



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109072056 B

(45) 授权公告日 2021.02.05

(21) 申请号 201680052785.4

(22) 申请日 2016.07.08

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 109072056 A

(43) 申请公布日 2018.12.21

(30) 优先权数据  
62/191,881 2015.07.13 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2018.03.12

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/US2016/041604 2016.07.08

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02017/011335 EN 2017.01.19

(73) 专利权人 沙特阿拉伯石油公司  
地址 沙特阿拉伯达兰市

(72) 发明人 杰森·R·考克斯 胡思翁·欧  
香农·L·艾希曼

霍华德·K·施密特

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任  
公司 11021  
代理人 李新红

(51) Int.Cl.  
C09K 8/03 (2006.01)  
C09K 8/42 (2006.01)  
C09K 8/516 (2006.01)  
C09K 8/52 (2006.01)  
C09K 8/70 (2006.01)  
C09K 8/72 (2006.01)  
C09K 8/92 (2006.01)

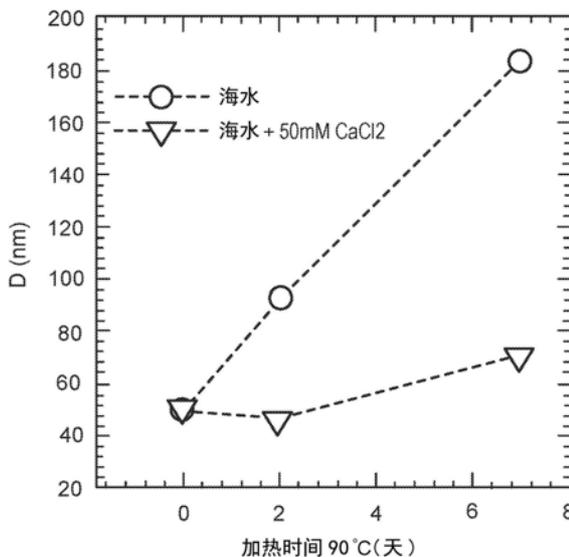
(56) 对比文件  
WO 2015044446 A1, 2015.04.02  
WO 2015044445 A1, 2015.04.02  
CN 103476899 A, 2013.12.25  
WO 2015034466 A1, 2015.03.12

审查员 汪婧

权利要求书2页 说明书21页 附图8页

(54) 发明名称  
包含离子的多糖包覆纳米粒子组合物

(57) 摘要  
本发明公开了一种组合物,其包含包覆纳米粒子和离子,所述包覆纳米粒子包含纳米粒子和交联的碳水化合物系包覆层,并且所述离子选自自由以下各项组成的组:Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Rb<sup>+</sup>、Cs<sup>+</sup>、Be<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Sr<sup>2+</sup>、Ba<sup>2+</sup>、和它们的混合物;制备和使用该组合物的方法;以及包含该组合物的系统。



1. 一种处理地下地层的方法,所述方法包括:  
在地下地层中放置纳米粒子组合物,所述纳米粒子组合物包含:  
包覆纳米粒子,所述包覆纳米粒子包含纳米粒子和交联的碳水化合物系包覆层,其中所述交联的碳水化合物系包覆层是环氧化物系化合物和碳水化合物之间的交联反应的反应产物;和  
离子,所述离子选自由以下各项组成的组: $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Rb}^+$ 、 $\text{Cs}^+$ 、 $\text{Be}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 、和它们的混合物。
2. 权利要求1所述的方法,其中所述组合物还包含水性液体。
3. 权利要求1所述的方法,其中所述纳米粒子是金属氧化物纳米粒子。
4. 权利要求3所述的方法,其中所述纳米粒子是氧化铁纳米粒子、氧化镍纳米粒子、或氧化钴纳米粒子。
5. 权利要求3所述的方法,其中所述纳米粒子包含金属氧化物,所述金属氧化物包含选自由以下各项组成的组中的原子: $\text{Zn}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Dy}$ 、 $\text{Er}$ 、 $\text{Eu}$ 、 $\text{Gd}$ 、 $\text{Pr}$ 、 $\text{Nd}$ 、 $\text{In}$ 、 $\text{Sm}$ 、 $\text{Tb}$ 、 $\text{Tm}$ 、以及它们的组合。
6. 权利要求1所述的方法,其中所述纳米粒子是超顺磁纳米粒子。
7. 权利要求6所述的方法,其中所述超顺磁纳米粒子包括氧化铁纳米粒子。
8. 权利要求1所述的方法,其中所述纳米粒子具有10nm至1,000nm的平均粒度。
9. 权利要求1所述的方法,其中所述交联的碳水化合物系包覆层包含选自由以下各项组成的组中的碳水化合物:单糖、低聚糖、多糖、以及它们的组合。
10. 权利要求1所述的方法,其中所述交联的碳水化合物系包覆层包含多糖。
11. 权利要求10所述的方法,其中所述多糖是葡聚糖。
12. 权利要求11所述的方法,其中所述葡聚糖具有1,000MW至150,000MW的数均分子量。
13. 权利要求1所述的方法,其中所述环氧化物系化合物是选自由以下各项组成的组中的一种或多种:聚乙二醇二缩水甘油醚、表氯醇、1,4-丁烷二醇二缩水甘油醚、乙二醇二缩水甘油醚、1,6-己二醇二缩水甘油醚、丙二醇二缩水甘油醚、聚(丙二醇)二缩水甘油醚、聚(四亚甲基二醇)二缩水甘油醚、新戊基二醇二缩水甘油醚、聚甘油聚缩水甘油醚、二甘油聚缩水甘油醚、甘油聚缩水甘油醚、三甲基丙烷聚缩水甘油醚、1,2-(双(2,3-环氧丙氧基)乙烯)、季戊四醇缩水甘油醚、季戊四醇聚缩水甘油醚、山梨糖醇聚缩水甘油醚、和它们的混合物。
14. 权利要求1所述的方法,其中所述环氧系化合物是季戊四醇缩水甘油醚。
15. 权利要求1所述的方法,其中所述交联的碳水化合物系包覆层是所述交联的碳水化合物系包覆层和胺-官能化化合物之间的猝灭反应的反应产物。
16. 权利要求15所述的方法,其中所述胺-官能化化合物具有以下结构:  

$$(\text{R}^1)_3\text{N}\text{H}_2$$
- 其中在每次出现时, $\text{R}^1$ 均独立地选自-H、-OH以及取代或未取代的( $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$ )烷基。
17. 权利要求15所述的方法,其中所述胺-官能化化合物是2-氨基-2-羟甲基-丙烷-1,3-二醇。
18. 权利要求1所述的方法,其中所述包覆纳米粒子具有10nm至150nm的流体力学直径。

19. 权利要求1所述的方法,其中所述组合物的所述包覆纳米粒子在90℃在海水中加热7天后具有小于100nm的流体力学直径。

20. 一种处理地下地层的方法,所述方法包括:

在地下地层中放置纳米粒子组合物,所述纳米粒子组合物包含:

包覆纳米粒子,所述包覆纳米粒子包含氧化铁纳米粒子和交联的碳水化合物系包覆层,所述交联的碳水化合物系包覆层包含葡聚糖、季戊四醇缩水甘油醚、和2-氨基-2-羟甲基-丙烷-1,3-二醇;和

离子,所述离子包括 $\text{Ca}^{2+}$ ,

其中所述葡聚糖由季戊四醇缩水甘油醚交联。

21. 一种用于地下地层的处理的纳米粒子组合物,所述纳米粒子组合物包含:

包覆纳米粒子,所述包覆纳米粒子包含纳米粒子和交联的碳水化合物系包覆层,其中所述交联的碳水化合物系包覆层是环氧化物系化合物和碳水化合物之间的交联反应的反应产物,和

离子,所述离子选自由以下各项组成的组: $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Rb}^+$ 、 $\text{Cs}^+$ 、 $\text{Be}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 、和它们的混合物。

22. 权利要求21所述的组合物,其中所述组合物还包含井下流体。

## 包含离子的多糖包覆纳米粒子组合物

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求在2015年7月13日提交的美国临时申请序列号62/191,881的申请日权益。美国临时申请序列号62/191,881的内容通过引用以其全部结合作为本申请的一部分。

### 技术领域

[0003] 本文件涉及在地下地层的处理中使用的用于增强烃流体采收的方法和组合物。

[0004] 概述

[0005] 在本公开中提供了一种处理地下地层的方法。所述方法包括在地下地层中放置纳米粒子组合物。所述纳米粒子组合物包含 (i) 包覆纳米粒子,所述包覆纳米粒子包含纳米粒子和交联的碳水化合物系包覆层,和 (ii) 选自由以下各项组成的组中的离子:Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Rb<sup>+</sup>、Cs<sup>+</sup>、Be<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Sr<sup>2+</sup>、Ba<sup>2+</sup>、和它们的混合物。

[0006] 在一些实施方案中,所述纳米粒子组合物还包含水性液体。例如,所述纳米粒子组合物可以包括水、卤水、产出水、返排水、微咸水、淡水、Arab-D-卤水、海水、矿泉水和其他各不相同的盐度和矿物浓度的水中的至少一种。所述水性液体可以包括钻井液、压裂液、导流液和循环漏失处理液中的至少一种。

[0007] 在一些实施方案中,所述方法还包括获得或提供所述组合物。所述组合物的所述获得或提供可以发生在地表上方。所述组合物的所述获得或提供可以发生在所述地下地层中。

[0008] 在一些实施方案中,纳米粒子是二氧化硅纳米粒子、稀土上转换纳米粒子、或聚合物纳米粒子。例如,纳米粒子可以是聚苯乙烯纳米粒子或碳质纳米粒子如炭黑纳米粒子、碳纳米管、石墨烯纳米粒子、或石墨烯小板。

[0009] 在一些实施方案中,纳米粒子是金属氧化物纳米粒子。例如,金属氧化物纳米粒子可以是氧化铁纳米粒子、氧化镍纳米粒子、或氧化钴纳米粒子。纳米粒子可以包含金属氧化物,所述金属氧化物包含Zn、Cr、Co、Dy、Er、Eu、Gd、Gd、Pr、Nd、In、Pr、Sm、Tb、Tm、以及它们的组合。在一些实施方案中,纳米粒子是超顺磁纳米粒子。在一些实施方案中,所述纳米粒子包含氟化物。例如,所述纳米粒子可以包含上转换稀土纳米粒子如掺杂的YF<sub>4</sub>纳米粒子。

[0010] 在一些实施方案中,包覆纳米粒子具有约10纳米(“nm”)至约1,000nm的粒度。

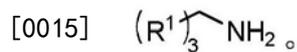
[0011] 在一些实施方案中,交联的碳水化合物系包覆层包含碳水化合物,所述碳水化合物包括单糖、低聚糖、多糖、和它们的混合物。在一些实施方案中,多糖选自由以下各项组成的组:藻酸盐、壳聚糖、凝胶多糖、葡聚糖、衍生化的葡聚糖、乳化胶(emulsan)、半乳糖葡萄糖聚糖(galactoglucopolysaccharide)、胞外多糖、葡糖纤维(glucuronan)、N-乙酰基-葡糖胺、N-乙酰基-衍生寡糖(heparosan)、透明质酸、开菲尔(kefiran)、香菇多糖、果聚糖、莫兰胶(mauran)、支链淀粉、硬葡聚糖、裂褶菌素、斯氏胶(stewartan)、琥珀酰聚糖(succinoglycan)、黄原胶、定优胶(diutan)、韦兰胶(welan)、淀粉、衍生化的淀粉、罗望子、黄芪胶、瓜尔豆胶、衍生化的瓜尔豆胶(例如,羟基丙基瓜尔胶、羧甲基瓜尔胶、或羧甲基羟基丙基瓜尔胶)、茄替胶、阿拉伯树胶、刺槐豆胶、纤维素、和衍生化的纤维素。例如,多糖可

以是葡聚糖。

[0012] 在一些实施方案中,多糖具有约1,000数均分子量(“MW”)至约150,000MW的平均分子量。例如,多糖可以是数均分子量约为1,000MW至约150,000MW的葡聚糖。

[0013] 在一些实施方案中,交联的碳水化合物系包覆层是环氧化物系化合物和碳水化合物之间的交联反应的反应产物。环氧化物系化合物可以选自由以下各项组成的组:聚乙二醇二缩水甘油醚、表氯醇、1,4-丁烷二醇二缩水甘油醚、乙二醇二缩水甘油醚、1,6-己二醇二缩水甘油醚、丙二醇二缩水甘油醚、聚(丙二醇)二缩水甘油醚、聚(四亚甲基二醇)二缩水甘油醚、新戊基二醇二缩水甘油醚、聚甘油聚缩水甘油醚、二甘油聚缩水甘油醚、甘油聚缩水甘油醚、三甲基丙烷聚缩水甘油醚、1,2-(双(2,3-环氧丙氧基)乙烯)、季戊四醇缩水甘油醚、季戊四醇聚缩水甘油醚、山梨糖醇聚缩水甘油醚、和它们的混合物。在一些实施方案中,环氧化物系化合物是季戊四醇缩水甘油醚。

[0014] 在一些实施方案中,交联的碳水化合物系包覆层是交联的碳水化合物系包覆层和胺-官能化的化合物之间的猝灭反应的反应产物。胺-官能化的化合物可以具有以下结构:



[0016] 变量 $R^1$ 在每次出现时均可以独立地选自-H、-OH或取代或未取代的( $C_1$ - $C_{10}$ )烷基(hydrocarbyl)。例如,变量 $R^1$ 可以独立地选自-H、-OH、或-( $C_1$ - $C_{10}$ )烷基-OH。在一些实施方案中,胺-官能化化合物是2-氨基-2-羟甲基-丙烷-1,3-二醇。

[0017] 在一些实施方案中,所述方法还包括通过加入创建秩序的(kosmotropic)离子,使在地下地层中的包覆纳米粒子聚集和沉淀。在一些实施方案中,所述方法是液流转向方法,并且还包括通过加入创建秩序的离子使在地下地层中的包覆纳米粒子聚集、或聚集和沉淀。在一些实施方案中,所述方法是性能控制的方法,并且还包括通过加入创建秩序的离子使在地下地层中的包覆纳米粒子聚集、或聚集和沉淀。

[0018] 在一些实施方案中,所述方法还包括使包覆纳米粒子在油-水界面处聚集。例如,可以通过加入破坏秩序的(chaotropic)离子,使包覆纳米粒子在一个以上油-水界面处聚集。

