

### Область техники, к которой относится изобретение

Данное изобретение относится к композициям и способам для снижения вязкости вязкоупругих жидкостей на основе поверхностно-активных веществ (ВЭП), особенно подходящих для обработки подземных образований, а также нефтяных и газовых скважин.

#### Уровень техники

Вязкоупругие жидкости на основе поверхностно-активных веществ (ПАВ) обычно получают, смешивая соответствующие количества подходящих поверхностно-активных веществ, таких как ионные, катионные, неионогенные и цвиттерсионные ПАВ. Вязкость вязкоупругих жидкостей на основе поверхностно-активных веществ обуславливается трехмерной структурой, образуемой компонентами в жидкостях. Если концентрация ПАВ в вязкоупругой жидкости существенно превышает критический уровень, в большинстве случаев в присутствии электролита, то молекулы поверхностно-активного вещества собираются в агрегаты, такие как мицеллы, способные взаимодействовать с образованием сети, обладающей упругими свойствами. В дальнейшей части данного описания термин «мицелла» используется как родовой термин, означающий организованные взаимодействующие группы.

Вязкоупругие растворы на основе поверхностно-активных веществ обычно получают, добавляя определенные реагенты к концентрированным растворам ПАВ, зачастую включающим длинноцепочечные соли четвертичного аммония, такие как бромид цетилтриметиламмония (СТАВ). Обычными реагентами, придающими вязкоупругость растворам поверхностно-активных веществ, являются соли, такие как хлорид аммония, хлорид калия, салицилат натрия и изоцианат натрия, а также неионогенные органические молекулы, такие как хлороформ. Содержание электролита в растворах ПАВ также является важной характеристикой для регулирования их вязкоупругих свойств.

Предпринимались настойчивые попытки использования таких вязкоупругих поверхностно-активных веществ в качестве жидкостей для обработки буровых скважин. В качестве ссылок могут быть приведены, например, патенты США №№ 4695389, 4725372, 5551516, 5964295 и 5979557.

Введение дополнительных компонентов в жидкость может вызвать резкое понижение ее вязкости, называемое «расщеплением». Это может происходить даже с такими компонентами, как вода или электролиты, которые уже могут присутствовать в жидкости. Например, в нефтяных месторождениях вязкость вязкоупругих жидкостей на основе поверхностно-активных веществ снижают или устраняют воздействием пластовых флюидов (к примеру, сырая нефть, конденсат и/или вода); и такое снижение или потеря вязкости приводит к очистке резервуара, трещины или иного обрабатываемого участка.

Однако в некоторых обстоятельствах требуется более тщательный контроль подобного снижения вязкости, например при необходимости снижения вязкости жидкости в определенное время или в определенных условиях, когда требуется ускорить снижение вязкости или когда природный поток жидкостей коллектора (к примеру, в коллекторах сухого газа) не расщепляется или расщепляет вязкоупругую жидкость на основе поверхностно-активных веществ не полностью. В данном описании представлены композиции и способы, применяемые для снижения вязкости вязкоупругих жидкостей на основе ПАВ.

Для традиционных жидкостей на основе полимеров, применяемых при стимулировании и т.п., обычно используют гелевые агенты для снижения вязкости, поскольку, в отличие от вязкоупругой жидкости на основе ПАВ, жидкости на основе полимера не расщепляются спонтанно при контакте с углеводородами или водными пластовыми флюидами. Если высоковязкий флюид остается в пласте, это приводит к снижению его проницаемости и, следовательно, к снижению уровня производства. Наиболее широко используемыми агентами для снижения вязкости являются окислители и ферменты. Указанные агенты могут быть растворены или суспендированы в жидкой (водная, безводная или эмульсия) фазе жидкости для обработки и подвергнуты воздействию полимера на протяжении всего процесса обработки («внутреннее» добавление) либо подвергнуты воздействию жидкости через некоторое время после обработки («внешнее» добавление). Наиболее часто используемые «внутренние» способы и композиции для традиционных систем на основе полимеров включают растворимые окислители или ферменты; наиболее часто используемые внешние способы и композиции включают инкапсулированные ферменты или инкапсулированные окислители либо пред-, или пост- промывание струей жидкости, содержащей понижающие вязкость агенты. Снижение вязкости может происходить в буровой скважине, гравийном уплотнении, фильтровальной лепешке, каменной материнской породе, в трещине либо в иной добавленной или созданной среде.

В патенте UK GB2332223, озаглавленном "Viscoelastic surfactant based gelling composition for wellbore service fluids", Hughes, Jones и Tustin описывают способы замедления и контроля повышения вязкости и желатинизации вязкоупругих желатинизирующих композиций на основе поверхностно-активных веществ. Указанные способы применяют для облегчения введения замедляющей повышение вязкости жидкости («прегель») в пористую среду, затем способствующей началу образования вязкоупругого геля *in situ*.

Rose et al. в патенте США № 4735731 описывают несколько способов обратимого снижения вязкости растворов на основе ВЭП путем их проникновения через поверхность. Указанные способы включают нагревание/охлаждение жидкости, регулирование pH или контакт жидкости с эффективным количеством смешивающегося или несмешивающегося водорода, а затем воздействие на жидкость условий, по существу, восстанавливающих ее вязкость. Обратимой обработке, описанной Rose, могут быть подвергнуты

жидкости для бурения таким образом, что жидкость, закачанная в скважину, обладает достаточной вязкостью для того, чтобы вынести обломки на поверхность, но может быть расщеплена на поверхности с целью удаления твердой фазы. Способы расщепления, описанные Rose, не применяют для снижения вязкости вязкоупругого раствора в скважине, более того, они оказывают немедленное воздействие на вязкость жидкости.

Поэтому существует потребность в способах снижения вязкости вязкоупругих жидкостей на основе поверхностно-активных веществ после подземной обработки нефтяных или газовых скважин в определенное время или в определенных условиях и/или в том случае, когда они не расщепляются природным потоком коллекторных жидкостей.

### Сущность изобретения

Описаны композиции и способы инициации, контроля или улучшения очистки вязкоупругих жидкостей на основе поверхностно-активных веществ с помощью понижающих вязкость агентов. Указанные агенты могут быть внутренними, наружными или смесью тех и других. Данные композиции и способы, в основном, касаются, но не ограничиваются ими, понижающих вязкость агентов для вязкоупругих систем на основе катионных поверхностно-активных веществ, таких как эруцилметилбис(2-гидроксиэтил)аммонийхлорид («ЕМНАС»); цвиттерионных поверхностно-активных веществ, таких как бетаиновые ПАВ; и анионных поверхностно-активных веществ, таких как производные олеиновой кислоты. Однако описываемые здесь способы и композиции также предназначены для снижения вязкости вязкоупругих жидкостей на основе анионных, катионных, неионогенных и цвиттерионных ПАВ.

Известно, что различные виды спиртов, органических кислот и солей снижают вязкость вязкоупругого геля или даже полностью расщепляют его. Было установлено, что указанные понижающие вязкость агенты оказывают следующее воздействие на исследованные композиции.

Тип понижающих вязкость агентов → Тип поверхностно-активного вещества ↓	Соли	Спирты	Кислоты
Катионное	хор.	хорошие	оч. слаб.
Анионное	хор.	хорошие	хорошие
Цвиттерионное	слаб.	хорошие	хорошие

Кроме того, было также установлено, что некоторые полиэлектролиты действуют как жидкие понижающие вязкость агенты на основе ВЭП. Не ограничивая объем данного изобретения, авторы полагают, что существуют, по меньшей мере, 2 различных механизма действия полиэлектролитов. Если полиэлектролит и поверхностно-активное вещество имеют противоположные заряды, то такие понижающие вязкость агенты действуют путем нейтрализации зарядов. Если они имеют одинаковые заряды, то такие понижающие вязкость агенты действуют путем мицеллярного разрушения (подобно разрушающему действию углеводов на жидкости на основе ВЭП). При использовании цвиттерионных поверхностно-активных веществ действуют оба механизма. Расщепляющее действие таких полиэлектролитов происходит немедленно. Поэтому в предпочтительном варианте полиэлектролиты заключены в капсулы.

