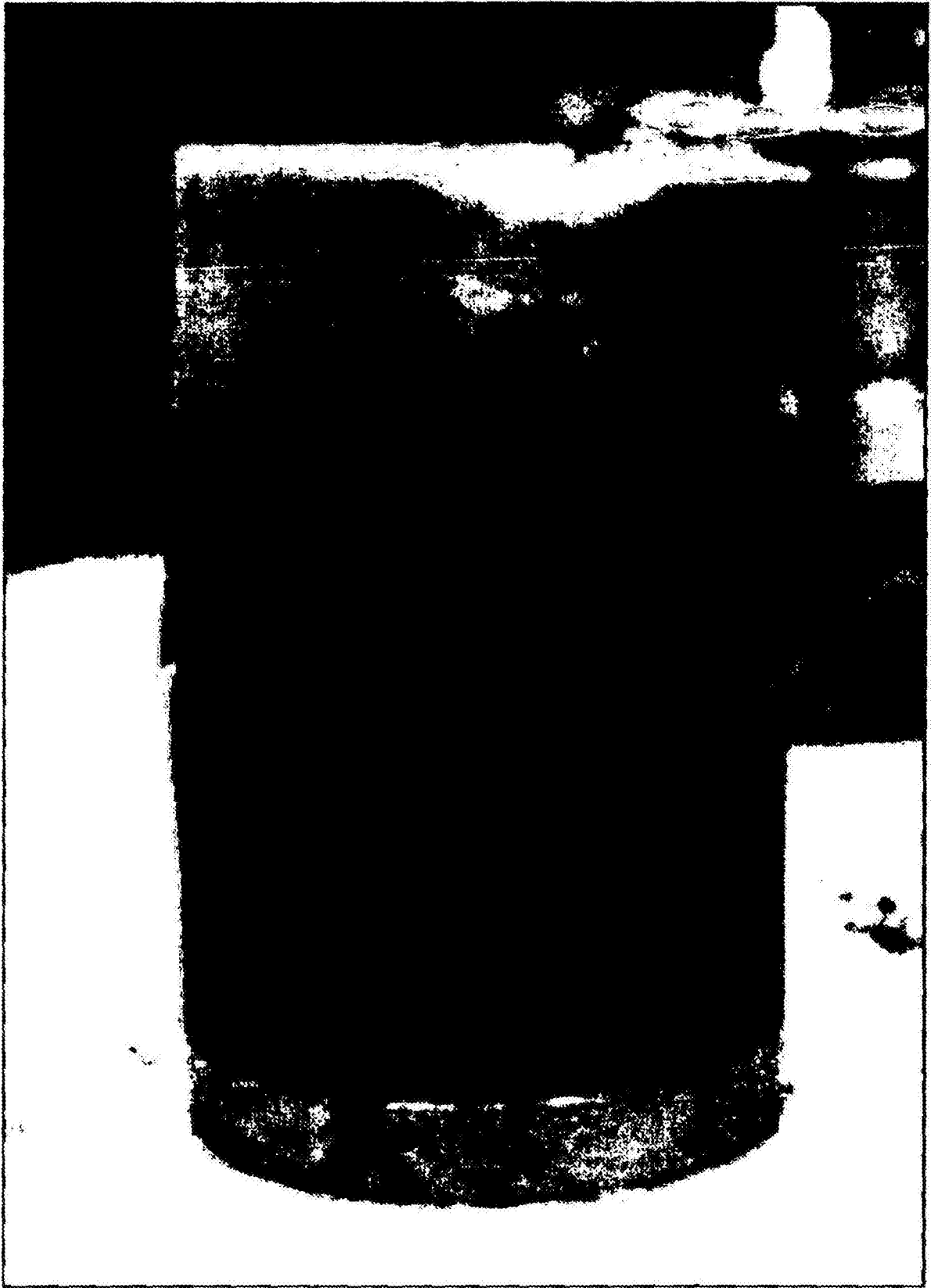


图10