[0019] 在一些实施方案中,包覆纳米粒子具有约10nm至约150nm的流体力学直径。例如,包覆纳米粒子可以具有约20nm至约60nm的流体力学直径。在一些实施方案中,组合物的包覆纳米粒子在90°C在海水中加热7天后具有小于约100nm的流体力学直径。

[0020] 组合物的包覆纳米粒子的流体力学直径可以小于在没有所述离子的类似的组合物中的类似的包覆纳米粒子的流体力学直径。

[0021] 在一些实施方案中,组合物的包覆纳米粒子具有大于约90°C的低临界溶解温度。

[0022] 在一些实施方案中,组合物的包覆纳米粒子与在没有所述离子的类似的组合物中的类似的包覆纳米粒子相比具有更高的渗透性。

[0023] 在一些实施方案中,所述方法还包括将所述组合物与水性或油基流体混合以形成混合物,所述水性或油基流体包括钻井液、增产处理液、压裂液、解卡液、排液液、完井液、补救处理液、井废弃液(abandonment fluid)、小段塞、酸化液、注水泥液、封隔液、测井液或它们的组合,其中所述在地下地层中放置所述组合物包括在所述地下地层中放置所述混合物。

[0024] 在一些实施方案中,在所述在地下地层中放置组合物之前、期间和之后中的至少

一种,在地下地层中所述组合物以单独的方式和与其他材料组合的方式中的至少一种方式被用作钻井液、增产处理液、压裂液、解卡液、排液液、完井液、补救处理液、井废弃液、小段塞、酸化液、注水泥液、封隔液、测井液、或它们的组合。

[0025] 在一些实施方案中,所述组合物还包括盐水、盐、碱水溶液、油(例如合成液油相)、有机溶剂、水溶液、醇或多元醇(例如纤维素或淀粉)、碱度控制剂、酸度控制剂、密度控制剂、密度调节剂、乳化剂、分散剂、聚合稳定剂、交联剂、聚丙烯酰胺、聚合物、抗氧化剂、热稳定剂、泡沫控制剂、稀释剂、增塑剂、填充剂或无机粒子、颜料、染料、沉淀剂、流变调节剂、油-润湿剂、减重添加剂、加重添加剂、缓凝添加剂、表面活性剂、腐蚀抑制剂、气体、堵漏材料、过滤控制添加剂、纤维、触变添加剂、破胶剂、固化加速剂、固化减速剂、pH改性剂、螯合剂、防垢剂、酶、树脂、控水材料、氧化剂、标志剂、波特兰水泥、火山灰水泥、石膏水泥、高氧化铝含量水泥、矿渣水泥、硅石水泥、飞灰、偏高岭土、页岩、沸石、晶态二氧化硅化合物、非晶态二氧化硅、纤维、水合性粘土、微球、火山灰石灰、或它们的组合。

[0026] 在一些实施方案中,所述组合物还包括支撑剂、树脂包覆的支撑剂、或它们的组合。

[0027] 在一些实施方案中,所述方法还包括用至少一个流体加工单元加工退出所述环状空间的所述组合物以生成清洁过的组合物,并且将所述清洁过的组合物通过所述井眼再循环。

[0028] 在本公开中还提供了一种处理地下地层的方法,所述方法包括在地下地层中放置纳米粒子组合物,所述纳米粒子组合物包含(i) 包覆纳米粒子,其包含(a) 氧化铁纳米粒子和(b) 包含葡聚糖、季戊四醇缩水甘油醚、和2-氨基-2-羟甲基-丙烷-1,3-二醇的交联的碳水化合物系包覆层;和(ii) 离子,所述离子包括 $\text{Ca}^{2+}$ ,其中葡聚糖由季戊四醇缩水甘油醚交联。

[0029] 在本公开中还提供了一种系统,所述系统包括纳米粒子组合物,所述纳米粒子组合物包含(i) 包覆纳米粒子,其包含纳米粒子和交联的碳水化合物系包覆层,和(ii) 离子,所述离子选自由以下各项组成的组: $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Rb}^+$ 、 $\text{Cs}^+$ 、 $\text{Be}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 、和它们的混合物;以及(iii) 其中包含所述组合物的地下地层。

[0030] 在本公开中还提供了一种用于地下地层的处理的纳米粒子组合物,所述纳米粒子组合物包含(i) 包覆纳米粒子,其包含纳米粒子和交联的碳水化合物系包覆层,和(ii) 离子,所述离子选自由以下各项组成的组: $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Rb}^+$ 、 $\text{Cs}^+$ 、 $\text{Be}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 、和它们的混合物。组合物可以还包含井下流体。

[0031] 在本公开中还提供了一种用于地下地层处理的纳米粒子组合物,所述纳米粒子组合物包含(i) 包覆纳米粒子,其包含氧化铁纳米粒子和包含葡聚糖、季戊四醇缩水甘油醚和2-氨基-2-羟甲基-丙烷-1,3-二醇的交联的碳水化合物系包覆层,其中葡聚糖由季戊四醇缩水甘油醚交联,和(ii) 离子,所述离子包括 $\text{Ca}^{2+}$ 。

[0032] 在本公开中提供的方法和组合物的各种实施方案相对于其他方法和组合物提供某些优点,优点中的至少一些是意想不到的。例如,在本公开中提供的方法和组合物提供了在高盐度、高温地下地层中使纳米材料稳定化的策略。

[0033] 例如,发现了在多糖包覆层和钙离子之间的意想不到的协同作用,其促进了它们在油藏(例如,沙特阿拉伯油藏)中的使用。而且,在油藏(例如,沙特阿拉伯油藏)中用作注

入液的标准海水不利于使用多糖包覆纳米材料。已经出人意料地发现了,通过向海水流体中加入离子(例如,钙离子),可以使用多糖包覆纳米材料。在一些实施方案中,在本公开中提供的方法和组合物利用了不昂贵的、易得且环保的组分。

[0034] 在一些实施方案中,在本公开中提供的方法和组合物可以用于经由成像技术来鉴定富油区域,或用于降低油和水之间的界面张力,以增强采油(“EOR”)应用。

[0035] 在一些实施方案中,在本公开中提供的方法和组合物可以用于选择性地在地层中沉淀纳米材料,用于液流转向或性能控制操作。

[0036] 附图描述

[0037] 图1显示如在本公开中提供的葡聚糖包覆纳米粒子流体力学直径的动态光散射测定。

[0038] 图2显示如在本公开中提供的葡聚糖包覆超顺磁纳米粒子的低温-透射电子显微术(TEM)图像。

[0039] 图3显示如在本公开中提供的描绘暴露到外部磁场的葡聚糖包覆超顺磁纳米粒子的水悬浮液的响应的光学显微图。

[0040] 图4显示在90°C加热规定时间在LS Arab-D卤水和海水中的多糖包覆纳米粒子的动态光散射结果。

[0041] 图5显示如在本公开中提供的多糖包覆纳米粒子的流体力学直径(D),其作为在海水和在掺杂了50mM CaCl<sub>2</sub>的海水中于90°C加热的函数。

[0042] 图6显示如在本公开中提供的描绘钙离子移除对多糖包覆纳米粒子的胶体稳定性的影响的光学显微图。

[0043] 图7显示如在本公开中提供的在388nm处的对超顺磁纳米粒子来说的浓度与吸光度校准曲线之间的关系。

[0044] 图8显示如在本公开中提供的对三次实验过程来说流出流中的纳米粒子的百分浓度,其通过流入浓度归一化。

[0045] 图9显示如在本公开中提供的说明纳米粒子回收的流体类型的效果的百分比回收率数据。

[0046] 详细描述

[0047] 现在将具体参考公开的主题的某些实施方案,在附图中部分地图示了它们的实例。尽管将结合编号的权利要求书描述公开的主题,要理解的是,示例性主题不意在将权利要求书限于公开的主题。

[0048] 以范围格式表达的值应当以灵活的方式解释,包括不仅作为范围极限明确引述的数值,而且包括在那个范围内包括的所有单独数值或子范围,正如明确引述了各数值和子范围。例如,“约0.1%至约5%”或“约0.1%至5%”的范围应当解释为包括不仅约0.1%至约5%,也包括在指明的范围内的单独值(例如,1%、2%、3%和4%)和子范围(例如,0.1%至0.5%、1.1%至2.2%、3.3%至4.4%)。陈述“约X至Y”具有与“约X至约Y”相同的含义,除非另外指明。同样,“约X、Y或约Z”的陈述具有与“约X、约Y或约Z”相同的含义,除非另外指明。

[0049] 在本文件中,术语“一个(a)”、“一个(an)”或“这个”用于包括一个或多于一个,除非上下文明确另外指明。术语“或”用于是指非排他性的“或”,除非另外指明。陈述“A和B中的至少一种”具有与“A、B或A和B”相同的含义。此外,要理解的是,在本公开中所采用的短语

或术语,除非另有定义,都是仅用于描述而非限制的目的。任何段落标题的使用意在帮助阅读文件,并且不解释为限制;与段落标题相关的信息可以出现在那个具体段落之内或之外。

[0050] 在此文件中引用的全部公开物、专利和专利文献通过引用以其全部接合在此公开内,正如通过引用单独结合。在本文件和那些这样通过引用结合的文件之间用途不一致的情况下,应当认为在结合的参考物中的用途是对本文件的用途的补充;对于不可调和的不一致,以本文件的用途为准。

[0051] 在本文公开中所述的制造方法中,行为可以以任何顺序进行,除非大概明确引述了时间或操作顺序时。此外,规定的行为可以同时发生,除非明确的权利要求语言引述了它们分开进行。例如所要求的进行X的行为和所要求的进行Y的行为可以在单一操作中同时进行,并且所得的过程将落在所要求的过程的文字范围内。

[0052] 当在本公开中使用时,术语“约”可以允许在值或范围方面的一定程度的可变性,例如,在陈述的值或陈述的范围的极限的10%以内、5%以内或1%以内。

[0053] 当在本公开中使用时,术语“基本上”是指主要的或大部分的,如至少约50%、60%、70%、80%、90%、95%、96%、97%、98%、99%、99.5%、99.9%、99.99%、或至少约99.999%或更多。

[0054] 当在本公开中使用时,术语“有机基团”是指但不限于任何含碳官能团。例如,含氧基团如烷氧基、芳氧基、芳烷氧基、氧合(羰基)基、包括羧酸、羧酸盐和羧酸酯在内的羧基;含硫基团如烷基和芳基硫醚基;和其他含杂原子基团。有机基团的非限制性实例包括OR、OOR、OC(O)N(R)<sub>2</sub>、CN、CF<sub>3</sub>、OCF<sub>3</sub>、R、C(O)、亚甲基二氧基、亚乙基二氧基、N(R)<sub>2</sub>、SR、SOR、SO<sub>2</sub>R、SO<sub>2</sub>N(R)<sub>2</sub>、SO<sub>3</sub>R、C(O)R、C(O)C(O)R、C(O)CH<sub>2</sub>C(O)R、C(S)R、C(O)OR、OC(O)R、C(O)N(R)<sub>2</sub>、OC(O)N(R)<sub>2</sub>、C(S)N(R)<sub>2</sub>、(CH<sub>2</sub>)<sub>0-2</sub>N(R)C(O)R、(CH<sub>2</sub>)<sub>0-2</sub>N(R)N(R)<sub>2</sub>、N(R)N(R)C(O)R、N(R)N(R)C(O)OR、N(R)N(R)CON(R)<sub>2</sub>、N(R)SO<sub>2</sub>R、N(R)SO<sub>2</sub>N(R)<sub>2</sub>、N(R)C(O)OR、N(R)C(O)R、N(R)C(S)R、N(R)C(O)N(R)<sub>2</sub>、N(R)C(S)N(R)<sub>2</sub>、N(COR)COR、N(OR)R、C(=NH)N(R)<sub>2</sub>、C(O)N(OR)R或C(=NOR)R,其中R可以是氢(在包括其他碳原子的实例中)或基于碳的部分,并且其中所述基于碳的部分可以本身进一步被取代。

[0055] 当在本公开中使用时,术语“取代的”是指如在本公开中定义的有机基团或分子,其中一个所含的一个或多个氢原子被一个或多个非氢原子所替换。当在本公开中使用时,术语“官能团”或“取代基”是指可以被取代到分子上或到有机基团上的基团。取代基或官能团的实例包括但不限于,卤素(例如,F、Cl、Br和I);基团中的氧原子,如羟基、烷氧基、芳氧基、芳烷氧基、氧合(羰基)基、包括羧酸、羧酸盐和羧酸酯在内的羧基;基团中的硫原子,如硫醇基、烷基和芳基硫醚基、亚砷基、砷基、磺酰基和亚磺酰胺基;基团中的氮原子,如胺、羟基胺、腈、硝基、N-氧化物、酰肼、叠氮和烯胺;和在其他基团中的杂原子。

[0056] 当在本公开中使用时,术语“烷基”是指直链和支链的烷基和环烷基,具有1至40个碳原子、1至约20个碳原子、1至12个碳,或在一些实施方案中,1至8个碳原子。直链烷基的实例包括具有1至8个碳原子的那些,如甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基、正庚基和正辛基。支链烷基的实例包括但不限于,异丙基、异丁基、仲丁基、叔丁基、新戊基、异戊基和2,2-二甲基丙基。当用于本公开中时,术语“烷基”包括正烷基、异烷基和反异烷基,以及烷基的其他支链形式。代表性的取代的烷基可以被任何在本公开中所列的基团例如氨基、羟基、氰基、羧基、硝基、硫代基、烷氧基和卤素基团取代一次或多次。

[0057] 当在本公开中使用时,术语“烯基”是指如在本公开中定义的直链和支链和环状烷基,区别在于在两个碳原子之间存在至少一个双键。因此,烯基具有2至40个碳原子、或2至约20个碳原子、或2至12个碳,或在一些实施方案中,2至8个碳原子。实例包括但不限于,乙烯基、 $-\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_3)$ 、 $-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}(\text{CH}_3)$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、环己烯基、环戊烯基、环己二烯基、丁二烯基、戊二烯基和己二烯基等。

[0058] 当在本公开中使用时,术语“炔基”是指如在本公开中定义的直链和支链烷基,区别在于在两个碳原子之间存在至少一个三键。因此,炔基具有2至40个碳原子、2至约20个碳原子、或2至12个碳,或在一些实施方案中,2至8个碳原子。实例包括但不限于, $-\text{C}\equiv\text{CH}$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_3)$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_3)$  和  $-\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)$  等。