Один из аспектов данного изобретения касается способов и композиций для замедленного расщепления указанных вязкоупругих желатинизирующих композиций на основе поверхностно-активных веществ без значительного или существенного ухудшения начальных свойств жидкостей, необходимых для суспендирования расклинивающего наполнителя и его транспортировки во время образования трещины. Таким образом, данное изобретение касается способа обработки подземной формации путем инжектирования в скважину водной жидкости, содержащей загущающее количество вязкоупругого поверхностно-активного вещества, который (способ) включает получение расщепляющей системы или предшественника расщепляющей системы, вызывающего снижение вязкости жидкости после его инжектирования, но не оказывающего существенного воздействия на ее вязкость на поверхности или во время инжектирования. Оптимизированные составы гарантируют, что вязкоупругий гель, быстро образующийся на поверхности, сохраняет стабильность во время перекачивания и подачи в трещины. Затем через некоторое время вязкость геля существенно снижается в результате контролируемого высвобождения расщепляющей геля системы.

Следующая упрощенная последовательность описывает предпочтительное применение композиций в соответствии с настоящим изобретением.

(А) На поверхности, во время закачивания и заполнения трещины расклинивающим наполнителем закачивают известный вязкоупругий гель на основе поверхностно-активных веществ и вводят в него добавку А.

(В) После изменения направления закачивания (режим обратного потока)

добавка А (либо в результате внутреннего процесса, либо после добавления второй добавки) высвобождает, по меньшей мере, один компонент В, снижающий концентрацию вязкоупругого геля на основе поверхностно-активных веществ. Оба процесса предназначены для замедления эффекта снижения концентрации геля до того времени, пока вязкоупругий гель на основе ПАВ не окажется в трещине и в формации.

Таким образом, в соответствии с одним из аспектов данного изобретения разработан предшествующий, высвобождающий расщепляющую систему в результате, по меньшей мере, одного из следующих процессов: плавление, медленное растворение, взаимодействие с соединением, присутствующим в жидкости или добавленным к ней во время или после стадии инъектирования, разрыв капсулирующего покрытия и деадсорбция понижающего вязкость агента, абсорбированного в твердых частицах.

Исходная добавка А, применяемая в качестве внутреннего понижающего вязкость агента, предпочтительно представляет собой растворимое в воде соединение. Свойства добавки А, в частности гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ) и характеристики заряда, таковы, что ее присутствие не оказывает существенного влияния на свойства вязкоупругого геля на основе поверхностно-активных веществ до взаимодействия, обеспечивающего достаточную концентрацию компонента В (и, в некоторых случаях, больше реакционных продуктов) для разрушения мицелл и снижения концентрации геля жидкости и ее вязкости во время обратного течения.

Предпочтительные примеры добавки А включают сложные эфиры, изотионаты, саркозинаты, сульфаты спирта, сульфаты простого эфира спирта, сульфаты простого эфира фенолоспирта, анионы карбоксилата, анионы этоксикарбоксилата, карбоксилаты сложного эфира, а также полиэлектролиты. Указанные соединения взаимодействуют, высвобождая спирт или расщепитель карбоновой кислоты, например, в результате гидролиза.

Другой аспект данного изобретения относится к инкапсулированным солям. Вязкоупругие жидкости на основе поверхностно-активных веществ приобретают вязкость путем образования мицелл в присутствии электролита. Мицеллы могут иметь самые различные формы, включая червеобразную, стержнеобразную, сферическую, ламинарную или пузырчатую форму. Оптимальная вязкость может быть получена только в том случае, когда концентрация электролита находится в заданном интервале. Например, при использовании ЕМНАС оптимальный интервал обычно составляет 0,6-0,8М (молярный). Присутствие инкапсулированной соли в трещинообразующей жидкости не влияет на реологию во время ее закачивания. После закрытия трещины зерна расклинивающего наполнителя разрывают капсулы, обеспечивая высвобождение дополнительного количества соли; следовательно, концентрация электролита выйдет за пределы оптимального интервала, и вязкость жидкости снизится. Особенно целесообразным является применение инкапсулированного аммония персульфата. Другие инкапсулированные материалы могут включать органические соли, такие как салицилат натрия, неорганические соли, такие как  $\text{NaPF}_6$  (гексафторфосфат натрия) и  $\text{KCl}$  (хлорид калия), а также жидкие углеводороды или поверхностно-активные вещества, такие как додецилсульфат натрия. Фактически, подходящей является любая соль, достаточно растворимая в жидкости для обработки и способная разрушать структуру мицеллы.

Дополнительное количество соли также может быть высвобождено путем замедленного разложения соединения, образующего хлориды. Подобный эффект может быть достигнут в результате замедленного разложения образующего салицилат соединения, такого как сложные эфиры, метилсалицилат и этилсалицилат. Разложение последних соединений приводит к высвобождению спирта, который может способствовать дальнейшему снижению вязкости.

Очередной аспект настоящего изобретения относится к применению полиэлектролитов в качестве понижающих вязкость агентов на основе ВЭП. Полиэлектролиты, применимые в данном изобретении, могут быть анионными, катионными, неионогенными или цвиттерионными. В зависимости от вида используемого полиэлектролита и поверхностно-активного вещества механизмы расщепления жидкости на основе ВЭП могут быть различными. Например, катионные полиэлектролиты действуют путем нейтрализации заряда анионным ПАВ, в то время как анионные полиэлектролиты вызывают мицеллярное разрушение катионного ПАВ. Несмотря на утверждение, что может быть использован любой подходящий электролит, следующие электролиты являются предпочтительными: сульфированные полинафталины, сульфированные полистиролы и сульфированные полимеры стиролового/малеинового ангидрида. Более конкретно, предпочтительными являются полипропиленгликоль, полинафталинсульфонат и полистиролсульфонат.

Более того, другие материалы, упомянутые в вышеописанных вариантах, например твердые или жидкие органические соединения, такие как спирты, к примеру додециловый спирт, либо поверхностно-активные вещества, такие как додецилсульфат натрия, могут быть заключены в капсулы и использованы подобным образом. В патенте США № 4741401 Walles et al. описывают инкапсулированные материалы с регулируемым высвобождением, по меньшей мере, частично высвобождаемые в результате разрушения капсулы. В патенте США № 3956173 описаны инкапсулированные соли калия, включая хлорид калия, из которых заключенные в капсулы соли калия высвобождаются, по меньшей мере, частично, в результате растворения в воде капсулирующего материала. Были описаны и другие механизмы, такие как осмотиче-

ская или химическая диффузия. Во всех случаях понижающий вязкость агент высвобождается в результате разрыва капсулирующего покрытия.

Другой аспект данного изобретения относится к медленно действующим агентам для понижения вязкости. Один из видов таких агентов включает расклинивающие наполнители с покрытием из неотвержденной или частично отвержденной смолы. При использовании подобных агентов для обработки подземных формаций с применением расклинивающих наполнителей покрытие из смолы на указанном наполнителе отверждается в определенное время или при определенной температуре и вызывает прилипание частиц расклинивающего наполнителя друг к другу. Такой результат зачастую является желательным для предотвращения обратного стекания частиц в скважину. Авторы обнаружили, что отверждающие агенты (как правило, фенолы и амины) в большей части расклинивающих наполнителей с покрытием из смолы несовместимы с вязкоупругими жидкостями на основе поверхностно-активных веществ. Смола может иметь такой состав, чтобы высвободить отверждающий агент быстро или очень медленно, что приводит к длительной или краткосрочной задержке при распаде вязкоупругой жидкости на основе ПАВ.

Один из видов растворимого, понижающего вязкость агента включает поверхностно-активные вещества, содержащие гидрофильные головные группы, имеющие противоположные заряды относительно гидрофильных головных групп анионных или катионных ПАВ, составляющих некоторые вязкоупругие жидкости на основе ПАВ, иными словами, имеют иные заряды, чем поверхностно-активные вещества, образующие вязкоупругую жидкость на основе ПАВ. Было установлено, что  $C_{18}$ - $C_{20}$  сульфаты снижают вязкость катионных вязкоупругих жидкостей на основе ПАВ очень эффективно. В качестве примера анионное ПАВ додецилсульфат натрия ( $C_{12}$  сульфат) расщепляет вязкоупругие жидкости на основе поверхностно-активных веществ на основе четвертичного амина, такие как ЕМНАС и т.п., однако, подобное применение сульфата также требует применения замедляющего агента или способа. Другие примеры включают алкил- или арилфосфаты, или фосфонаты, или карбоновые кислоты, например различные виды мыла, такие как жирные кислоты. Если такие материалы не растворяются медленно естественным способом, они должны быть заключены в капсулы или адсорбированы, чтобы обеспечить медленное высвобождение, описанное здесь в других вариантах данного изобретения. Абсорбция, например, может происходить в карбокерамических расклинивающих наполнителях или цеолитах.