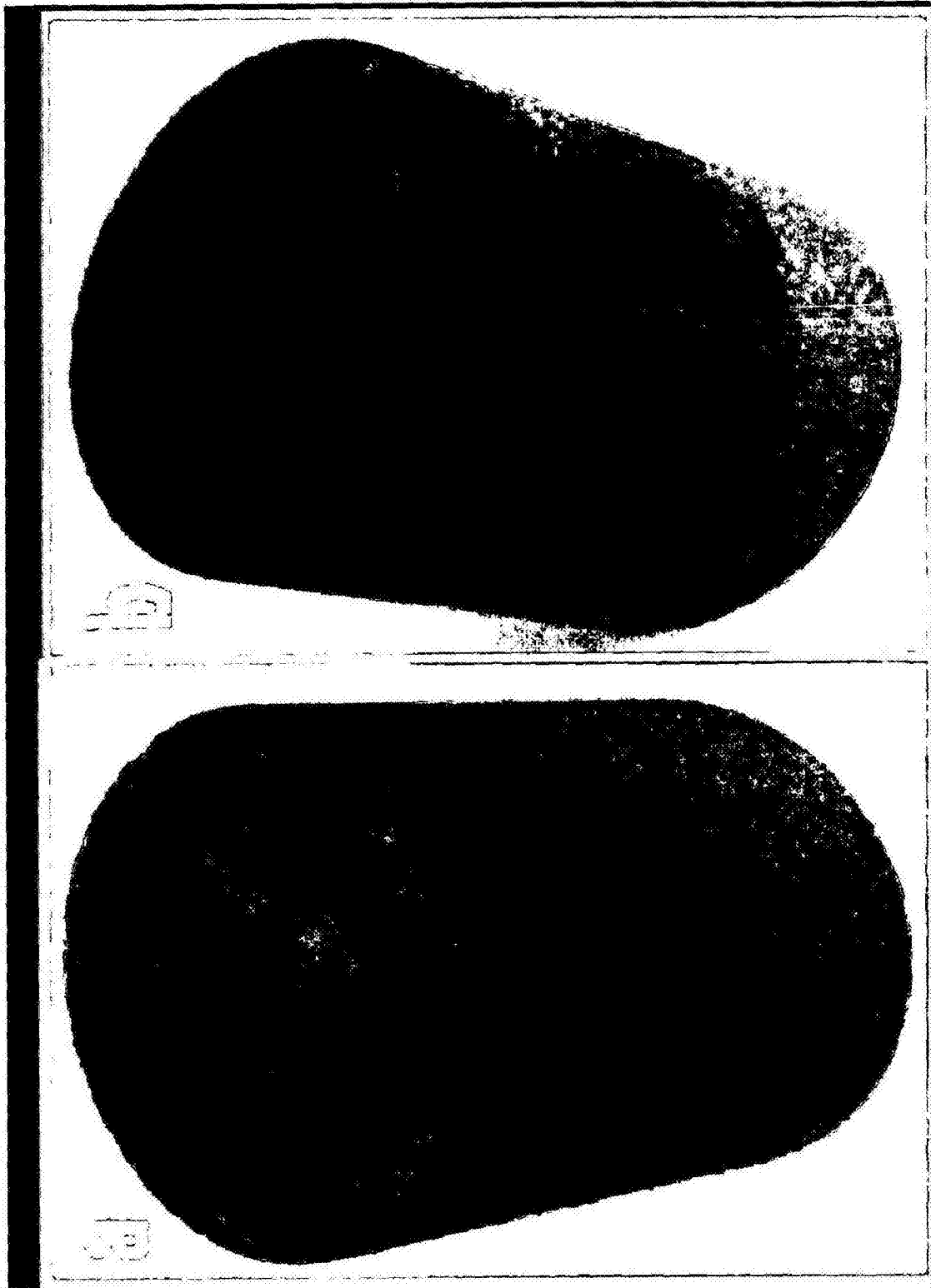


图 11B

图 11A