[0059] 当在本公开中使用时,术语“酰基”是指含有羰基部分的基团,其中该基团是经由羰基碳原子键合的。羰基碳原子也键合到其他碳原子,所述其他碳原子可以是烷基、芳基、芳烷基环烷基、环烷基烷基、杂环基、杂环基烷基、杂芳基、杂芳基烷基等的一部分。在其中羰基碳原子与氢结合的具体情况中,基团是“甲酰基”基团,一种在本公开中作为术语定义的酰基。酰基可以包括键合到羰基的0至约12-20或12-40个附加的碳原子。在本公开中的含义内,酰基可以包括双键或三键。酰氧基是酰基的一个实例。在本文含义内,酰基也可以包括杂原子。烟酰基(吡啶基-3-羰基)是本公开中的含义内的酰基的一个实例。其他实例包括乙酰基、苯甲酰基、苯乙酰基、吡啶基乙酰基、肉桂酰基和丙烯酰基等。当键合到羰基碳原子的含碳原子基团含有卤素时,该基团称为“卤酰基”基团。一个实例是三氟乙酰基。

[0060] 当在本公开中使用时,术语“环烷基”是指环状的烷基,比如但不限于环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基和环辛基。在一些实施方案中,环烷基可以具有3至约8-12个环成员,而在其他实施方案中,环碳原子的数量在3至4、5、6或7的范围内。环烷基还包括多环环烷基,比如但不限于降冰片基、金刚烷基、冰片基、茨烯基(camphenyl)、异茨烯基(camphenyl)和萘基,和稠合环,比如但不限于萘烷基等。环烷基也包括被如在本公开中定义的直链或支链烷基取代的环。代表性的取代的环烷基可以是单取代或被取代多于一次的,如但不限于2,2-、2,3-、2,4-、2,5-或2,6-二取代的环己基或单-、二-或三取代的降冰片基或环庚基,它们可以被例如,氨基、羟基、氰基、羧基、硝基、硫代基、烷氧基和卤素基团取代。术语“环烯基”本身或组合指示环状的烯基。

[0061] 当在本公开中使用时,术语“芳基”是指在环中不含有杂原子的环状的芳烃。因此,芳基包括但不限于,苯基、萘基、庚搭烯基(heptalenylyl)、联苯基、茛达烯基(indacenyl)、茛基、菲基、三亚苯基、蒽基、并四苯基、蒽基、亚联苯基、蒽基和萘基。在一些实施方案中,芳基在基团的环部分中含有约6至约14个碳。芳基可以是未取代的或取代的,如在本公开中定义的。代表性的取代的芳基可以是单取代或被取代多于一次的,比如但不限于2-、3-、4-、5-或6-取代的苯基或2-8取代的萘基,它们可以被碳或非碳基团如在本公开中列出的那些取代。

[0062] 当在本公开中使用时,术语“芳烷基”是指如在本公开中定义的烷基,其中烷基的氢或碳键被与本公开中所定义的芳基的键所替换。代表性的芳烷基包括苄基和苯乙基以及稠合(环烷基芳基)烷基如4-乙基-茛满基。芳烯基是如在本公开中定义的烯基,其中烯基的氢或碳键被与本公开中所定义的芳基的键所替换。

[0063] 当在本公开中使用时,术语“杂环基”是指含有三个以上环成员的芳族或非芳族环

化合物,所述环成员中的一个以上是杂原子,如但不限于N、O和S。因此,杂环基可以是环杂烷基、或杂芳基,或如果是多环,则是它们的任何组合。在一些实施方案中,杂环基包括3至约20个环成员,而其他这样的基团具有3至约15个环成员。如C<sub>2</sub>-杂环基所指出的杂环基可以是具有两个碳原子和三个杂原子的5元环,具有两个碳原子和四个杂原子的6元环,等等。类似地,C<sub>4</sub>-杂环基可以是具有一个杂原子的5-元环,具有两个杂原子的6-元环,等等。碳原子的数量加上杂原子的数量等于环原子的总数量。杂环基环也可以包括一个或多个双键。杂芳基环是杂环基的实施方案。短语“杂环基”包括稠合环物种,其包括那些包含稠合的芳族基团和非芳族基团的稠合环。

[0064] 当在本公开中使用时,术语“杂环基烷基”是指如在本公开中定义的烷基,其中如在本公开中定义的烷基的氢或碳键被与本公开中所定义的杂环基的键所替换。代表性的杂环基烷基包括但不限于,呋喃-2-基甲基、呋喃-3-基甲基、吡啶-3-基甲基、四氢呋喃-2-基乙基和吡啶2-基丙基。

[0065] 当在本公开中使用时,术语“杂芳基烷基”是指如在本公开中定义的烷基,其中烷基的氢或碳键被与本公开中所定义的杂芳基的键所替换。

[0066] 当在本公开中使用时,术语“烷氧基”是指连接到包括如本公开中定义的环境基在内的烷基的氧原子。直链烷氧基的实例包括但不限于甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基、己氧基等。支链烷氧基的实例包括但不限于异丙氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、异戊氧基、异己氧基等。环状烷氧基的实例包括但不限于环丙基氧基、环丁氧基、环戊氧基、环己氧基等。烷氧基可以包括键合到氧原子的一至约12-20或约12-40个碳原子,并且可以还包括双键或三键,并且可以还包括杂原子。例如,烯丙基氧基是在本公开中的含义内的烷氧基。甲氧基乙氧基也是在本公开中的含义内的烷氧基,而且在上下文中在结构的两个相邻原子被其取代的亚甲基二氧基也是。

[0067] 当在本公开中使用时,术语“胺”是指伯、仲和叔胺,其具有例如式N(基团)<sub>3</sub>,其中各基团可以独立地为H或非H,如烷基、芳基、等。胺包括但是不限于R-NH<sub>2</sub>,例如,烷基胺、芳基胺、烷基芳基胺;其中独立地选择各R的R<sub>2</sub>NH,如二烷基胺、二芳基胺、芳基烷基胺、杂环基胺等;和其中独立地选择各R的R<sub>3</sub>N,如三烷基胺、二烷基芳基胺、烷基二芳基胺、三芳基胺等。当在本公开中使用时,术语“胺”也包括铵离子。

[0068] 当在本公开中使用时,术语“氨基”是指-NH<sub>2</sub>、-NHR、-NR<sub>2</sub>、-NR<sub>3</sub><sup>+</sup>形式的取代基(其中独立地选择各R),以及除了不能被质子化的-NR<sub>3</sub><sup>+</sup>之外的各自的质子化形式。因此,任何被氨基取代的化合物都可以被看作胺。在本公开中的含义内的“氨基”可以是伯、仲、叔或季氨基。“烷基氨基”基团包括单烷基氨基、二烷基氨基和三烷基氨基。

[0069] 当在本公开中使用时,除非另外陈述,术语“卤代”、“卤素”或“卤化物”本身或作为其他取代基的一部分意味着氟、氯、溴或碘原子。

[0070] 当在本公开中使用时,术语“卤代烷基”基团包括单-卤代烷基、其中所有卤原子可以相同或不同的多聚-卤代烷基、和其中所有氢原子被卤素原子如氟替换的全卤代烷基。卤代烷基的实例包括三氟甲基、1,1-二氯乙基、1,2-二氯乙基、1,3-二溴-3,3-二氟丙基、全氟丁基等。

[0071] 当在本公开中使用时,术语“烃”是指包括碳和氢原子的官能团或分子。该术语也是指正常包括碳和氢原子两者但是其中所有氢原子被其他官能团取代的官能团或分子。

[0072] 当用于本公开中时,术语“烃基”是指源自直链、支链或环状烃的官能团,并且可以是烷基、烯基、炔基、芳基、环烷基、酰基、或它们的任意组合。

[0073] 当在本公开中使用时,术语“溶剂”是指可以溶解固体、其他液体或气体以形成溶液的液体。溶剂的非限制性实例是硅氧烷、有机化合物、水、醇、离子液体和超临界流体。

[0074] 当在本公开中使用时,术语“室温”是指约15℃至约28℃的温度。

[0075] 当在本公开中使用时,术语“标准温度和压力”是指20℃和101kPa。

[0076] 当在本公开中使用时,术语“井下”是指在地表之下,如在井眼内的位置或流体连接到井眼的位置。

[0077] 当用于本公开中时,术语“钻井液”是指在井下的钻井操作中比如在井眼的形成过程中使用的流体、浆液或泥浆。

[0078] 当用于本公开中时,术语“增产处理液”是指在可以增加井的产量的井增产活动(包括射孔活动)过程中在井下使用的流体或浆液。在一些实例中,增产处理液可以包括压裂液或酸化液。

[0079] 当用于本公开中时,术语“排液液”是指在井的排液活动(如任何用于从地下地层移除阻塞想要的材料流动的材料)过程中使用的流体或浆液。在一个实例中,排液液可以是酸处理,以移除通过一种或多种射孔处理形成的材料。在另一个实例中,可以使用排液液移除滤饼。

[0080] 当用于本公开中时,术语“压裂液”是指在压裂操作过程中在井下使用的流体或浆液。

[0081] 当用于本公开中时,术语“解卡液”是指在解卡操作过程中在井下使用的流体或浆液,并且可以是任何设计用于井下区域的定域处理的流体或浆液。在一个实例中,解卡液可以包括用于井眼的特定区段的处理的堵漏材料,例如密封井眼中的裂隙并防止下垂。在另一个实例中,解卡液可以包括控水材料。在一些实例中,解卡液可以设计用于释放卡住的钻井或提取设备的部件,可以用钻井润滑剂减少扭矩和拖曳,防止差压卡钻,促进井眼稳定性,并且可以帮助控制泥浆重量。

[0082] 当用于本公开中时,术语“完井液”是指在井的完井阶段过程中在井下使用的流体或浆液,包括注水泥组合物。

[0083] 当用于本公开中时,术语“补救处理液(remedial treatment fluid)”是指为了井的补救处理在井下使用的流体或浆液。补救处理可以包括设计用于增加或维持井的生产率的处理,如增产或排液处理。

[0084] 当用于本公开中时,术语“井废弃液”是指在井的废弃阶段过程中或之前在井下使用的流体或浆液。

[0085] 当用于本公开中时,术语“酸化液”是指在酸化处理过程中在井下使用的流体或浆液。在一个实例中,在排液操作中使用酸化液,以移除阻塞想要的材料的流动的材料,如在射孔操作过程中形成的材料。在一些实例中,酸化液可以用于损害移除。

[0086] 当用于本公开中时,术语“注水泥液”是指在井的注水泥操作过程中使用的流体或浆液。例如,注水泥液可以包括含有水泥和水泥窑粉尘中的至少一种的水性混合物。在另一个实例中,注水泥液可以包括可固化的树脂材料,如处于至少部分未固化态的聚合物。

[0087] 当用于本公开中时,术语“控水材料”是指与井下水性材料相互作用的固体或液体

材料,使得疏水材料可以更容易地行进到地面并使得亲水材料(包括水)更不容易行进到地面。控水材料可以用于处理井,从而如通过选择性地将产水的地下地层和井眼之间的材料粘合在一起,同时仍然允许产烃地层保持输出,来导致采出的水的比例下降并导致采出的烃的比例上升。

[0088] 当用于本公开中时,术语“封隔液”是指可以置于在封隔器上方的在井的环形区域(在油管和外套管之间)中流体或浆液。在各种实例中,封隔液可以提供静水压力,以降低密封元件两端的压差,降低井眼和套管上的压差以防止挤毁,并且保护金属和弹性体不受腐蚀影响。

[0089] 当用于本公开中时,术语“流体”是指液体和凝胶,除非另外指明。

[0090] 当用于本公开中时,术语“地下材料”或“地下地层”是指任何在地表下的、包括在海底地表下的材料。例如,地下地层或材料可以是井眼的任何区段和地下采出石油或水的地层的任何区段或与井眼流体接触的区域。将材料置于地下地层中可以包括使材料与井眼的任何区段或与任何与其流体接触的地下区域接触。地下材料可以包括任何置于井眼中的材料,如水泥、钻轴、衬管、油管、套管、或筛子;将材料置于地下地层中可以包括与这样的地下材料接触。在一些实例中,地下地层或材料可以是任何可以采出液体或气体石油材料、水的地下区域、或任何与其流体接触的地下区段。例如,地下地层或材料可以是以下各项中的至少一种:适宜于待压裂的区,裂隙或围绕裂隙的区,和流路或围绕流路的区,其中裂隙或流路可以任选地直接或通过一个或多个裂隙或流路流体连接到地下采出石油或水的区域。

[0091] 当用于本公开中时,“地下地层的处理”可以包括任何涉及从地下采出石油或水的地层或区域提取水或石油材料的活动,例如,包括钻井、增产、水力压裂、排液、酸化、完井、注水泥、补救处理、废弃、含水层修复、经由成像技术鉴定富油区域、等等。

[0092] 当用于本公开中时,在井下的“流路”可以包括两个地下位置通过其流体连接的任何合适的地下流路。流路可以对石油或水来说足以从一个地下位置流到井眼或反之亦然。流路可以包括以下各项中的至少一种:水力压裂,和筛子两端、砾石充填两端、支撑剂(包括跨过树脂结合的支撑剂或沉积在裂隙中的支撑剂)两端和砂两端的流体连接。流路可以包括流体可以流动通过的天然地下通路。在一些实施方案中,流路可以是水源并且可以包括水。在一些实施方案中,流路可以是石油源并且可以包括石油。在一些实施方案中,流路可以足以使水、井下流体、或采出的烃中的至少一种从井眼、裂隙或与其连接流路转移。

[0093] 当用于本公开中时,“携带液”是指任何合适的用于悬浮、溶解、混合或乳化一种以上材料以形成组合物的流体。例如,携带液可以是以下各项中的至少一种:原油、二丙二醇甲醚、二丙二醇二甲醚、二丙二醇甲醚、二丙二醇二甲醚、二甲基甲酰胺、二甘醇甲醚、乙二醇丁醚、二甘醇丁醚、丁基缩水甘油醚、碳酸丙二酯、D-苧烯、C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub>脂肪酸C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>烷基酯(例如,脂肪酸甲酯)、甲基丙烯酸四氢糠酯、丙烯酸四氢糠酯、2-丁氧基乙醇、乙酸丁酯、乳酸丁酯、乙酸糠酯、二甲亚砜、二甲基甲酰胺、石油分馏蒸馏产物(例如,柴油、煤油、石脑油等)矿物油、烃油、包括芳族碳-碳键的烃(例如,苯、甲苯)、包括 $\alpha$ 烯烃的烃、二甲苯、离子液体、甲基乙基酮、草酸、马来酸或琥珀酸的酯、甲醇、乙醇、丙醇(异或正的)、丁醇(异、叔或正的)、脂族烃(例如,环己酮、己烷)、水、卤水、产出水、返排水、微咸水和海水。流体可以形成占组合物或包含其的混合物的约0.001重量百分比(重量%)至约99.999重量%,或约0.001重量%以下、0.01重量%、0.1、1、2、3、4、5、6、8、10、15、20、25、30、35、40、45、50、55、60、65、70、