Другие медленно растворяющиеся, понижающие вязкость агенты выбирают из материалов, твердых или жидких соединений при температуре поверхности, при этом они вначале либо не растворяются, либо не смешиваются с вязкоупругой жидкостью на основе поверхностно-активных веществ. Со временем, особенно при повышенных температурах, понижающие вязкость агенты медленно высвобождают молекулы в жидкость и разрушают мицеллярную структуру. Один из примеров включает несмешивающуюся жидкость, образующую эмульсию в вязкоупругой жидкости на основе ПАВ. Более конкретным примером является алкиламин, а предпочтительным примером является додециламин. Другие примеры включают твердые углеводороды, такие как алканы, алкены и ароматические вещества, включая замещенные соединения, с подходящей скоростью растворения.

Очередной аспект данного изобретения относится к снижающим вязкость агентам, высвобождаемым при температуре плавления. Может быть использован любой материал с подходящей температурой плавления, представляющий собой агент, понижающий вязкость вязкоупругой жидкости на основе поверхностно-активных веществ, когда она находится в жидком виде. Снижение вязкости является необратимым; дальнейшее охлаждение жидкости не приводит к восстановлению свойств жидкости.  $C_{12}$ - $C_{18}$  спирты имеют относительно высокие температуры плавления. Другие примеры включают углеводороды, такие как алканы, алкены и ароматические вещества, включая замещенные соединения, с подходящими температурами плавления. Твердые вещества с относительно высокими температурами плавления также могут быть использованы для капсулирования понижающих вязкость агентов, описанных здесь в других вариантах данного изобретения.

Следующий аспект настоящего изобретения относится к нанесению понижающего вязкость агента в виде мелких частиц или в виде материалов для пропитки на пористые или непористые, натуральные или синтетические небольшие частицы, например, путем абсорбции или адсорбции карбокерамическими расклинивающими наполнителями или цеолитами. Частицы, имеющие диаметр от 1/1000 до 10/1000 мкм (наночастицы), представляют особый интерес, поскольку они достаточно малы для того, чтобы проникнуть в матрицу вместе с частью жидкости для стимуляции или другого вида обработки. Считается, что активные наночастицы или высвобождаемый ими агент принадлежат к виду внутренних агентов, если они зависят от количества, в котором они присутствуют в жидкости, или к внешним агентам, если они вначале проникают в матрицу, а затем высвобождаются или высвобождают агент, который потом течет в расщепляемую жидкость. Такая система может быть добавлена в процессе стимуляции или иной обработки либо в любой момент во время обработки, например, в подушку либо в воду для предварительного или последующего промывания.

Другой конкретный аспект данного изобретения относится к введению спиртов в первую жидкую подушку или в воду для предварительного промывания, вводимую перед основной жидкостью. При различных видах обработки подушка улучшает или оптимизирует условия, повышающие эффективность основной жидкости; например, при образовании трещин подушка может представлять собой нераскли-

нивающий наполнитель, содержащий жидкость, имеющую состав, отличный от состава основной жидкости, содержащей расклинивающий наполнитель.

Как указано выше, введение спирта в вязкоупругую жидкость на основе поверхностно-активных веществ снижает ее вязкость. Более конкретно, спирт снижает вязкость при низкой скорости сдвига (как правило, менее  $1 \text{ с}^{-1}$ ), в то же время, по существу, не изменяя вязкость при средней скорости сдвига (около  $100 \text{ с}^{-1}$ ). Для того чтобы жидкость могла содержать расклинивающий наполнитель, она должна быть вязкой при низкой скорости сдвига. С другой стороны, получение и сохранение ширины трещины, по существу, зависит от вязкости при средней и высокой скорости сдвига. Большая часть операций по образованию трещин включает первую стадию с применением подушки, содержащей трещинообразующую жидкость без расклинивающего наполнителя, а затем следующую стадию с применением расклинивающего наполнителя. Следовательно, добавление спирта во время указанной стадии с применением подушки не окажет существенного влияния на первоначальную стадию. Что касается остальных операций по образованию трещин, расклинивающий наполнитель добавляют после окончания добавления спирта для того, чтобы жидкость могла переносить расклинивающий наполнитель.

Следует отметить, что спирт также повышает способность трещинообразующей жидкости к утечке. Для формации с низкой проницаемостью, особенно в том случае, когда проницаемость формации составляет менее 1 миллидарси, это не является недостатком, поскольку формация, окружающая трещину, пропитана жидкостью с улучшенными очищающими свойствами. Следовательно, после снижения давления жидкость легче вытекает из матрицы, что приводит к лучшей очистке вдоль всей длины трещины.

Согласно другому варианту данного изобретения спирт может быть включен в жидкость для предварительной подушки. Указанная жидкость обычно включает воду, растворитель и соль, такую как KCl, обычно инъецируемую в формацию на самой начальной стадии обработки трещины.

Подразумевается, что различные способы и сочетания вариантов данного изобретения могут быть скомбинированы таким образом, что, например, понижающие вязкость агенты одного и того же или различных видов могут быть использованы последовательно или одновременно. Понижающие вязкость агенты также могут быть включены в часть жидкости, например в головную или хвостовую часть жидкости. К примеру, понижающий вязкость агент быстрого действия может быть включен только в концевую часть жидкости, чтобы избежать преждевременного расщепления первоначально инъецированной жидкости. В некоторых случаях композиции в соответствии с данным изобретением могут быть также использованы для улучшения регулирования подобного расщепления, даже при наличии природных жидкостей, которые, в конце концов, приведут к расщеплению вязкоупругих жидкостей на основе поверхностно-активных веществ.

Также подразумевается, что трещинообразующие композиции в соответствии с данным изобретением кроме воды могут содержать электролиты, поверхностно-активные вещества и понижающие вязкость агенты. Такие дополнительные компоненты включают, например, кислоты, основания, буферы, хелатирующие агенты для регулирования многовалентных катионов, присадки, понижающие температуру замерзания, и т.п.

Несмотря на то, что настоящая заявка, в основном, касается обработки углеводородных скважин, способы и составы в соответствии с данным изобретением также могут быть использованы для других целей, достижение которых требует применения такого же вида жидкостей, например в водяных скважинах, при операциях по извлечению метана из угольных пластов, равно как и в способах локализации или снижения загрязнения почвы или почвенных вод.

#### **Краткое описание чертежей**

Фиг. 1 показывает действие добавления различных спиртов на реологию жидкости типичной вязкоупругой желатинизирующей композиции на основе поверхностно-активных веществ.

Фиг. 2 показывает действие концентрации метанола на нормализованную вязкость различных вязкоупругих желатинизирующих композиций на основе ПАВ при температуре 60 и 80°C.

Фиг. 3 показывает результаты добавления различных сложных метиловых диэфиров к вязкоупругому гелю.

Фиг. 4 показывает действие аниона адипата и адипиновой кислоты на вязкость жидкости при нейтральных и низких значениях pH, соответственно.

Фиг. 5 показывает действие аниона глутарата и глутаровой кислоты на вязкость жидкости при нейтральных и низких значениях pH, соответственно.

Фиг. 6 иллюстрирует применение кислоты «версатик» при нейтральных и низких значениях pH, соответственно.

Фиг. 7 показывает сопротивление потоку против времени порций расклинивающего наполнителя, обработанных вязкоупругой жидкостью на основе ПАВ, содержащей и не содержащей инкапсулированный, понижающий вязкость агент из персульфата аммония.

Фиг. 8 показывает вязкость вязкоупругой жидкости на основе ПАВ, содержащей твердый спирт с относительно высокой температурой плавления, при этом указанную жидкость вначале нагревают, а затем охлаждают.

Фиг. 9 показывает кинетику понижения вязкости вязкоупругой жидкости на основе ПАВ в присутствии отверждаемых расклинивающих наполнителей.

Фиг. 10 показывает вязкость в виде функции концентрации хлорида для растворов, содержащих 2,25 и 4,5 мас.% поверхностно-активного вещества на основе ЕМНАС, соответственно.

#### Подробное описание

Ниже приведены различные примеры снижения вязкости геля концентрированных вязкоупругих поверхностно-активных веществ.

Пример 1. Добавление спирта.

Вязкость водного раствора, включающего вязкоупругие ПАВ, содержащие длинноцепочечные соли четвертичного аммония, снижают, добавляя спирт. Фиг. 1 показывает действие добавления различных спиртов на реологию текучести типичной вязкоупругой желатинизирующей композиции на основе ПАВ, содержащей 3 мас.% эруцилметилбис(2-гидроксиэтил)аммонийхлорида (ЕМНАС), 1 мас.% изопропанола и 3 мас.% хлорида аммония.

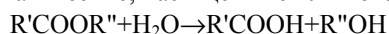
Все исследованные спирты существенно снижают вязкость при низкой скорости сдвига, при этом эффективность повышается с повышением длины цепи (от C<sub>1</sub> до C<sub>5</sub>).

При использовании спирта с меньшей длиной цепи (особенно метанола и этанола) при более высокой скорости сдвига вязкость жидкости, по существу, такая же, как и вязкость сравнительной жидкости, не содержащей спирта. Вероятно, во время образования трещин большая часть трещинообразующих жидкостей подвергается воздействию скоростей сдвига приблизительно от 20 до 150 с<sup>-1</sup>, и, следовательно, добавление спирта обеспечивает возможность снижения вязкости при низкой скорости сдвига (например, во время очистки), по существу, не снижая эффективную вязкость в трещине.

Фиг. 2 показывает действие концентрации метанола на нормализованную вязкость ( $\eta_{1s-1}$  с метанолом)/( $\eta_{1s-1}$  без метанола) различных вязкоупругих желатинизирующих композиций на основе ПАВ при температуре 60 и 80°C. При 60°C гель А (3 мас.% ПАВ, 1 мас.% изопропанола, 3 мас.% NH<sub>4</sub>Cl) расщепляется приблизительно 0,5 мас.% этанола, в то время как 2 мас.% и менее метанола требуются для расщепления геля В (3,375 мас.% ПАВ, 1,125 мас.% изопропанола, 0,75 мас.% гм-полиакриламида, т.е. гидрофобно модифицированного полиакриламида, 3 мас.% NH<sub>4</sub>Cl). При 60°C гель С (3,375 мас.% ПАВ, 0,75 мас.% гм-полиакриламида, 3 мас.% NH<sub>4</sub>Cl) выдерживает более высокую концентрацию метанола, чем гель В, однако, при 80°C гель С легко расщепляется при всего лишь приблизительно 0,5 мас.% метанола. Таким образом, критическая концентрация спирта, необходимая для расщепления геля, зависит от вида спирта, состава и температуры жидкости.

Пример 2. Добавление простого эфира.

Данный способ основан на применении простого эфира (R'COOR"), оказывающего небольшое влияние на реологию вязкоупругого геля, но способного разлагаться с образованием спирта (R"OH) при концентрации, превышающей или равной критической концентрации, необходимой для расщепления геля, где R' и R" представляют собой ароматические, насыщенные или ненасыщенные углеводородные цепи.



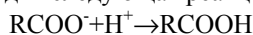
Поскольку некоторые органические кислоты также могут эффективно расщеплять гель, включающий ВЭП (см. пример 3), добавление сложного эфира может оказаться очень эффективным при условии, что гидролиз происходит в нужное время. Подобный эффект может быть достигнут в результате применения соответствующего двухосновного или трехосновного эфира.

Фиг. 3 показывает результаты добавления различных сложных метиловых диэфиров к гелю В, описанному в примере 1. В отличие от более гидрофобных сложных диэфиров (диметилглутарат, диметиладипат, диметилдиэтилмалонат и диметилазелат) более гидрофильные сложные эфиры (диметилитаконат, диметилмалонат, диметилмалат и диметилкоксалат) оказывают слабое действие на вязкость геля при небольшой скорости сдвига, будучи добавленными при концентрации, составляющей 3-4 мас.%. При полном разложении из 4 мас.% диметилкоксалата образуется 2,2 мас.% метанола, которого, как показано на фиг. 2, достаточно для расщепления геля В при 60°C или геля С при 80°C.

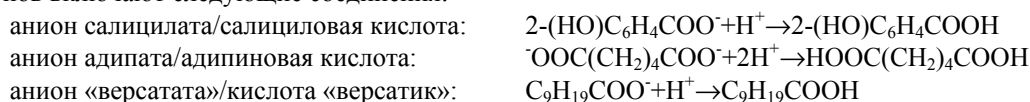
Подобным образом более гидрофильные сложные этиловые диэфиры, например диэтилкоксалат, либо сложные метиловые моноэфиры, например метилацетат или метилформиат, могут быть использованы для осуществления подобного замедленного расщепления геля.

Пример 3. Добавление соли органической кислоты.

Некоторые органические кислоты являются эффективными агентами, понижающими вязкость гелей. Затем в кислотных условиях происходит следующая реакция:



Соль должна быть выбрана таким образом, чтобы RCOO<sup>-</sup> оказывал небольшое или не оказывал никакого действия в качестве эффективного противоиона в вязкоупругом геле. Примеры подходящих анионов включают следующие соединения:



анион глутарата/глутаровая кислота:  $\text{OOC}(\text{CH}_2)_3\text{COO}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{HOOC}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$

В данном примере pH исходной жидкости выше  $\text{pK}_a$  карбоновой кислоты таким образом, что концентрация  $\text{RCOO}^-$  выше концентрации  $\text{RCOOH}$ . В нужное время pH понижают таким образом, чтобы концентрация  $\text{RCOOH}$  повысилась и превысила концентрацию  $\text{RCOO}^-$ . Более низкая величина pH может быть получена путем гидролиза сложного эфира, описанного в примере 1. Опять же, вид сложного эфира и его концентрацию подбирают таким образом, что он оказывает небольшое или не оказывает никакого действия на реологические свойства вязкоупругого геля на основе поверхностно-активных веществ.

Фиг. 4 показывает результат добавления адипиновой кислоты при различных значениях pH на вязкость (измеряемую при скорости сдвига, составляющей  $1 \text{ c}^{-1}$  при  $25^\circ\text{C}$ ) желатинизирующей композиции, содержащей 3,375 мас.% эруцилметилбис(2-гидроксиэтил)аммонийхлорида (ЕМНАС), 1,125 мас.% изопропанола, 0,75 мас.% гм-полиакриламида и 4 мас.% хлорида калия. Анион адипата является эффективным противоионом, повышающим вязкость жидкости при нейтральных значениях pH, однако, эквивалентное содержание адипиновой кислоты снижает вязкость при низких значениях pH.

Подобным образом фиг. 5 показывает действие различных концентраций глутаровой кислоты при различных значениях pH на вязкость (измеряемую при скорости сдвига, составляющей  $1 \text{ c}^{-1}$  при  $25^\circ\text{C}$ ) такой же желатинизирующей композиции. Анион глутарата лишь слегка понижает вязкость жидкости при нейтральных значениях pH, однако, эквивалентное содержание глутаровой кислоты снижает вязкость при низких значениях pH.

И, наконец, фиг. 6 показывает, что кислота «версатик» является эффективным понижающим вязкость агентом при низких значениях pH, однако, при нейтральных значениях pH, когда содержание «версатата» и кислоты «версатик» почти одинаковое, гель сохраняет высокую вязкость. Согласно фиг. 6 были проведены исследования желатинизирующей композиции, содержащей 4,5 мас.% эруцилметилбис(2-гидроксиэтил)аммонийхлорида (ЕМНАС), 1,5 мас.% изопропанола, 0,5 мас.% гм-полиакриламида и 3 мас.% хлорида аммония.

При использовании цвиттерионных поверхностно-активных веществ, таких как бетаиновые ПАВ, предпочтительной расщепляющей системой является лимонная кислота  $\text{HOC}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2\text{COOH}$ .

Пример 4. Добавление органических солей сульфата.

Длинноцепочечные спирты могут быть получены путем кислотного гидролиза органических солей сульфата, таких как

(i)  $\text{R-OSO}_3\text{X}$ , где R представляет собой насыщенную линейную углеводородную цепь, а X представляет собой щелочной металл (например, лаурилсульфат натрия,  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$ ), или

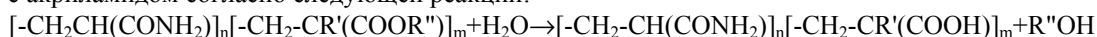
(ii)  $\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{SO}_4\text{X}$  (сульфат простого эфира спирта), где R представляет собой насыщенную линейную углеводородную цепь, как правило, содержащую 10-15 атомов углерода, n равно 2-10, а X обычно представляет собой натрий, магний или аммоний.