75、80、85、90、95、96、97、98、99、99.9、99.99或约99.999重量%以上。

[0094] 处理地下地层的方法

[0095] 在本公开中还提供了一种处理地下地层的方法。所述方法包括：在地下地层中放置纳米粒子组合物。所述纳米粒子组合物包含：(i) 包覆纳米粒子，所述包覆纳米粒子包含纳米粒子和交联的碳水化合物系包覆层，和(ii) 离子，所述离子选自由以下各项组成的组： $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Rb}^+$ 、 $\text{Cs}^+$ 、 $\text{Be}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 、和它们的混合物。

[0096] 在一些实施方案中，纳米粒子组合物还包含水性液体。例如，纳米粒子组合物可以包含水、卤水、产出水、返排水、微咸水、Arab-D-卤水和海水中的至少一种。在一些实施方案中，至少一种类型的水可以充当选自由以下各项组成的组中的离子中的一些或全部的来源： $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Rb}^+$ 、 $\text{Cs}^+$ 、 $\text{Be}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 、和它们的混合物。水性液体可以包括钻井液、压裂液、导流液、注入液和循环漏失处理液中的至少一种。

[0097] 在一些实施方案中，所述方法还包括获得或提供所述组合物，其中所述组合物的所述获得或提供发生在地表上方。在一些实施方案中，所述方法还包括获得或提供所述组合物，其中所述组合物的所述获得或提供发生在所述地下地层中。

[0098] 纳米粒子可以是金属氧化物纳米粒子。例如，金属氧化物纳米粒子可以是氧化铁纳米粒子、氧化镍纳米粒子、或氧化钴纳米粒子。纳米粒子可以包含金属氧化物，所述金属氧化物包含Zn、Cr、Co、Dy、Er、Eu、Gd、Gd、Pr、Nd、In、Pr、Sm、Tb、Tm、以及它们的组合。在一些实施方案中，纳米粒子是超顺磁纳米粒子。当用于本公开中时，术语“超顺磁纳米粒子”是指在施加的磁场的存在下展示强顺磁行为的纳米粒子。在一些实施方案中，超顺磁纳米粒子可以包括氧化铁，如 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 和 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ，纯金属，如Fe和Co，尖晶石型铁磁体，如 $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ 、 $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ 和 $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ，以及合金，如 $\text{CoPt}_3$ 和FePt。例如，纳米粒子可以包含超顺磁氧化铁核，包含超顺磁氧化铁核的纳米粒子（例如，超顺磁纳米粒子）可以在施加的磁场的存在下展示强顺磁行为。在不存在施加的场的情况下，超顺磁纳米粒子可以不展示磁矩。这是因为在超顺磁纳米粒子中的磁畴的纳米长度规模。在一些实施方案中，这些超顺磁纳米粒子可以用作用于电磁井间(crosswell)成像的对比剂。包含超顺磁纳米粒子的组合物的磁化率的变化提供了针对原生流体的对比。因此，在本公开中描述的组合物在不损失胶体稳定性的情况下提供了磁化率的增加。

[0099] 在一些实施方案中，纳米粒子可以是聚苯乙烯纳米粒子或碳质纳米粒子如炭黑纳米粒子、碳纳米管、石墨烯纳米粒子、石墨烯小板或任何其他合适的纳米材料。

[0100] 在一些实施方案中，纳米粒子具有约10nm至约1,000nm的粒度。例如，纳米粒子可以具有约10nm至约100nm、约20nm至约80nm、或小于约100nm的粒度。在一些实施方案中，组合物中的纳米粒子可以具有约10nm至约1,000nm的平均尺寸。例如，纳米粒子可以具有约10nm至约100nm、约20nm至约80nm、或小于约100nm的平均尺寸。当用于本公开中时，术语“平均尺寸”是指在多个纳米粒子中纳米粒子尺寸的分布的算术平均。在形成包覆纳米粒子之前，可以通过动态光散射确定纳米粒子尺寸，并且在包覆纳米粒子形成后，可以通过扫描电子显微术确定纳米粒子尺寸。

[0101] 交联的碳水化合物系包覆层可以包含碳水化合物，所述碳水化合物包括单糖、低聚糖、多糖、和它们的混合物。在一些实施方案中，多糖选自由以下各项组成的组：藻酸盐、壳聚糖、凝胶多糖、葡聚糖、衍生化的葡聚糖、乳化胶、半乳糖葡萄糖聚糖、胞外多糖、葡糖纤

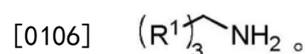
维、N-乙酰基-葡糖胺、N-乙酰基-衍生寡糖、透明质酸、开菲尔、香菇多糖、果聚糖、莫兰胶、支链淀粉、硬葡聚糖、裂孢菌素、斯氏胶、琥珀酰聚糖、黄原胶、定优胶、韦兰胶、淀粉、衍生化的淀粉、罗望子、黄芪胶、瓜尔豆胶、衍生化的瓜尔豆胶(例如,羟丙基瓜尔胶、羧甲基瓜尔胶、或羧甲基羟丙基瓜尔胶)、茄替胶、阿拉伯树胶、刺槐豆胶、纤维素、和衍生化的纤维素(例如,羧甲基纤维素、羟乙基纤维素、羧甲基羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、或甲基羟乙基纤维素)。在一些实施方案中,多糖可以是葡聚糖。

[0102] 多糖可以具有约1,000MW至约150,000MW的数均分子量。例如,多糖可以具有约10,000MW至约140,000MW、约30,000MW至约130,000MW、50,000MW至约120,000MW、70,000MW至约110,000MW、或约80,000MW至约100,000MW或约1,000MW、5,000MW、10,000MW、20,000MW、30,000MW、40,000MW、50,000MW、60,000MW、70,000MW、80,000MW、90,000MW、100,000MW、110,000MW、120,000MW、130,000MW、140,000MW、或约150,000MW以上的数均分子量。

[0103] 多糖可以具有约1,000MW至约150,000MW的数均分子量的葡聚糖。例如,葡聚糖可以具有约10,000MW至约140,000MW、约30,000MW至约130,000MW、50,000MW至约120,000MW、70,000MW至约110,000MW,或约80,000MW至约100,000MW,或约1,000MW,5,000MW,10,000MW,20,000MW,30,000MW,40,000MW,50,000MW,60,000MW,70,000MW,80,000MW,90,000MW,100,000MW,110,000MW,120,000MW,130,000MW,140,000MW,或约150,000MW以上的数均分子量。

[0104] 在一些实施方案中,交联的碳水化合物系包覆层是环氧化物系化合物和碳水化合物之间的交联反应的反应产物。将碳水化合物系包覆层交联可以确保碳水化合物系包覆层保持与下面的纳米粒子相结合。环氧化物系化合物可以选自由以下各项组成的组:聚乙二醇二缩水甘油醚、表氯醇、1,4-丁烷二醇二缩水甘油醚、乙二醇二缩水甘油醚、1,6-己二醇二缩水甘油醚、丙二醇二缩水甘油醚、聚(丙二醇)二缩水甘油醚、聚(四亚甲基二醇)二缩水甘油醚、新戊基二醇二缩水甘油醚、聚甘油聚缩水甘油醚、二甘油聚缩水甘油醚、甘油聚缩水甘油醚、三甲基丙烷聚缩水甘油醚、1,2-(双(2,3-环氧丙氧基)乙烯)、季戊四醇缩水甘油醚、季戊四醇聚缩水甘油醚、山梨糖醇聚缩水甘油醚、和它们的混合物。在一些实施方案中,环氧化物系化合物是季戊四醇缩水甘油醚。

[0105] 交联的碳水化合物系包覆层可以是所述交联的碳水化合物系包覆层和胺-官能化合物之间的猝灭反应的反应产物。将交联的碳水化合物系包覆层猝灭可以包括将胺与在交联的碳水化合物系包覆层中存在的未反应的环氧化物反应。此外,将未反应的环氧化物猝灭可以起到防止在纳米粒子之间的不想要的交联的作用。胺-官能化合物可以具有以下结构:



[0107] 变量 $R^1$ 在每次出现时均可以独立地选自-H、-OH、或取代或未取代的( $C_1$ - $C_{10}$ )烷基。例如,变量 $R^1$ 可以独立地选自-H、-OH、或-( $C_1$ - $C_{10}$ )烷基-OH。在一些实施方案中,胺-官能化合物是2-氨基-2-羟甲基-丙烷-1,3-二醇。

[0108] 在一些实施方案中,所述组合物还包含抗衡离子。例如,抗衡离子可以是卤化物,如氟离子、氯离子、碘离子、或溴离子。在其他实例中,抗衡离子可以是硝酸根、硫酸氢根、磷酸二氢根、碳酸氢根、亚硝酸根、高氯酸根、碘酸根、氯酸根、溴酸根、亚氯酸根、次氯酸根、次溴酸根、氰化物、酰胺、氰酸根、氢氧根、高锰酸根。抗衡离子可以是任何羧酸的共轭碱,如乙酸根或甲酸根。

[0109] 在一些实施方案中,所述方法还包括通过加入附加的离子如创建秩序的离子(例如,镁),使在地下地层中的包覆纳米粒子聚集和沉淀。在一些实施方案中,所述方法是液流转向方法,并且还包括通过加入创建秩序的离子使在地下地层中的包覆纳米粒子聚集、或聚集和沉淀。在一些实施方案中,所述方法是性能控制的方法,并且还包括通过加入创建秩序的离子使在地下地层中的包覆纳米粒子聚集、或聚集和沉淀。例如,在已经将所述组合物置于地下地层中之后,可以向组合物加入创建秩序的离子。创建秩序的离子的加入可以导致在地下地层中的包覆纳米粒子聚集、或聚集和沉淀。这样,包含创建秩序的离子的组合物可用于液流转向或性能控制。

[0110] 当用于本公开中时,术语“创建秩序的离子”是指对水-水相互作用的稳定性和结构有贡献的离子。创建秩序物(kosmotrope)典型地导致水分子顺利地相互作用,这也使大分子中的分子间相互作用稳定化。离子性创建秩序的离子的实例包括硫酸根、磷酸根、 $Mg^{2+}$ 、 $Li^+$ 、和任何其他合适的物质。例如,基于盐的水合的自由能( $\Delta G_{hydr}$ ),增加的负的 $\Delta G_{hydr}$ 导致创建秩序更好的盐。其他合适的创建秩序物可以包括硫酸盐、磷酸盐、氢磷酸盐、硫酸铵、硫酸钠、柠檬酸盐、草酸盐、和任何其他秩序增加物质。抗衡离子可以包括IA族金属离子、IIA族金属离子、铵离子、和其他合适的离子。

[0111] 在一些实施方案中,所述方法还包括使包覆纳米粒子在油-水界面处聚集。例如,可以是通过加入破坏秩序的离子,使包覆纳米粒子在一个以上油-水界面处聚集。

[0112] 当用于本公开中时,术语“破坏秩序的离子”是指破坏水的三维结构的离子。破坏秩序物(chaotrope)典型地对通过非共价力(如氢键、范德华力和疏水作用)介导的分子内相互作用的稳定化造成干扰。破坏秩序物的实例包括脲、氯化胍和高氯酸锂。

[0113] 组合物的包覆纳米粒子可以具有约10nm至约150nm的流体力学直径。例如,组合物的包覆纳米粒子可以具有约20nm至约60nm、20nm至约80nm、或约20nm至约120nm的流体力学直径。在一些实施方案中,组合物的包覆纳米粒子在90°C在海水(例如,合成海水)中加热7天后可以具有小于约100nm的流体力学直径。例如,组合物的包覆纳米粒子,当它们处于约百万分之(ppm,如本文所使用的,1ppm等于1mg/L)100至约2,000ppm的浓度时,在90°C在海水中加热7天后可以具有小于约100nm的流体力学直径。在一些实施方案中,组合物的包覆纳米粒子在90°C在海水中加热7天后可以具有小于约90nm、小于约80nm、小于约70nm、或小于约60nm流体力学直径。例如,组合物的包覆纳米粒子,当它们处于约百万分之(ppm)100至约2,000ppm的浓度时,在90°C在海水中加热7天后可以具有小于约90nm、小于约80nm、小于约70nm、或小于约60nm的流体力学直径。

[0114] 组合物的包覆纳米粒子的流体力学直径可以小于不含有离子的类似的组合物中的类似的包覆纳米粒子的流体力学直径。例如,组合物的包覆纳米粒子在约90°C的温度在海水中度过约7天后,其流体力学直径可以小于不含有离子的类似的组合物中的类似的包覆纳米粒子的流体力学直径。

[0115] 在一些实施方案中,组合物的包覆纳米粒子具有大于约90°C的低临界溶解温度。例如,组合物的包覆纳米粒子具有大于约90°C、约95°C、约100°C、或大于约110°C的低临界溶解温度。

[0116] 在一些实施方案中,所述组合物的包覆纳米粒子与不含有离子的类似的组合物中的类似的包覆纳米粒子相比具有更高的渗透性。当用于本公开中时,术语“渗透性”是指在

流体流动速率和施加的压力梯度之间的比例常数。组合物的粒子可以比不含有离子(例如,钙)的类似的组合物的粒子更稳定,并且因此,较少聚集发生,防止了渗透性降低。典型地,油藏渗透性的减小是由孔的阻塞和减少的流路所导致的。

[0117] 所述方法可以还包括将所述组合物与水性流体混合以形成混合物,所述水性流体包括钻井液、增产处理液、压裂液、解卡液、排液液、完井液、补救处理液、井废弃液、小段塞、酸化液、注水泥液、封隔液、测井液或它们的组合,其中所述在地下地层中放置所述组合物包括在所述地下地层中放置所述混合物。术语水性流体可以包括W/O(油包水)乳液和W/O/W(水包油包水)乳液。

[0118] 在一些实施方案中,在所述在地下地层中放置组合物之前、期间和之后中的至少一种情况下,在地下地层中所述组合物以单独的方式和与其他材料组合的方式中的至少一种方式被用作钻井液、增产处理液、压裂液、解卡液、排液液、完井液、补救处理液、井废弃液、小段塞、酸化液、注水泥液、封隔液、测井液、或它们的组合。

[0119] 组合物还可以包括盐水、盐、碱水溶液、油(例如,合成液油相)、有机溶剂、水溶液、醇或多元醇(例如,纤维素或淀粉)、碱度控制剂、酸度控制剂、密度控制剂、密度调节剂、乳化剂、分散剂、聚合稳定剂、交联剂、聚丙烯酰胺、聚合物、抗氧化剂、热稳定剂、泡沫控制剂、稀释剂、增塑剂、填充剂或无机粒子、颜料、染料、沉淀剂、流变调节剂、油-润湿剂、减重添加剂、加重添加剂、缓凝添加剂、表面活性剂、腐蚀抑制剂、气体、堵漏材料、过滤控制添加剂、纤维、触变添加剂、破胶剂、固化加速剂、固化减速剂、pH改性剂、螯合剂、防垢剂、酶、树脂、控水材料、氧化剂、标志剂、波特兰水泥、火山灰水泥、石膏水泥、高氧化铝含量水泥、矿渣水泥、硅石水泥、飞灰、偏高岭土、页岩、沸石、晶态二氧化硅化合物、非晶态二氧化硅、纤维、水合性粘土、微球、火山灰石灰、或它们的组合。

[0120] 在一些实施方案中,所述组合物还包括支撑剂、树脂包覆支撑剂、或它们的组合。

[0121] 所述方法可以还包括用至少一个流体加工单元加工退出所述环状空间的所述组合物以生成清洁过的组合物,并且将所述清洁过的组合物通过所述井眼再循环。

[0122] 在本公开中还提供了一种处理地下地层的方法,所述方法包括:(i)在地下地层中放置纳米粒子组合物,所述纳米粒子组合物包含:(a)氧化铁纳米粒子和(b)交联的碳水化合物系包覆层,所述交联的碳水化合物系包覆层包含葡聚糖、季戊四醇缩水甘油醚、和2-氨基-2-羟甲基-丙烷-1,3-二醇;和(ii)离子,所述离子包括Ca<sup>2+</sup>,其中葡聚糖由季戊四醇缩水甘油醚交联。

[0123] 组合物

[0124] 在本公开中还提供了一种用于地下地层的处理的纳米粒子组合物,所述纳米粒子组合物包含(i)包覆纳米粒子,所述包覆纳米粒子包含纳米粒子和交联的碳水化合物系包覆层,和(ii)离子,所述离子选自由以下各项组成的组:Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Rb<sup>+</sup>、Cs<sup>+</sup>、Be<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Sr<sup>2+</sup>、Ba<sup>2+</sup>、和它们的混合物。组合物还可以包含井下流体。

[0125] 在本公开中还提供了一种用于处理地下地层的组合物,所述组合物包含(i)包覆纳米粒子,所述包覆纳米粒子包含氧化铁纳米粒子和交联的碳水化合物系包覆层,所述交联的碳水化合物系包覆层包含葡聚糖、季戊四醇缩水甘油醚、和2-氨基-2-羟甲基-丙烷-1,3-二醇,其中葡聚糖由季戊四醇缩水甘油醚交联,和(ii)离子,所述离子包括Ca<sup>2+</sup>。

[0126] 其他组分

[0127] 包含 (i) 包覆纳米粒子,其包含纳米粒子和交联的碳水化合物系包覆层和 (ii) 选自由 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Rb}^+$ 、 $\text{Cs}^+$ 、 $\text{Be}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 、和它们的混合物组成的组中的离子的组合物还可以包含一种或多种合适的组分。附加的组分可以是任何组分,以使得可以如本公开中所述使用该组合物。

[0128] 在一些实施方案中,所述组合物包含一种以上增粘剂。增粘剂可以是任何合适的增粘剂。增粘剂可以影响组合物的或与组合物在任何合适的时机和位置接触的溶剂的粘度。在一些实施方案中,增粘剂在注入地下地层中之前、注入地下地层中之时、行进通过布置在井眼中的管状物的过程中、一旦组合物到达特定的地下位置、或组合物到达特定的地下位置之后一段时间中的至少一种情况下提供增加的粘度。在一些实施方案中,增粘剂可以为组合物的约0.0001重量%至约10重量%。

[0129] 增粘剂可以包含以下各项中的至少一种:直链多糖和聚(( $\text{C}_2$ - $\text{C}_{10}$ )亚烯基),其中在每次出现时,( $\text{C}_2$ - $\text{C}_{10}$ )亚烯基均是独立地取代或未取代的。在一些实施方案中,增粘剂可以包含以下各项中的至少一种:聚(丙烯酸)或其( $\text{C}_1$ - $\text{C}_5$ )烷基酯,聚(甲基丙烯酸)或其( $\text{C}_1$ - $\text{C}_5$ )烷基酯、聚(乙酸乙烯酯)、聚(乙烯醇)、聚(乙二醇)、聚(乙烯基吡咯烷酮)、聚丙烯酰胺、聚(甲基丙烯酸羟乙酯)、藻酸盐、壳聚糖、凝胶多糖、葡聚糖、乳化胶、胞外多糖、葡糖纤维、N-乙酰基-葡糖胺、N-乙酰基-衍生寡糖、透明质酸、开菲尔、香菇多糖、果聚糖、莫兰胶、支链淀粉、硬葡聚糖、裂孢菌素、斯氏胶、琥珀酰聚糖、黄原胶、韦兰胶、衍生化的淀粉、罗望子、黄芪胶、瓜尔豆胶、衍生化的瓜尔胶(例如,羟基丙基瓜尔胶、羧甲基瓜尔胶、或羧甲基羟基丙基瓜尔胶)、茄替胶、阿拉伯树胶、刺槐豆胶和衍生化的纤维素(例如,羧甲基纤维素、羟乙基纤维素、羧甲基羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、或甲基羟乙基纤维素)。

[0130] 增粘剂可以包含聚(乙烯醇)均聚物、聚(乙烯醇)共聚物、交联的聚(乙烯醇)均聚物和交联的聚(乙烯醇)共聚物。增粘剂可以包含聚(乙烯醇)共聚物或交联的聚(乙烯醇)共聚物,其包含以下各项中的至少一种:乙烯醇与以下各项中的至少一种的接枝、直链、支链、嵌段和无规的共聚物:取代或未取代的( $\text{C}_2$ - $\text{C}_{50}$ )烃基,其中具有至少一个脂族不饱和的C-C键,和取代或未取代的( $\text{C}_2$ - $\text{C}_{50}$ )烯烃。增粘剂可以包含聚(乙烯醇)共聚物或交联的聚(乙烯醇)共聚物,其包含乙烯醇与以下各项中的至少一种的接枝、直链、支链、嵌段和无规的共聚物中的至少一种:乙烯基膦酸、亚乙烯基二膦酸、取代或未取代的2-丙烯酰基酰胺-2-甲基丙磺酸、取代或未取代的( $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ )链烯酸、丙烯酸、丁烯酸、戊烯酸、己烯酸、辛烯酸、壬烯酸、癸烯酸、丙烯酸、甲基丙烯酸、羟基丙基丙烯酸、丙烯酰胺、富马酸、甲基丙烯酸、羟基丙基丙烯酸、乙烯基膦酸、亚乙烯基二膦酸、衣康酸、巴豆酸、中毒芹酸(mesoconic acid)、宁康酸、苯乙烯磺酸、烯丙基磺酸、甲代烯丙基磺酸、乙烯基磺酸和它们的取代或未取代的( $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ )烷基酯。增粘剂可以包含聚(乙烯醇)共聚物或交联的聚(乙烯醇)共聚物,其包含乙烯醇与以下各项中的至少一种的接枝、直链、支链、嵌段和无规的共聚物中的至少一种:乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、戊酸乙烯酯、己酸乙烯酯、2-甲基丁酸乙烯酯、3-乙基戊酸乙烯酯和3-乙基己酸乙烯酯、马来酸酐、取代或未取代的( $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ )链烷酸、取代或未取代的( $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ )链烷酸酐、取代或未取代的( $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ )链烯酸、取代或未取代的( $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$ )链烯酸酐、丙烯酸酐、丁烯酸酐、戊烯酸酐、己烯酸酐、辛烯酸酐、壬烯酸酐、癸烯酸酐、丙烯酸酐、富马酸酐、甲基丙烯酸酐、羟基丙基丙烯酸酐、乙烯基膦酸酐、亚乙烯基二膦酸酐、衣康酸酐、巴豆酸酐、中毒芹酸酐、柠康酸酐、苯乙烯磺酸酐、烯丙基磺酸酐、甲代烯丙基磺酸酐、乙烯基磺

酸酐和含有取代或未取代的(C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)杂环的N-(C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>)烯基氮。增粘剂可以包含聚(乙烯醇)共聚物或交联的聚(乙烯醇)共聚物,包括接枝、直链、支链、嵌段和无规的共聚物中的至少一种,其包含聚(乙烯基醇)-聚(丙烯酰胺)共聚物、聚(乙烯基醇)-聚(2-丙烯酰基酰胺-2-甲基丙磺酸)共聚物或聚(乙烯基醇)-聚(N-乙烯基吡咯烷酮)共聚物。增粘剂可以包括交联的聚(乙烯醇)均聚物或共聚物,其包含交联剂,所述交联剂包括以下各项中的至少一种:醛、形成醛的化合物、羧酸或其酯、磺酸或其酯、膦酸或其酯、酸酐和表卤代醇。

[0131] 所述组合物可以还包含交联剂。交联剂可以是任何合适的交联剂。交联剂可以以任何合适的浓度存在,如与交联剂的浓度相比更多、更少或相等的浓度。交联剂可以包括以下各项中的至少一种:硼酸、硼砂、硼酸盐、(C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>)烷基硼酸、(C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>)烷基硼酸的(C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>)烷基酯、(C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>)烷基硼酸-改性的聚丙烯酰胺、氯化铁、四水合八硼酸二钠、偏硼酸钠、二硼酸钠、四硼酸钠、四硼酸二钠、五硼酸盐、硼钠解石、硬硼钙石、氧化镁、乳酸锆、三乙醇胺锆、乳酸锆三乙醇胺、碳酸锆、乙酰基醋酮酸锆、苹果酸锆、柠檬酸锆、二异丙基胺乳酸锆、乙醇酸锆、三乙醇胺乙醇酸锆、乳酸乙醇酸锆、乳酸钛、苹果酸钛、柠檬酸钛、乳酸钛铵、三乙醇胺钛、乙酰基醋酮酸钛、乳酸铝、和柠檬酸铝。组合物可以包含任何合适比例的交联剂,比如占组合物的约0.1重量%至约50重量%、或约0.1重量%至约20重量%、或约0.001重量%、0.01、0.1、1、2、3、4、5、10、15、20、30、40、50、60、70、80、85、90、91、92、93、94、95、96、97、98或约99重量%以上。

[0132] 在一些实施方案中,组合物或包含其的混合物可以包含任何合适量的任何合适的用在井下流体中的材料。例如,组合物或包含其的混合物可以包含水、盐水、碱水溶液、酸、油、有机溶剂、合成液油相、水溶液、醇或多元醇、纤维素、淀粉、碱度控制剂、酸度控制剂、密度控制剂、密度调节剂、乳化剂、分散剂、聚合稳定剂、交联剂、聚丙烯酰胺、聚合物或聚合物的组合、抗氧化剂、热稳定剂、泡沫控制剂、溶剂、稀释剂、增塑剂、填充剂或无机粒子、颜料、染料、沉淀剂、流变调节剂、油-润湿剂、缓凝添加剂、表面活性剂、气体、减重添加剂、加重添加剂、堵漏材料、过滤控制添加剂、纤维、触变添加剂、破胶剂、交联剂、流变调节剂、固化加速剂、固化减速剂、pH改性剂、螯合剂、防垢剂、酶、树脂、控水材料、氧化剂、标志剂、波特兰水泥、火山灰水泥、石膏水泥、高氧化铝含量水泥、矿渣水泥、硅石水泥、飞灰、偏高岭土、页岩、沸石、晶态二氧化硅化合物、非晶态二氧化硅、能水合的粘土、微球、石灰、或它们的组合。

[0133] 钻井液,也称为钻井泥浆或简称“泥浆”,是特别设计的当钻井眼时循环通过井眼以促进钻井操作的流体。钻井液可以是水基的或油基的。钻井液可以将岩屑从钻头之下和周围向上携带,将它们向上输送过环状空间,并且使它们分离。而且,钻井液可以冷却和润滑钻头,以及减少钻柱和孔侧之间的摩擦。钻井液辅助支撑钻杆和钻头,并且提供静水头,以维持井眼壁的完整性并防止井喷。可以选择具体的钻井液体系,以根据特殊地质地层的特性优化钻井操作。可以配制钻井液,以防止不希望出现的地层流体从渗透性的岩石流入,并且还形成薄的低渗透性滤饼,其暂时密封孔隙、其他开口和被钻头穿透的地层。在水基钻井液中,将固体粒子悬浮在含有其他组分的水或卤水溶液中。油或其他非水性液体可以悬浮在水或卤水中或至少部分地溶解(对于较小疏水的非水性液体来说),但是水是连续相。钻井液可以与包含可交联的两性电解质聚合物和交联剂或其交联的反应产物的组合物一起以任何合适的量存在于混合物中,如占混合物的约1重量%以下、约2重量%、3、4、5、10、

15、20、30、40、50、60、70、80、85、90、95、96、97、98、99、99.9、99.99、99.999或约99.999,9重量%以上。

[0134] 在本公开中提供的方法中的水基钻井液可以是任何合适的水基钻井液。在一些实施方案中,钻井液可以包含以下各项中的至少一种:水(淡水或卤水)、盐(例如,氯化钙、氯化钠、氯化钾、氯化镁、溴化钙、溴化钠、溴化钾、硝酸钙、甲酸钠、甲酸钾、甲酸铯)、碱水溶液(例如,氢氧化钠或氢氧化钾)、醇或多元醇、纤维素、淀粉、碱度控制剂、密度控制剂如密度调节剂(例如,硫酸钡)、表面活性剂(例如,甜菜碱、碱金属亚乙酸烷基酯、硫代内铵盐(sultaines)、醚羧酸酯)、乳化剂、分散剂、聚合稳定剂、交联剂、聚丙烯酰胺、聚合物或聚合物的组合、抗氧化剂、热稳定剂、泡沫控制剂、发泡剂、溶剂、稀释剂、增塑剂、填充剂或无机粒子(例如,二氧化硅)、颜料、染料、沉淀剂(例如,硅酸盐或铝配合物)、和流变调节剂如增稠剂或增粘剂(例如,黄原胶)。在本段所列的任何成分可以存在或不存在于混合物中。