Кислотный гидролиз  $\text{R-OSO}_3\text{X}$  или  $\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{SO}_4\text{X}$  при повышенных температурах (обычно  $>50^\circ\text{C}$ ) высвобождает серную кислоту, катализирующую гидролиз, например, в кислотных условиях  $\text{R-OSO}_3\text{X} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ROH} + \text{H}_2\text{SO}_4$ . Сульфаты алкила (например, лаурилсульфатнатрия,  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$ ) или сульфаты простого эфира спирта (например,  $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{2-3}\text{SO}_4\text{NH}_4$ ) в определенной концентрации являются эффективными дополнительными поверхностно-активными веществами в вязкоупругих желатинизирующих композициях на основе ПАВ, при этом вязкоупругий компонент на основе ПАВ является катионным, например эруцилметилбис(2-гидроксиэтил)аммонийхлорид (ЕМНАС).

Таким образом, во время трещинообразования могут быть использованы небольшие концентрации дополнительных поверхностно-активных веществ, таких как органические сульфаты, для повышения концентрации геля и его вязкости во время закачивания и образования трещины с применением расклинивающего наполнителя, однако, затем достаточная концентрация длинноцепочечного спирта может быть понижена с целью расщепления геля во время фазы обратного тока.

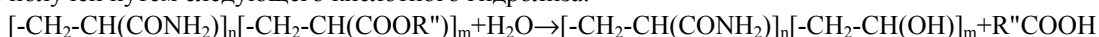
Пример 5. Добавление полимеров.

При использовании вязкоупругих желатинизирующих композиций на основе поверхностно-активных веществ, включающих вязкоупругие ПАВ в сочетании с гидрофобно модифицированными, растворимыми в воде полимерами, замедленное высвобождение снижающего вязкость соединения может быть достигнуто путем гидролиза гидрофобных групп полимера. Например, спиртовой снижающий вязкость агент может быть получен путем кислотного гидролиза групп алкилакрилата или метакрилата в сополимере с акриламидом согласно следующей реакции:



где R' представляет собой водород или метил, а R'' представляет собой линейную или разветвленную насыщенную углеводородную цепь.

В соответствии с альтернативным способом снижающий вязкость карбоновой кислоты агент может быть получен путем следующего кислотного гидролиза:



групп винилалканата в сополимере с акриламидом, где R'' представляет собой линейную или разветвленную насыщенную углеводородную цепь.

Например, как показано на фиг. 6, в результате кислотного гидролиза сополимера винилнеодеканоата/акриламида получают кислоту «версатик», которая представляет собой эффективный снижающий вязкость агент при низких значениях pH. Исследованиям, представленным на фиг. 6, была подвергнута желатинизирующая композиция, содержащая 4,5 мас.% эруцилметилбис(2-гидроксиэтил)аммонийхлорида (ЕМНАС), 1,5 мас.% изопропанола, 0,5 мас.% гм-полиакриламида и 3 мас.% хлорида аммония; вязкость измеряют при температуре 25°C и скорости сдвига 1 с<sup>-1</sup>.

Пример 6. Инкапсулирование.

Основную вязкоупругую жидкость на основе поверхностно-активного вещества получают путем добавления к воде 3 об.% ЕМНАС и 3 мас.% хлорида аммония. Затем полученную жидкость используют для проведения двух тестов на проводимость с использованием расклинивающего наполнителя при 43°C. В указанных тестах смесь вязкой жидкости и расклинивающего наполнителя загружают в электролизер, который затем закрывают под давлением. Потом через электролизер прокачивают солевой раствор и спустя некоторое время измеряют давление, необходимое для поддержания определенной скорости потока. Снижение сопротивления потоку означает, что вязкая жидкость начинает расщепляться. Вытеснение вязкой жидкости называется очисткой. Инкапсулированный персульфат аммония в концентрации 10 фунтов/1000 галлонов добавляют к жидкости в качестве понижающего вязкость агента в одном тесте на проводимость и 15 фунтов/1000 галлонов в другом тесте. В контрольном тесте на проводимость добавки не применяют. Расклинивающий наполнитель представляет собой песок Ottawa с размером частиц 20/40 меш. Сравнительные результаты, представленные на фиг. 7, на которой сопротивление потоку или давление обратного потока (указано в вольтах на преобразователе давления) отложено против времени, а APS означает персульфат аммония.

После закрывания во время теста на проводимость капсулы, содержащие персульфат аммония, разрушаются и высвобождают указанное соединение, которое расщепляет вязкоэластичное соединение на основе поверхностно-активного вещества. Очевидно, что начальное очищающее давление, по существу, меньше при наличии снижающего вязкость агента, при этом период времени, необходимый для осуществления очистки, существенно уменьшается.

Пример 7. Добавление гексафторфосфата натрия.

Основную вязкоупругую жидкость на основе поверхностно-активного вещества получают путем добавления к воде 2 об.% ЕМНАС и 3 мас.% хлорида аммония. К порциям полученной жидкости добавляют различные количества гексафторфосфата натрия NaPF<sub>6</sub>. Затем определяют вязкость жидкости при комнатной температуре (около 21°C) или при 60°C. Результаты представлены ниже в табл. 1.

Таблица 1

% мас. NaPF <sub>6</sub>	сР при 21°C	сР при 60°C
0,00	165	96
0,03	45	
0,04	33	
0,05	12	33
0,06	6	15
0,07	6	12
0,08	6	9
0,10	6	3

Из вышеприведенной таблицы следует, что гексафторфосфат натрия эффективно расщепляет гель и что объем расщепления может регулироваться путем варьирования количества соли. Инкапсулированная соль высвобождается при закрывании трещины (капсулы разрушаются), и/или осмосе, и/или растворении.

Пример 8. Спирт, высвобождаемый при температуре плавления.

Основную вязкоупругую жидкость на основе поверхностно-активного вещества получают путем добавления к воде 2 об.% ЕМНАС и 3 мас.% хлорида аммония. К полученной жидкости добавляют 5 фунтов/1000 галлонов C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub> расщепителя спирта с температурой плавления около 45±3°C. Контрольную жидкость без спирта и исследуемую жидкость помещают в капиллярный вискозиметр с возвратно-поступательным движением и контролируют ее вязкость по мере повышения температуры жидкости. Результаты представлены на фиг. 8. Цифры на оси Y означают температуру в градусах по Фаренгейту; температурная кривая, показывающая, что максимальная температура была достигнута приблизительно через 2 ч, представлена жирной линией. Вязкость контрольной жидкости обозначена черными треугольниками; кривая вязкости исследуемой жидкости представлена пунктирной линией (шкала для измерения вязкости не обозначена).

После того как температура жидкости пересечет температуру плавления спирта, вязкость жидкости резко падает. Далее в ходе исследований температуру понижают ниже точки плавления спирта. Вязкость жидкости не восстанавливается, что означает, что способность системы образовывать мицеллы постоянно снижается.



## Пример 9. Расклинивающие наполнители с покрытием из смолы.

Были проведены испытания на осаждение при комнатной температуре с использованием 200-мл градуированных цилиндров. Основная вязкоупругая жидкость на основе поверхностно-активных веществ для всех указанных тестов содержит 3 об.% ЕМНАС и 4 мас.% хлорида аммония, при этом начальная вязкость составляет 168 сР при скорости сдвига  $170 \text{ с}^{-1}$ , измеряемой на вискозиметре Fann 35. Размер частиц расклинивающего наполнителя, используемого во всех указанных тестах, составляет 20/40 меш, обеспечивая сравнимую площадь поверхности. Содержание смолы в отверждаемых расклинивающих наполнителях, используемых в данном исследовании, составляет от 1,8 до 4,0 мас.% в зависимости от спецификации производителя, но является постоянным для каждого вида расклинивающего наполнителя. Применяют следующую методику смешивания: 200 мл жидкости, соединенной со 100 г расклинивающего наполнителя (эквивалентно нагрузке расклинивающего наполнителя, составляющей 4,2 фунта на галлон), энергично встряхивают в химическом стакане, получая гомогенную суспензию, которую переносят в градуированный 200-мл цилиндр. Затем отмечают время видимого разделения и полного осаждения расклинивающего наполнителя. Вязкость верхнего слоя жидкости измеряют вискозиметром Fann 35 и сравнивают с первоначальной вязкостью жидкости. В табл. 2 вначале указано время осаждения отверждаемых расклинивающих наполнителей с покрытием из смолы, а затем, для сравнения, типичное время осаждения расклинивающих наполнителей без покрытия. "Вязкость [сР] @  $170 \text{ с}^{-1}$ " означает вязкость в сантипуазах при скорости сдвига  $170 \text{ с}^{-1}$ . Расклинивающие наполнители, обозначенные как (Borden), получены от Borden Chemical, Inc, Oilfield Products, Houston, TX; расклинивающие наполнители, обозначенные как (Santrol), получены от Santrol, Fresno, TX; расклинивающие наполнители, обозначенные как (CARBO), получены от CARBO Ceramics Inc, Irving, TX.