[0135] 在本公开中提供的方法中的油基钻井液或泥浆可以是任何合适的油基钻井液。在一些实施方案中,钻井液可以包含以下各项中的至少一种:油基流体(或合成流体)、盐水、水溶液、乳化剂、其他用于悬浮控制、重量或密度控制的添加剂的试剂、油-润湿剂、滤失或过滤控制剂、和流变控制剂。例如,参见H.C.H.Darley和George R.Gray,钻井液和完井液的组成和性质(Composition and Properties of Drilling and Completion Fluids)66-67,561-562(第5版,1988)。油基或逆乳液基钻井液可以包含按体积计约10:90至约95:5、或约50:50至约95:5之间的油相比水相。基本上全油泥浆按体积计包含约100%液相油(例如,基本上没有内部水性相)。

[0136] 小段塞是用于完成普通钻井液不能进行的特殊任务的相对小量(例如,小于约500bb1或小于约200bb1)的钻井液。例如,小段塞可以是高粘度小段塞,用于例如帮助将岩屑提升出竖直的井眼。在另一个实例中,小段塞可以是淡水小段塞,用于例如溶解盐地层。另一个实例是管道排除小段塞,用于例如破坏滤饼和减轻压差卡钻力。在另一个实例中,小段塞是堵漏材料小段塞,以例如堵塞漏失地层。小段塞可以包含作为钻井液的组分的本公开中描述的任何组分。

[0137] 水泥流体可以包含水泥和水泥窑粉尘中的至少一种的水性混合物。包含可交联的两性电解质聚合物和交联剂或其交联的反应产物的组合物可以与水泥或水泥窑粉尘形成有用的组合。水泥窑粉尘可以是任何合适的水泥窑粉尘。水泥窑粉尘可以在水泥的制造期间形成,并且可以是在制造过程中从气流中移除并在粉尘收集器中收集的部分煅烧的窑进料。可以有利地以成本有效的方式利用水泥窑粉尘,因为窑粉尘经常被当作水泥工业的低价值废弃物。水泥流体的一些实施方案可以包含水泥窑粉尘但不包含水泥,包含水泥窑粉尘和水泥,或包含水泥但不包含水泥窑粉尘。水泥可以是任何合适的水泥。水泥可以是水凝水泥。可以根据在本公开中描述的方法的实施方案使用各种水泥;例如,可以通过与水反应凝固和硬化的包含钙、铝、硅、氧、铁或硫的那些。合适的水泥可以包含波特兰水泥、火山灰水泥、石膏水泥、高氧化铝含量水泥、矿渣水泥、硅石水泥、以及它们的组合。在一些实施方案中,合适用于在本公开中描述的方法的实施方案中的波特兰水泥根据美国石油学院(American Petroleum Institute),对用于井水泥的材料和测试的API规定(API Specification for Materials and Testing for Well Cements),API Specification 10,第五版,1990年7月1日,分类为A、C、H和G类水泥。水泥可以一般地以足以提供想要的压

缩强度、密度或成本的量包含在注水泥液中。在一些实施方案中,水凝水泥可以以0重量%至约100重量%、0-95重量%、20-95重量%、或约50-90重量%的范围内的量存在于注水泥液中。水泥窑粉尘可以以至少约0.01重量%、或约5重量%-80重量%、或约10重量%至约50重量%的量存在。

[0138] 任选地,当本领域技术人员认为适当时,在具有本公开的益处的情況下,可以向在本公开中描述的方法的实施方案的含有水泥或窑粉尘的组合物加入其他添加剂。本段中所列的任选成分可以存在或不存在于组合物中。例如,组合物可以包含飞灰、偏高岭土、页岩、沸石、缓凝添加剂、表面活性剂、气体、加速剂、减重添加剂、加重添加剂、堵漏材料、过滤控制添加剂、分散剂、以及它们的组合。在一些实例中,添加剂可以包含晶态二氧化硅化合物、非晶态二氧化硅、盐、纤维、可水合的粘土、微球、火山灰石灰、触变添加剂、它们的组合等。

[0139] 组合物或混合物可以还包含支撑剂、树脂包覆支撑剂、包封的树脂、或它们的组合。支撑剂是保持被诱发的水力压裂在压裂处理期间或之后至少部分地张开的材料。可以使用流体,如压裂液或其他流体,将支撑剂输送到地下地层中和输送到裂隙。通过更有效地将支撑剂以悬浮状态保持在流体内,更高粘度流体可以更有效地将支撑剂特别是较大的支撑剂输送到裂隙中的想要的位置。支撑剂的实例可以包含砂、砂砾、玻璃珠、聚合物珠、来自壳和种子(如胡桃壳)的研磨产物、和人造材料如陶瓷支撑剂、铝土矿、四氟乙烯材料(例如,可得自DuPont的TEFLON™)、水果核材料、经过加工的木材、由粘合剂和细级颗粒(如二氧化硅、氧化铝、锻制二氧化硅、炭黑、石墨、云母、二氧化钛、偏硅酸盐、硅酸钙、高岭土、滑石、氧化锆、硼、飞灰、中空玻璃微球、和固态玻璃、或它们的混合物)制备的复合材料颗粒。在一些实施方案中,支撑剂可以具有约0.001mm至约3mm、约0.15mm至约2.5mm、约0.25mm至约0.43mm、约0.43mm至约0.85mm、约0.85mm至约1.18mm、约1.18mm至约1.70mm、或约1.70至约2.36mm的平均粒度,其中粒度是粒子的最大尺寸。在一些实施方案中,支撑剂可以具有围绕多个平均值如一个、两个、三个或四个不同平均粒度聚集的粒度分布。组合物或混合物可以包含任何合适量的支撑剂,如约0.0001重量%至约99.9重量%、约0.1重量%至约80重量%、或约10重量%至约60重量%、或约0.00000001重量%以下、或约0.000001重量%、0.0001、0.001、0.01、0.1、1、2、3、4、5、10、15、20、30、40、50、60、70、80、85、90、91、92、93、94、95、96、97、98、99、99.9重量%或约99.99重量%以上。

#### [0140] 系统或设备

[0141] 在本公开中还提供了一种系统,所述系统包括纳米粒子组合物,其包含(i)包覆纳米粒子,其包含纳米粒子和交联的碳水化合物系包覆层,和(ii)离子,所述离子选自以下各项组成的组: $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Rb}^+$ 、 $\text{Cs}^+$ 、 $\text{Be}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 、和它们的混合物;和(iii)其中包含该组合物的地下地层。

[0142] 在一些实施方案中,所述系统中的组合物还可以包含井下流体或者所述系统可以包含所述组合物和井下流体的混合物。在一些实施方案中,所述系统可以包含管状物,以及泵,所述泵被配置为将所述组合物通过所述管状物泵送到地下地层中。

[0143] 各种实施方案提供了用于将在本公开中描述的组合物递送到地下位置和用于在其中使用该组合物(如用于钻井或水力压裂)的系统和设备。在一些实施方案中,所述系统可以包含流体连接到管状物(例如,任何合适类型的油田管,如管道、钻杆、开采油管等)的泵,所述管状物含有在本公开中描述的包含包覆纳米粒子和离子的组合物。

[0144] 在一些实施方案中,所述系统可以包含布置在井眼中的钻柱,并且所述钻柱包含在钻柱的井下端部处的钻头。所述系统可以包含在钻柱和井眼之间的环状空间。所述系统可以还包含配置为将所述组合物循环通过钻柱、通过钻头、并通过环状空间回到地表上方的泵。所述泵可以包含流体加工单元,其配置为加工退出环状空间的组合物,以生成清洁的钻井液,用于通过井眼再循环。

## 实施例

[0145] 实施例1.1合成和表征。

[0146] 使用冷胶凝途径合成多糖包覆的氧化铁纳米粒子。在此途径中,将1.35g(克)(0.005摩尔)的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解在50mL(毫升)的去离子水中。向此溶液加入3.0g的90,000MW葡聚糖(支链的多糖)。在加入后,通过使用冰水浴将反应冷却至 $5^\circ\text{C}$ ,随后通过使用 $\text{N}_2$ 吹扫脱氧。在用磁性搅拌棒剧烈搅拌反应容器的同时,施加此脱氧化/冷却循环达30分钟。在30分钟后,将溶解在5mL去离子水中的0.54g(0.0027摩尔)的 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 加入到容器。允许混合物在 $\text{N}_2$ 气氛下搅拌附加的10分钟。接着,将3mL的浓缩的 $\text{NH}_3$ 水溶液在15分钟的时间内滴加到溶液。在加入过程中,反应颜色从橙色变成深棕/黑色。在加入完成后,将反应加热到 $80^\circ\text{C}$ 达45分钟。在加热后,使反应冷却至室温。所得的粒子被葡聚糖鞘非共价地包覆。交联可以确保包覆层在地下操作期间保持完好。为了促进交联,将2mL的季戊四醇缩水甘油醚加入到在圆底烧瓶中的200mL的1M(摩尔的)NaOH(水溶液)和400mg的 $\text{NaBH}_4$ 中。将粗制纳米粒子溶液转移到加液漏斗,随后将安装到含有交联制剂的圆底烧瓶上。将纳米粒子溶液(55mL)在大约1小时的时间段内滴加到剧烈搅拌的交联的溶液中。使反应在室温进行24小时。在24小时反应周期结束后,向粗制混合物中加入20mL的2M 2-氨基-2-羟甲基-丙烷-1,3-二醇,以猝灭在介质中存在的任何未反应的交联剂。使此反应进行12小时。在结束后,经由切向流过滤器(100,000MWC0过滤器)将反应纯化,以提供纯化的纳米粒子溶液。在图1和图2中显示了对于合成的材料的动态光散射结果以及TEM图像。图2显示了合成的葡聚糖包覆的超顺磁纳米粒子的低温TEM图像。图3显示了描绘暴露到外部磁场的合成葡聚糖包覆的超顺磁纳米粒子的水悬浮液的响应的光学显微图。

[0147] 实施例1.2含有多糖包覆纳米粒子的制剂流体。

[0148] 可以使用海水将纳米粒子制剂注入到地下地层中。在表1中显示了在SaudiAramco油田操作中使用的海水的组成(与油藏卤水的组成一起)。

[0149] 表1

[0150]

盐	海水	LS Arab-D (g/L)
NaCl	41.042	74.59
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2.385	49.79
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	17.645	13.17
$\text{BaCl}_2$	0.00	0.01
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	6.343	0.6
$\text{NaHCO}_3$	0.165	0.51
TDS	约60,000ppm	约120,000ppm

[0151] 与在地下环境中存在的地层水相比,海水具有更低的总体总溶解盐(TDS)含量。而

且,盐度倾向于降低纳米粒子的胶体稳定性,导致絮凝和沉降。此过程由Derjaguin、Landau、Verwey和Overbeek (DLVO) 理论描述,其预言盐度的增加将有效地屏蔽任何在纳米粒子的双电层中存在的表面电荷,并且显著地减少任何纳米粒子-纳米粒子互斥力,否则纳米粒子-纳米粒子互斥力会保持粒子悬浮在溶液中。此外,与去离子水相比,高盐度流体展示更高的表面张力。表面张力的这种增加通过增加水合的自由能而使纳米粒子不稳定化。基于这一理解,出人意料地发现,与较低盐度海水相比,在I部分中描述的纳米粒子在油藏卤水 (LS Arab-D卤水) 中显著地更加稳定。在图4中例示了此违反直觉的观察,其显示多糖包覆纳米粒子在LS Arab-D卤水 (左) 和海水 (右) 中在90°C加热规定的时间后的动态光散射结果。在海水中流体力学直径的增加是粒子聚集的指示。

[0152] 用CaCl<sub>2</sub> (50mM) 和500ppm此前在实施例1.1中描述的纳米粒子制备饱和的海水样品。也使用标准海水设置对照实验。将两个实验都在90°C加热7天,并且视觉监测絮凝,也经由动态光散射 (DLS) 监测。在图5中显示了此实验的结果。图5显示了多糖包覆纳米粒子的流体力学直径 (D),其是在海水和掺杂了50mM CaCl<sub>2</sub>的海水中在90°C加热的函数。

[0153] 结果说明,钙对在海水中观察到的纳米粒子不稳定性的减轻效果。为了进一步测试该效果,将钙从油藏卤水 (LS Arab D) 中移除,并且保持其他所有组分不变。向此溶液中,加入500ppm的纳米粒子,并且将实验加热到90°C。使用含有钙离子的标准油藏卤水 (LS Arab D) 制备对照样品。结果描绘在图6中。图6显示了描绘钙离子移除对多糖包覆纳米粒子的胶体稳定性的影响的光学显微图。将500ppm的多糖包覆纳米粒子注入到标准油藏卤水 (左) 和不含有钙离子的油藏卤水 (右) 中,将两个系统都加热到90°C达7天。使用红色激光指示器例示由于在不存在钙离子的情况下的粒子聚集造成的散射强度的增加。通过移除钙,纳米粒子倾向于不稳定并且开始聚集,如由红色激光的增加的散射和通过动态光散射所测量的流体力学直径的增加所指示的。这些结果清楚地指明了钙离子和多糖包覆纳米材料之间的协同相互作用。通过用低浓度 (50mM) 的钙盐掺杂海水注入液,形成了用于地下应用的稳定的纳米材料悬浮制剂。

#### [0154] 实施例1.3通过多孔介质的纳米粒子输送

[0155] 多孔介质。对于填充有碎岩石的柱,从Korcurek Industries购买70毫达西 (mD) Indiana Limestone芯 (类似于Arab-D岩石的碳酸盐),破碎,并且随后过筛以制备已知颗粒尺寸的粉末。对于过筛过程,>250微米 (um)、150-250um、106-150um和45-106um的颗粒尺寸是可行的选项。在塔填充之前,将多孔岩石细料与计划的测试流体 (低盐度卤水 (B)、海水 (SW)、或去离子水 (DI)) 混合,并且放置在-10磅/平方英寸 (psi) 的真空室内过夜以脱气,并随后使用清洗步骤,以移除任何泥浆状残余物。对于本文所示的所有数据,使用150-250um的颗粒尺寸。