Таблица 2

<b>Покрытый смолой расклинивающий наполнитель</b>	<b>Видимое разделение</b>	<b>Полное осаждение</b>	<b>Вязкость [сР] @ <math>170 \text{ сек}^{-1}</math></b>
SBU (Borden)	3 час. 14 мин.	4 час. 28 мин.	33
SBU 6000 (Borden)	7 час. 16 мин.	21 час. 53 мин.	33
CR4000 D (Borden)	3 час. 40 мин.	4 час. 37 мин.	39
Оптим. расклинивающий наполнитель	3 час. 54 мин.	5 час. 23 мин.	33
SHS (Santrol)	20 мин.	40 мин.	30
SDC (Santrol)	2 час. 2 мин.	2 час. 55 мин.	36
Super-LC (Santrol)	1 час 8 мин.	1 час. 47 мин.	33
Super TF (Santrol)	4 час. 4 мин.	7 час. 18 мин.	87
CR4000 D	3 час. 40 мин.	4 час. 37 мин.	39
AcFrac (Borden)	5 час. 42 мин.	7 час. 23 мин.	36
<b>Расклинивающий наполнитель без покрытия</b>	<b>Видимое разделение</b>	<b>Полное осаждение</b>	<b>Вязкость [сР] @ <math>170 \text{ сек}^{-1}</math></b>
CarboPROP (CARBO)	<23 час. 23 мин.	30 час. 8 мин.	159
CarboHSP (CARBO)	1 час 51 мин.	4 час. 22 мин.	153
CarboECONOPROP (CARBO)	6 час. 6 мин.	28 час. 50 мин.	156
CarboLITE (CARBO)	21 час. 39 мин.	27 час. 57 мин.	153

Фиг. 9 показывает кинетику снижения вязкости жидкости на основе ВЭП в присутствии отверждаемых расклинивающих наполнителей (нагрузка расклинивающего наполнителя составляет 4,2 фунта на галлон). Для более ясного понимания фиг. 9 была разделена. Фиг. 9 основана на результатах вышеописанных тестов и подкреплена результатами, представленными в табл. 2.

## Пример 10. Медленно растворяющиеся соединения.

Основную вязкоупругую жидкость на основе поверхностно-активного вещества получают путем добавления к воде 3 об.% ЕМНАС и 3 мас.% хлорида аммония. К полученной жидкости добавляют 1 об.% жидкого додециламина, несмешивающегося и образующего эмульсию с основной жидкостью. Полученную жидкость затем хранят при температуре  $60^\circ\text{C}$ . Наблюдения показывают, что вязкоупругая жидкость на основе ПАВ расщепляется через 4 ч.

Пример 11. Медленное разложение соединений.

Фиг. 10 показывает, как высвобождение хлорида влияет на вязкость вязкоупругого поверхностно-активного вещества. Нижняя кривая (обозначенная ромбиками), соответствующая концентрации 2,25 мас.% ЕМНАС, и верхняя кривая (сплошные квадратики), соответствующая концентрации 4,5 мас.% ЕМНАС, показывают развитие вязкости по мере повышения содержания хлорида. Из графиков следует, что вязкость раствора достигает максимума при концентрации соли от 0,6 до 0,8 мас.% и резко снижается при концентрации хлорида ниже 1,5 мас.%. Для желаемого изменения концентрации соли к раствору на основе ВЭП необходимо добавить галоидалкил, предпочтительно хлоралкил.

Пример 12. Полипропиленгликоль (PPG).

Были проведены эксперименты для сравнения вязкости жидкости ВЭП, содержащей 6% поверхностно-активного вещества на основе бетаина, с вязкостью идентичной жидкости, дополнительно содержащей 0,3 об.% пропиленгликоля. Вязкость обеих жидкостей измеряют при температуре от 80 до 300°F при скорости сдвига 100 с<sup>-1</sup>. Вязкость жидкости, содержащей PPG, существенно снижается по сравнению только с жидкостью на основе ВЭП.

Пример 13. Жидкость на основе полинафталинсульфоната/олеиновой кислоты.

Основную жидкость получают, добавляя к воде 10 гал./1000 гал. жидкости ВЭП на основе олеиновой кислоты. Вязкость основной жидкости определяют при скорости сдвига от 0,1 до 100 с<sup>-1</sup> и температуре 80 и 110°F.

В соответствии с вышеприведенным описанием получают три дополнительных образца основной жидкости и к каждому образцу добавляют полинафталинсульфонат натрия в одной из следующих концентраций: 2 фунт/1000 гал., 4 фунт/1000 гал. и 6 фунт/1000 гал. Снимают полную реограмму каждой жидкости в спокойном состоянии при скорости сдвига от 0,1 до 100 с<sup>-1</sup> и температуре 80 и 110°F. В результате добавления понижающего вязкость полинафталинсульфоната происходит существенное снижение вязкости жидкости. Повышение концентрации понижающего вязкость агента усиливает потерю вязкости в основной жидкости ВЭП. Снижение вязкости жидкости является постоянным.

Пример 14. Полинафталинсульфонат/ЕМНАС.

Основную жидкость получают, добавляя к воде 10 гал./1000 гал. поверхностно-активного вещества на основе ЕМНАС и 4 мас.% KCl. Снимают полную реограмму в спокойном состоянии при скорости сдвига от 0,1 до 100 с<sup>-1</sup> и температуре 80 и 110°F.

В соответствии с вышеприведенным описанием получают два дополнительных образца основной жидкости. К одному образцу добавляют 2 фунт/1000 гал. полинафталинсульфоната натрия, а к другому - 4 фунт/1000 гал. полинафталинсульфоната натрия. Снимают реограмму каждой жидкости в спокойном состоянии при скорости сдвига от 0,1 до 100 с<sup>-1</sup> и температуре 80 и 110°F. Эксперименты показывают, что добавление полинафталинсульфоната вызывает существенное снижение вязкости жидкости на основе ЕМНАС.

Вышеприведенное описание конкретных вариантов осуществления настоящего изобретения не включает полный перечень всех возможных вариантов данного изобретения. Специалистам в данной области техники понятно, что описанные здесь конкретные варианты могут быть подвергнуты модификациям, не нарушающим объем настоящего изобретения.

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ обработки подземной формации, включающий следующие стадии:

(а) инжектирование в скважину водной жидкости, содержащей загущающее количество вязкоупругого поверхностно-активного вещества;

(б) добавление расщепляющей системы, которая вызывает понижение вязкости жидкости после инжектирования, но не оказывает существенного влияния на ее вязкость на поверхности или во время инжектирования, при этом указанная расщепляющая система включает полимер, являющийся полиэлектролитом, выбранный из анионных полимеров, катионных полимеров, цвиттерионных полимеров и полипропиленгликоля.

2. Способ по п.1, в котором указанное вязкоупругое поверхностно-активное вещество представляет собой анионное ПАВ.

3. Способ по п.1, в котором указанное вязкоупругое поверхностно-активное вещество представляет собой катионное ПАВ.

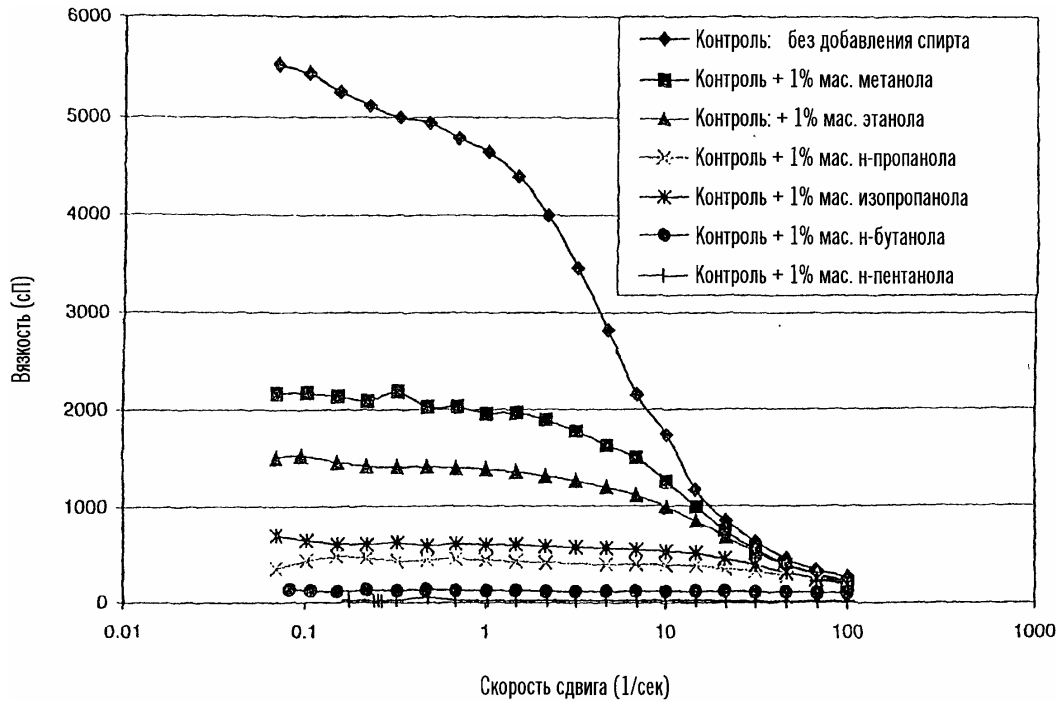
4. Способ по п.1, в котором указанное вязкоупругое поверхностно-активное вещество представляет собой цвиттерионное ПАВ.

5. Способ по п.3, в котором указанное вязкоупругое поверхностно-активное вещество представляет собой ЕМНАС.

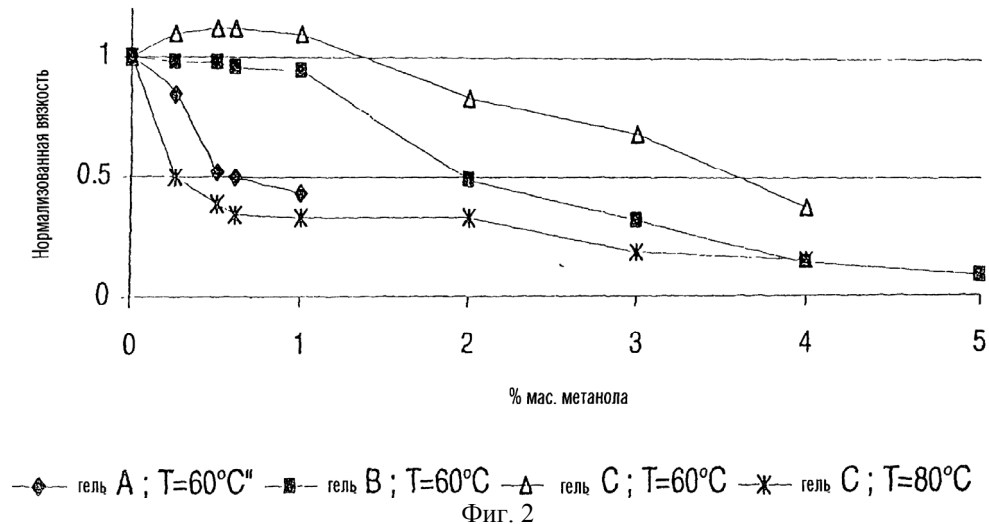
6. Способ по п.2, в котором указанное вязкоупругое поверхностно-активное вещество включает олеиновую кислоту.

7. Способ по п.4, в котором указанное вязкоупругое поверхностно-активное вещество представляет собой бетаин.

8. Способ по п.1, в котором указанный полимер инкапсулирован.  
 9. Способ по п.1, в котором указанный полимер представляет собой полипропиленгликоль.  
 10. Способ по п.1, в котором указанный полиэлектролит включает анионный полимер.  
 11. Способ по п.1, в котором указанный полиэлектролит включает катионный полимер.  
 12. Способ по п.10, в котором указанный анионный полимер представляет собой полинафталин-сульфонат натрия.  
 13. Способ по п.10, в котором указанный анионный полимер представляет собой полистиролсульфонат.  
 14. Способ по п.10, в котором указанный анионный полимер представляет собой сульфонат стирола/малеинового ангидрида.

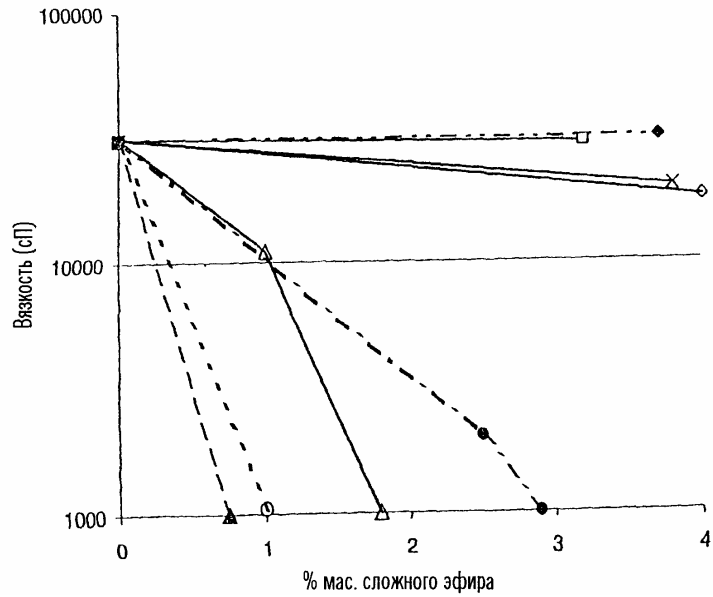


Фиг. 1

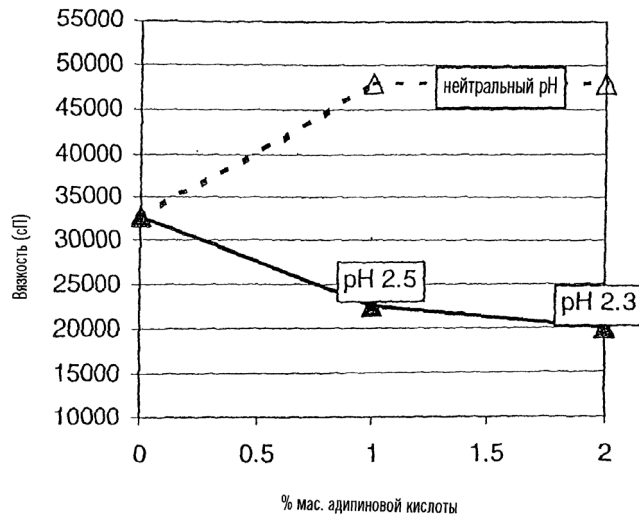


Фиг. 2

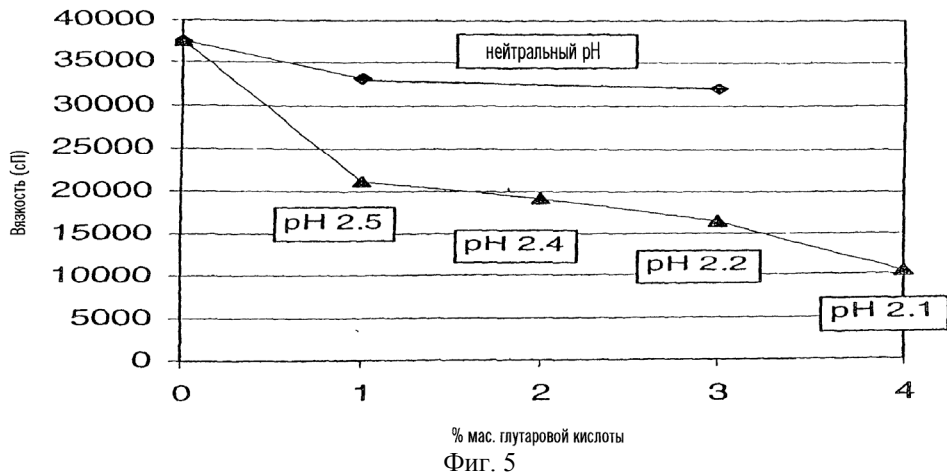
- ◇- Диметилитаконат
- ×- Диметилмалат
- Диметилглутарат
- Диметилдиэтилмалонат
- Диметилмалонат
- Диметилоксалат
- △— Диметиладипат
- ▲- Диметилазелат