[0156] 柱、管道和电子设备。从Swagelok购买不锈钢管 (OD=1/4",55mm长) 和减径接头 (reducing fitting) (1/4"到1/16")。使用特氟龙 (Teflon) 管道 (0.040" ID,Scientific Commodities,Inc.) 将流体从注射器泵 (Harvard Apparatus,Inc.) 连接到柱,以及到压力表 (50psi湿/干差异,Ω Engineering,Inc.)。在柱的流出侧,在柱填充之前插入过程 (course) 过滤器组,以维持多孔介质,但是允许纳米粒子通过。过程过滤器由5mm Viton O-环 (McMaster-Carr)、5mm 0.75" 316不锈钢网 (McMaster-Carr)、5mm Cyclopore Track Etched Membrane (Whatman,Inc)、另一个5mm 0.75" 316不锈钢网、和最后的5mm Viton O-

环组成。

[0157] 柱填充。选择湿/干填充方法,以确保在湿的脱气的碎岩石的情况下的一致且紧密的柱填充。简言之,将真空软管连接到柱的出口,其具有设置就位于1/4"不锈钢管的底部和1/4"到1/16"减径接头之间的过滤器。随后,将选择的多孔介质缓慢加入到柱,同时用流体相更换。轻敲柱,并且随后使用活塞加压,以确保均匀和紧密的填充。重复此过程数次,直至柱充满并且来自真空的抽吸不再快速拉动流体通过柱。

[0158] 实验程序。随后将1/4"到1/16"减径接头附接到柱的顶部。将柱首先用~30mL的测试流体(去离子水或卤水)清洗,以确保饱和的柱和测量柱两端之间的压降(和渗透性)。接着,以已知流量将1250ppm连续注入的纳米粒子泵送到柱中,并且当纳米粒子达到填充的柱的顶部时,在流出开始时收集馏分(各自~1-3孔隙体积(PV))。对于每个实验过程,注射3mL(~10PV)的粒子溶液。最终,纳米粒子溶液被不含有纳米粒子的冲洗流体(去离子水或卤水)替换,并且收集馏分,直至>20PV显示透明并且不含有纳米粒子。

[0159] 表征。基于Beer-Lambert Law (Eq. 1),使用UV-VIS吸光度(Shimadzu)测定收集的体积馏分中的纳米粒子浓度。

$$[0160] \quad A = \alpha l C \quad (1)$$

[0161] 其中,A是吸光度, $\alpha$ 是吸光系数(absorbitivity) (mL/(mg\*mm)),l是路径长度(mm)且C是浓度(mg/mL)。对于超顺磁纳米粒子,在388nm测试吸光度。在测量收集的馏分的吸光度之前,制备校准曲线,以测量 $\alpha$ (参见对于超顺磁纳米粒子的图7)。

[0162] 在一些情况下,在收集的馏分中的粒子的浓度是非常高的,并且导致吸光度在对于校准曲线测量的线性范围的外面。对这些馏分,进行稀释,使得吸光度在必要的范围内,并且随后将报道的纳米粒子的浓度和质量放大以将稀释计算在内。对于各试管,测量吸光度,并且随后转换成按mg/mL计的浓度,并且随后通过乘以收集的馏分的体积转换成质量。

[0163] 最后,使用Darcy定律测量填充的通道对饱和流体的渗透性:

$$[0164] \quad \kappa := \frac{v \cdot \mu \cdot h}{\Delta P} \quad (2)$$

[0165] 其中 $\kappa$ 是渗透性, $\mu$ 是粘度,h是柱高度,v是以单位距离/时间(英尺/天)计的流量,且 $\Delta P$ 是压降。

[0166] 在每次运行后,将柱置于烘箱中以干燥过夜,并且将填充材料回收并称重,以得到填充的多孔性。随后使用多孔性计算孔隙体积。

[0167] 结果。对每种冲洗流体,在1.25mg/mL的交联葡聚糖稳定化的超顺磁纳米粒子的情况下,进行三次小型化的芯溢流(coreflood)试验。对于所有数据组的实验参数在表2中给出。报道的渗透性是基于测得的压降和流量通过等式2得到的对各种冲洗流体的渗透性。碎岩石柱的渗透性接近卖方报告的芯渗透性,显示柱良好填充并且非常类似全芯的结构。较低的渗透性值可能归因于在破碎期间被释放并填充大孔空间的过量细料。

[0168] 表2.

流体	%回收率	渗透性 (mD)	多孔性 (%)
DI	86.4	58	28
DI	85.8	48	24
DI	82.8	45	24

SW	92.0	47	25
SW	85.2	49	21
SW	88.2	42	23
B	95.3	70	23
B	95.3	49	24
B	89.4	47	25

[0170] 图8显示了对全部的三个实验过程来说流出流中的纳米粒子的百分浓度,其通过流入浓度归一化。在各情况下,在多于5孔隙体积的纳米粒子进入填充的柱后,在流出流中的纳米粒子的浓度达到流入流的纳米粒子浓度。此数据和收集的馏分的体积一起用于计算在每个馏分中回收的总质量的百分比。随后作为全部馏分的综合,计算总质量(图9和表2)。

[0171] 这些结果显示,纳米粒子穿过玻璃珠和碎岩石多孔介质这两者的孔网络,并且它们在室温下在流动的低盐度Arab-D卤水、人造海水和去离子水中是稳定的。

[0172] 其他实施方案

[0173] 要理解的是,尽管已经对本发明结合其详细描述进行了描述,但以上描述意在说明而非限制由所附权利要求的范围限定的本发明的范围。其他方面、优点和变更落在以下权利要求的范围内。

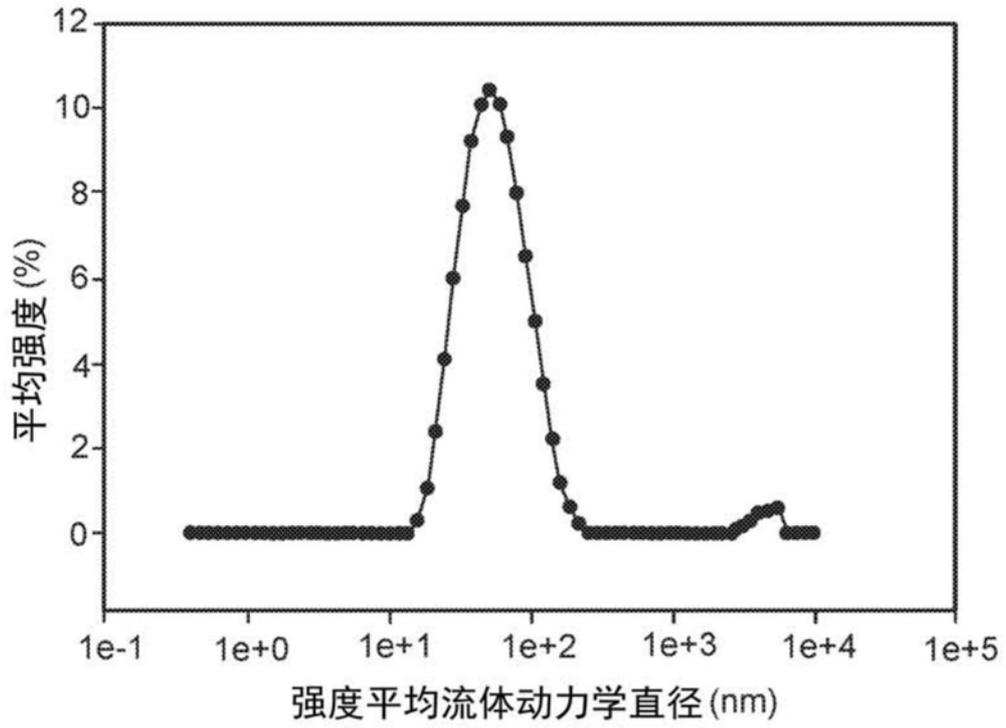


图1

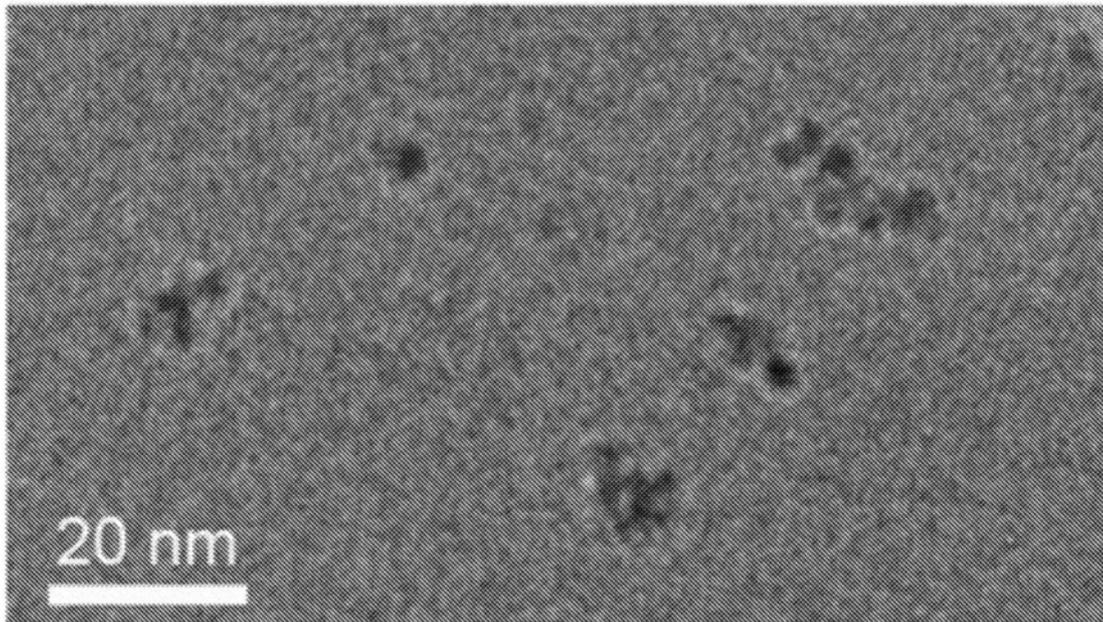


图2

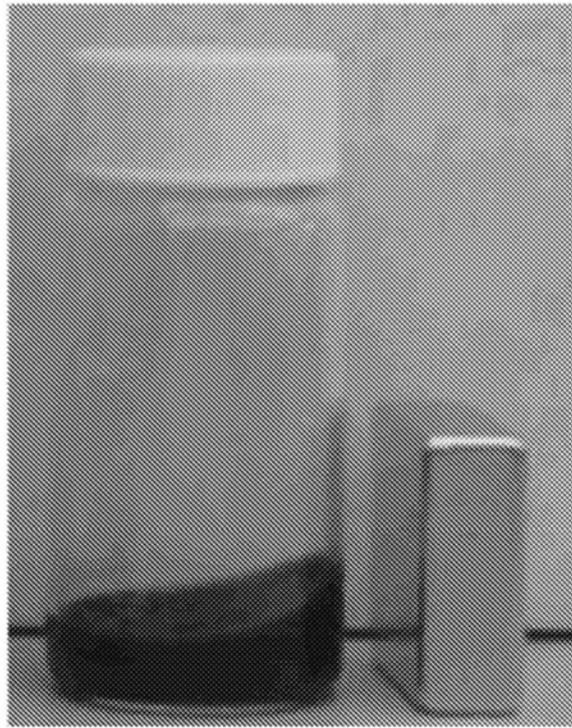
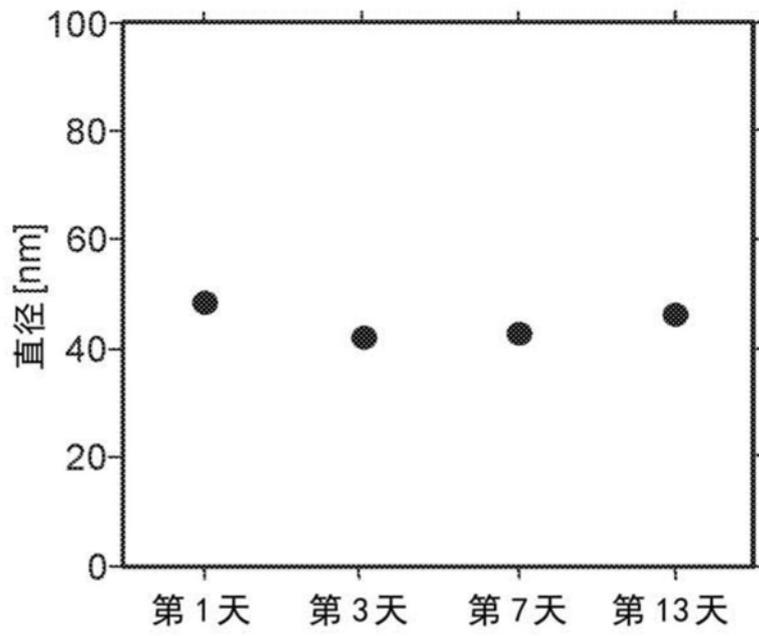


图3

在 Arb-D 卤水中的胶体稳定性



在海水中的胶体稳定性

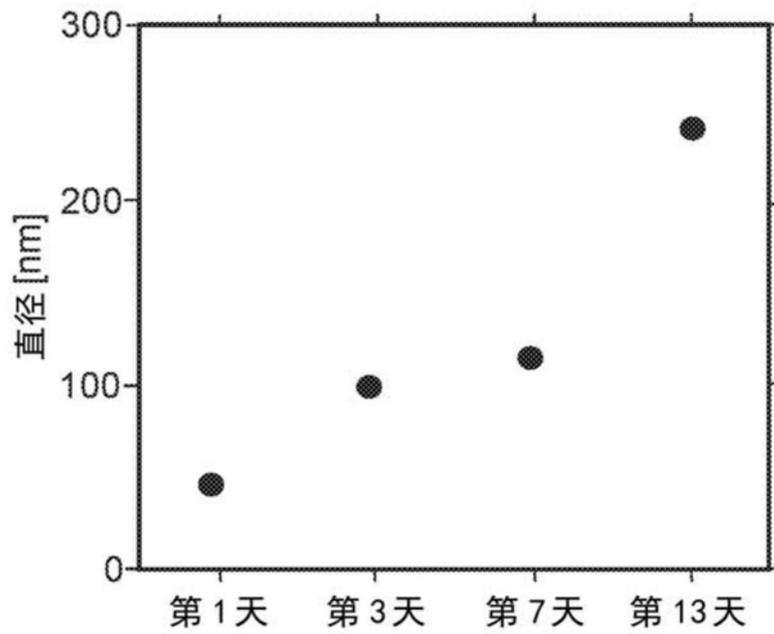


图4

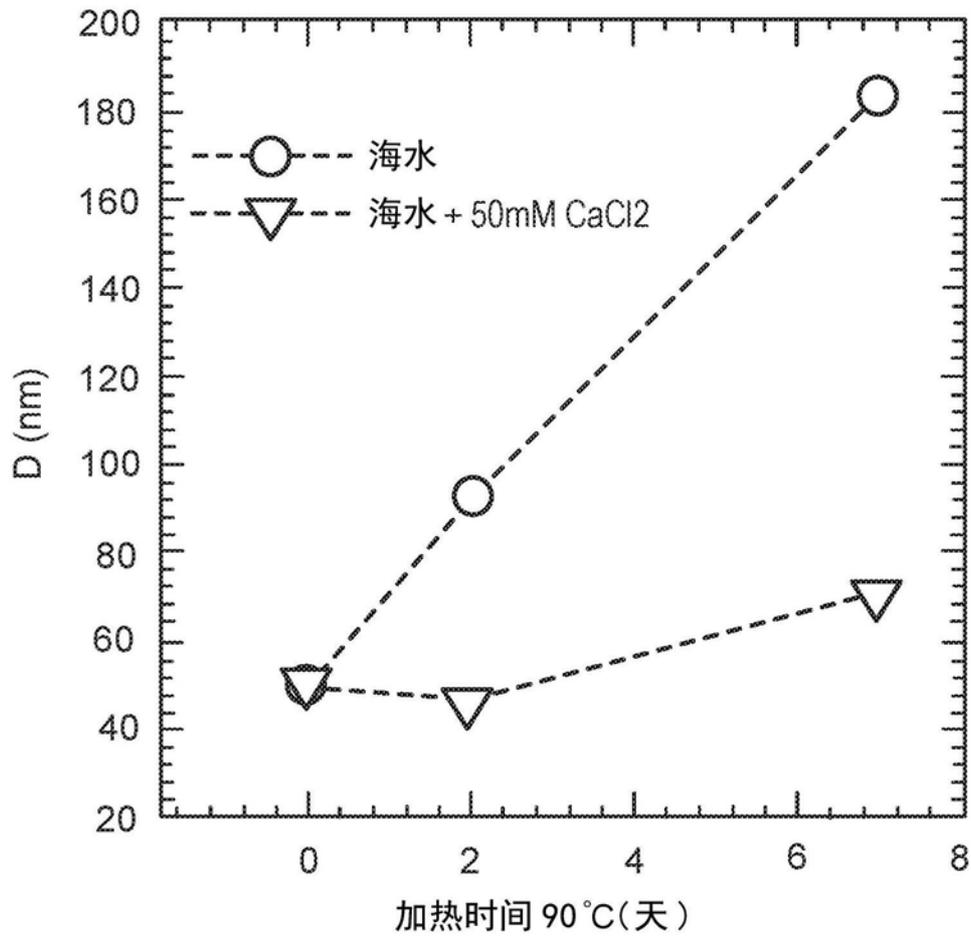


图5

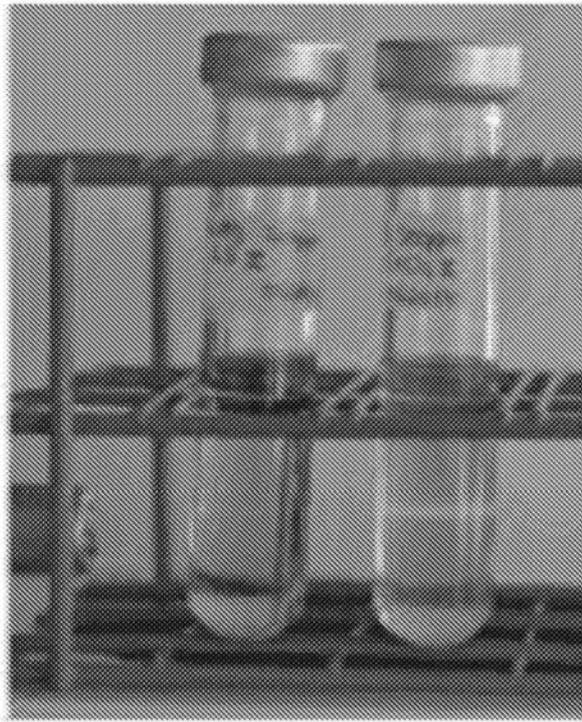


图6

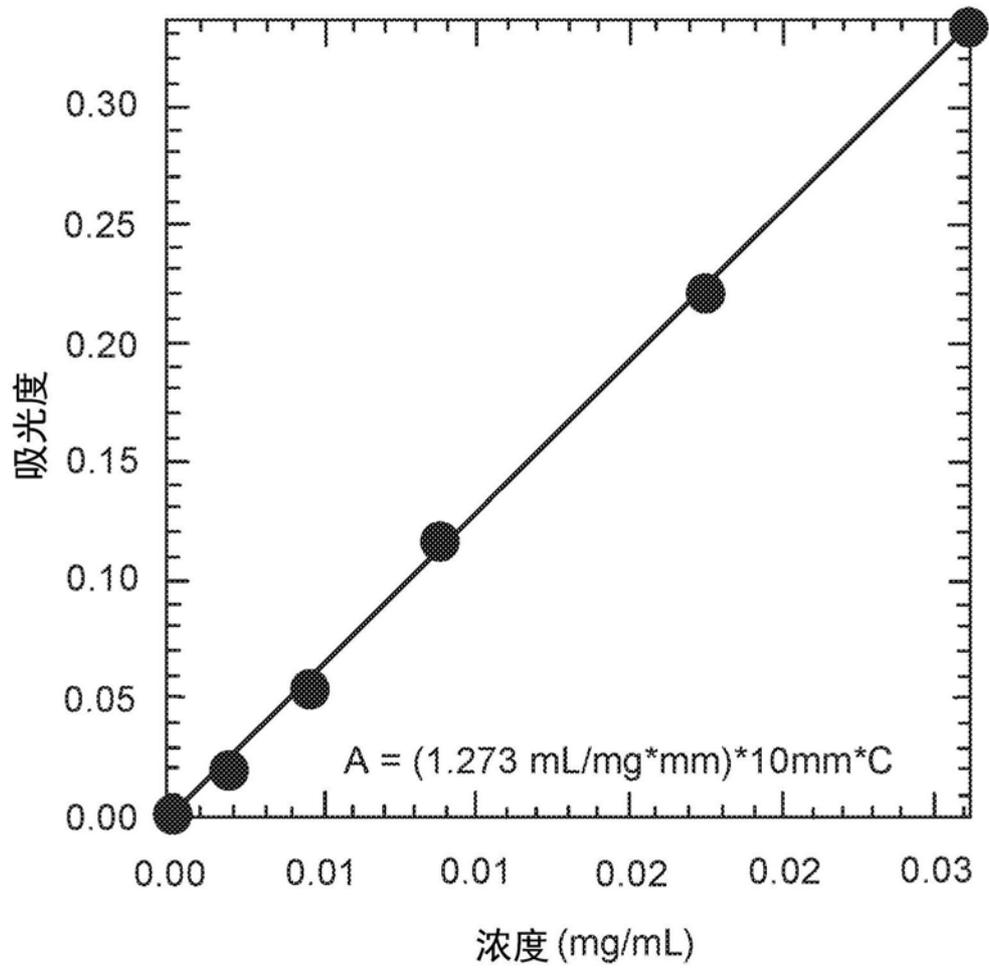


图7

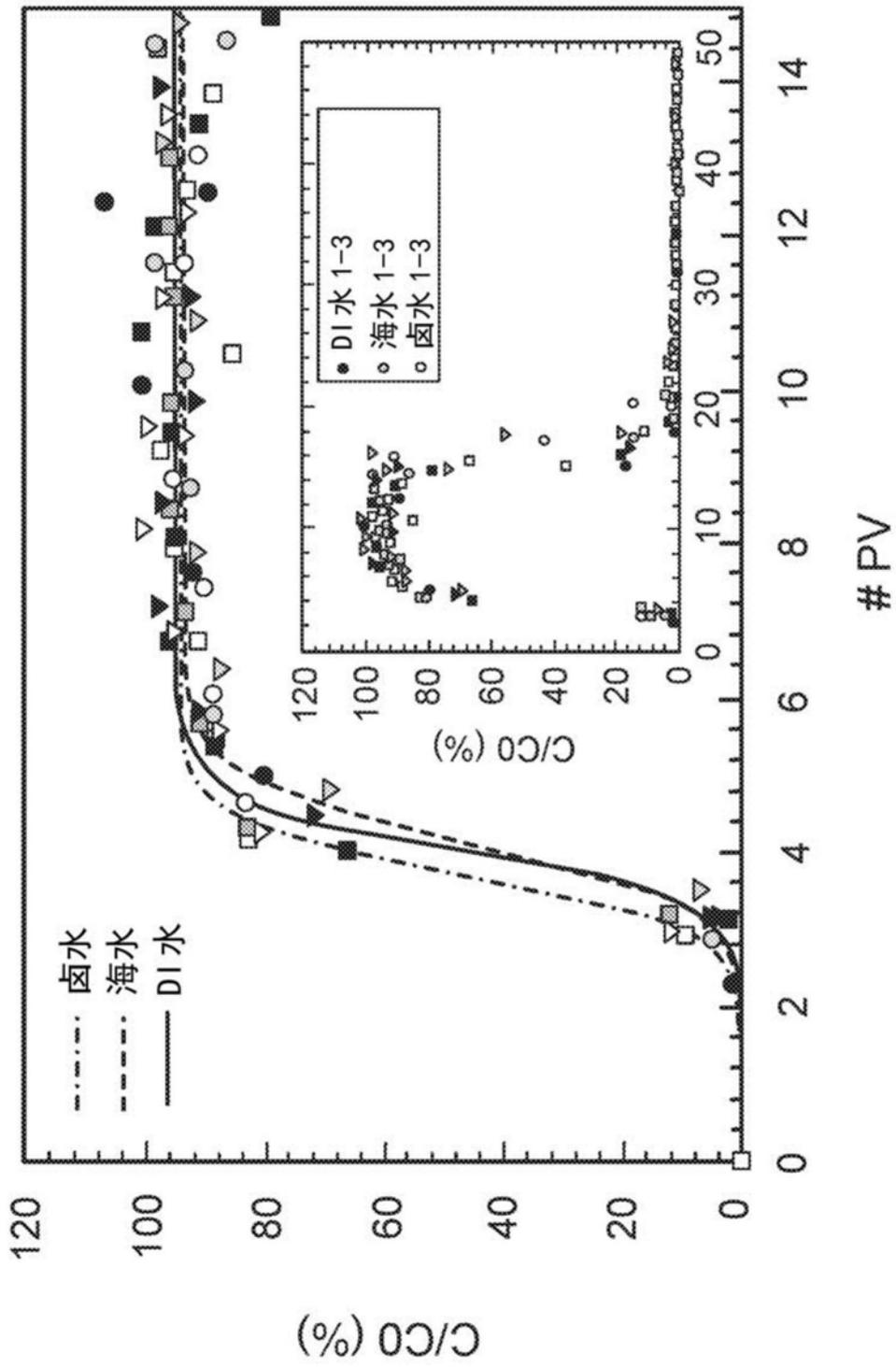


图8

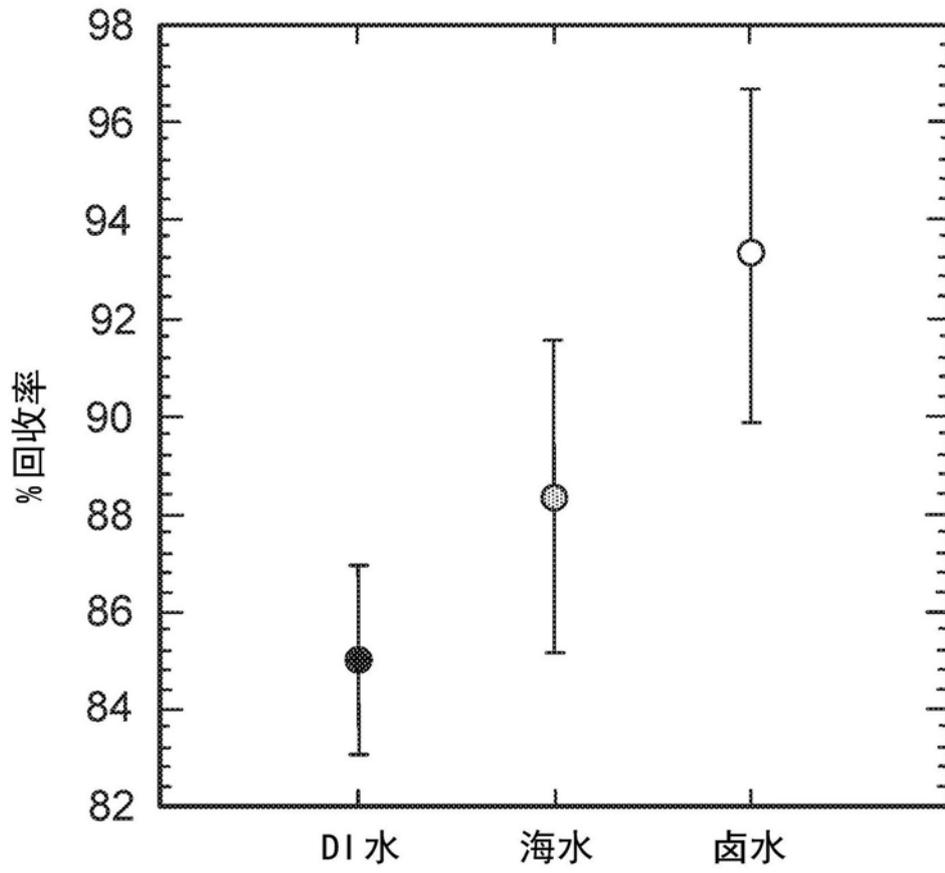


图9