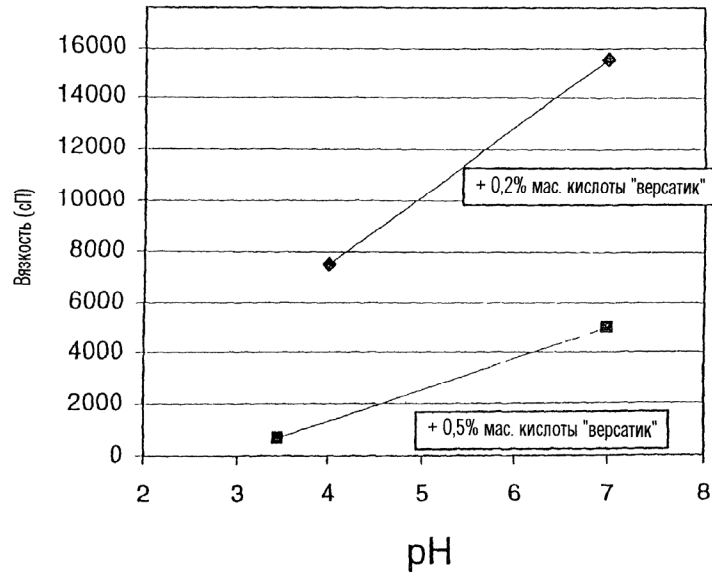
Фиг. 3



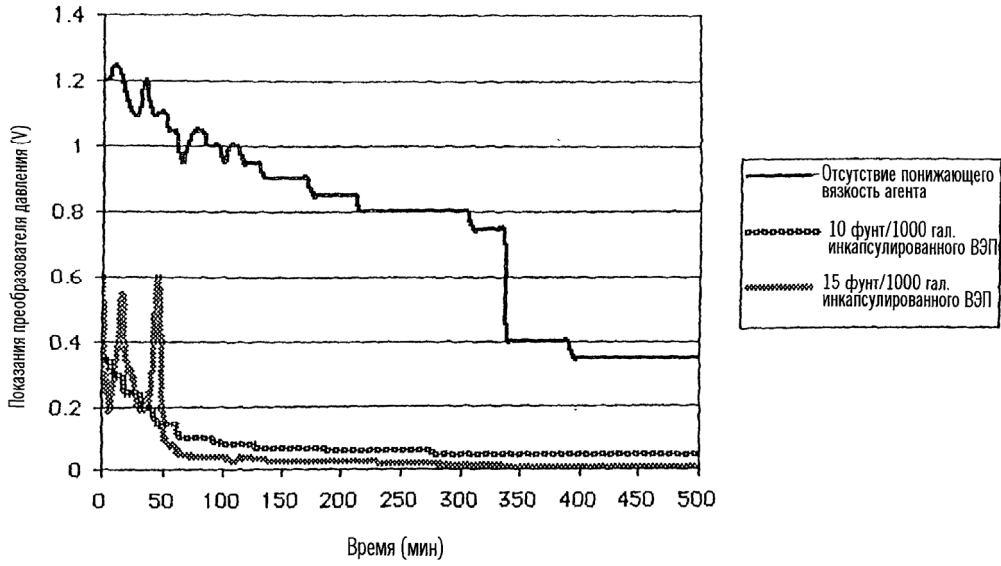
Фиг. 4



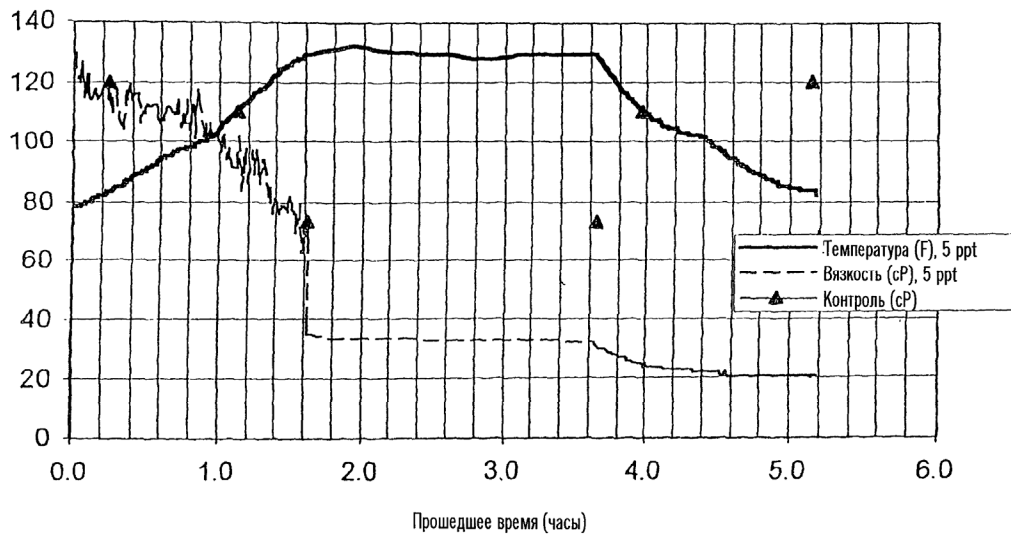
Фиг. 5



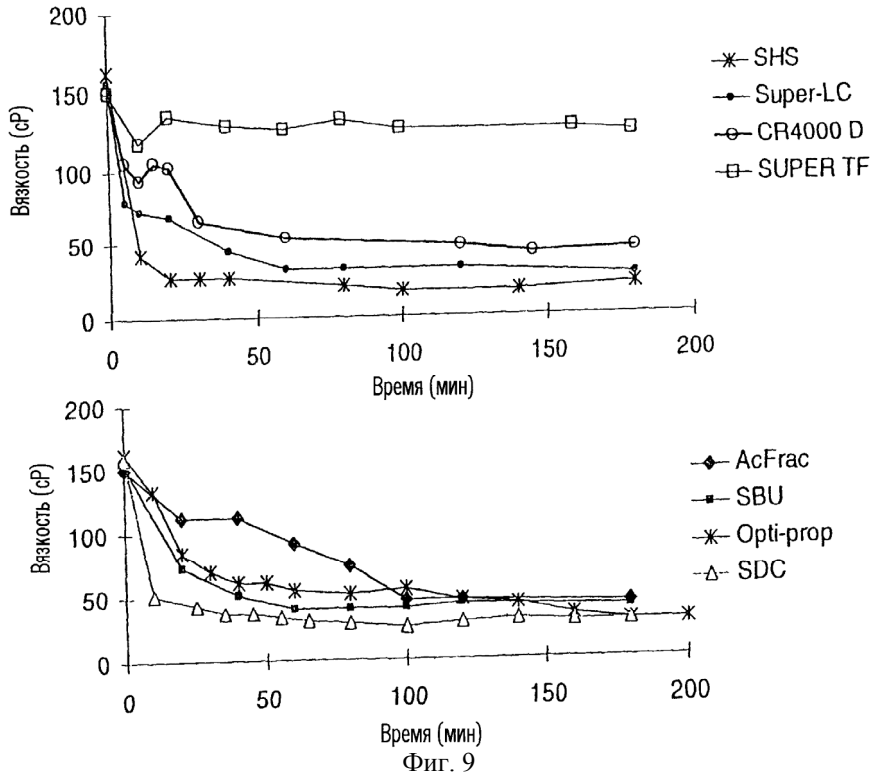
Фиг. 6



Фиг. 7



Фиг. 8



○ 2.25 % мас.    ■ 4.5 % мас.

