



REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL

Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial



CARTA PATENTE N.º PI 0409385-2

Patente de Invenção

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito : PI 0409385-2

(22) Data do Depósito : 20/04/2004

(43) Data da Publicação do Pedido : 04/11/2004

(51) Classificação Internacional : C09K 7/02; E21B 43/27

(30) Prioridade Unionista : 21/04/2003 US 10/249.573

(54) Título : Fluido aquoso para tratamento de campo petrolífero, método de tratamento de uma formação subterrânea de arenito, método de remoção da lama de perfuração de um poço de petróleo, e método de limpeza de um vedador.

(73) Titular : Schlumberger Technology B.V., Sociedade Holandesa. Endereço: Parkstraat 83-89, 2514 JG The Hague, Holanda (NL).

(72) Inventor : Wayne Frenier, Técnico(a). Endereço: 19111 Cotton Gin Drive, Katy, Texas 77449, Estados Unidos. Cidadania: Norte Americana.; Murtaza Ziauddin, Técnico(a). Endereço: 2711 Millers Falls Court, Richmond, Estado do Texas 77469, Estados Unidos. Cidadania: Norte Americana.; Stephen Davies, Técnico(a). Endereço: 4410 Three Rivers Drive, Sugar Land, estado do texas 77478, Estados Unidos. Cidadania: Inglesa.; Frank Chang, Técnico(a). Endereço: 7215 Emerald, Sugar Land, Estado do Texas 77479, Estados Unidos. Cidadania: Norte Americana.

Prazo de Validade : 10 (dez) anos contados a partir de 08/07/2014, observadas as condições legais.

Expedida em : 8 de Julho de 2014.

Assinado digitalmente por
Júlio César Castelo Branco Reis Moreira
Diretor de Patentes



FLUIDO AQUOSO PARA TRATAMENTO DE CAMPO PETROLÍFERO, MÉTODO DE TRATAMENTO DE UMA FORMAÇÃO SUBTERRÂNEA DE ARENITO, MÉTODO DE REMOÇÃO DA LAMA DE PERFURAÇÃO DE UM POÇO DE PETRÓLEO, E MÉTODO DE LIMPEZA DE UM VEDADOR

5 Campo da Invenção

A invenção diz respeito a uma composição e a um método para tratar uma formação subterrânea a fim de aumentar sua permeabilidade. Mais especificamente, a invenção diz respeito a uma composição e a um método de
10 estimulação nos quais são reduzidas as reações secundárias que resultam em precipitação de materiais inicialmente dissolvidos.

Histórico da Invenção

A presente invenção diz respeito aos métodos para
15 aumentar a produtividade de poços produtores de hidrocarbonetos (por exemplo, poços de óleo) pela criação de caminhos alternativos de fluxo ao se remover porções de um revestimento de poço de petróleo, dissolver pequenas porções da formação ou remover (por dissolução) dano na
20 formação próxima ao poço de petróleo. Falando de modo geral, ácidos ou fluidos com base ácida são úteis para tal propósito devido à habilidade deles em dissolver tanto contaminantes quanto minerais de formação (por exemplo, componentes de fluidos para perfuração que revestem o poço
25 de petróleo ou que penetraram a formação) que foram

introduzidos no interior do poço de petróleo/da formação durante operações de perfuração ou remediais. No caso dos tratamentos na formação (ao contrário de tratamentos em poços de petróleo), a porção da formação que se encontra
5 próxima ao poço de petróleo e que primeiro entra em contato com o ácido é adequadamente tratada, embora porções da formação mais distais ao poço de petróleo (conforme se move radialmente para o exterior do poço de petróleo) possam permanecer intocadas pelo ácido, porque todo o ácido reage
10 antes que ele possa se afastar muito do poço de petróleo.

Por exemplo, formações de arenito frequentemente são tratadas com uma mistura de ácido hidrofluórico e de ácido hidrocloreto (chamado de ácido de lama), normalmente em taxas de injeção extremamente baixas (para evitar
15 fraturar a formação). Esta mistura ácida frequentemente é selecionada, pois dissolverá argilas (encontradas na lama de perfuração) assim como os constituintes primários de arenitos que ocorrem naturalmente (por exemplo, sílica, feldspato e material calcário). De fato, a dissolução é
20 tão rápida que o ácido de lama injetado é essencialmente gasto no momento em que ele atinge uns poucos centímetros além do poço de petróleo. Assim, pode ser calculado que, por causa da reação, uma quantidade bem maior de ácido seria necessária para se conseguir penetração radial de até
25 mesmo 1 pé [30,48 cm], se um fluido ácido de lama convencional fosse empregado para tratar um arenito

defeituoso em altas temperaturas, do que aquela que seria necessária para encher os poros de uma região que se estendesse até cinco pés [1,52 m] do poço de petróleo (considerando 20 por cento de porosidade de formação e um

5 diâmetro de poço de petróleo de 6 polegadas [15,24 cm]). Estudos recentes sobre estimulação da matriz (tratamento abaixo da pressão de fratura) enfatizaram energeticamente a importância de reações secundárias e terciárias na determinação de sucesso de tratamentos de estimulação de

10 matriz. Estas reações produzem sólidos, tais como sílica hidratada ou gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$), que podem causar dano à formação durante o processo de estimulação. As formações de arenito freqüentemente contêm argilas e outros minerais formados por aluminossilicatos. Para o tratamento de

15 formações de arenitos, foram propostos fluidos contendo quelantes assim como substâncias químicas produtoras de HF.

Agentes quelantes são materiais empregados, entre outros usos, para controlar reações indesejáveis de íons metálicos. Em tratamentos químicos de campos petrolíferos,

20 os agentes quelantes são freqüentemente adicionados aos ácidos de estimulação da matriz para evitar a precipitação de sólidos (controle de metal) conforme os ácidos são gastos na formação sendo tratada. (Veja Frenier W. W., et al., "Use of Highly Acid-Soluble Chelating Agents in Well

25 Stimulation Services," SPE 63242 (2000).) Estes precipitados incluem hidróxido férrico e sulfeto de ferro.

Além disso, os agentes quelantes são utilizados como componentes de muitas formulações de prevenção/remoção de escama. (Veja Frenier, W. W., "Novel Scale Removers Are Developed for Dissolving Alkaline Earth Deposits," SPE 5 65027 (2001)). Estão em uso dois tipos diferentes de agentes quelantes: os ácidos policarboxílicos (incluindo ácidos aminocarboxílicos e ácidos poliaminopolicarboxílicos) e fosfonatos. Formulações quelantes com base em ácido etilenodiaminotetracético 10 (EDTA) têm sido utilizadas extensamente para controlar a precipitação de ferro e para remoção de escama. Formulações com base no ácido nitrilotriacético (NTA) e ácido dietilenotriaminopentacético (DTPA) também estão em uso. Os agentes quelantes hidroxí também têm sido 15 propostos para uso na estimulação de matriz de carbonatos (veja Frenier, et al., "Hydroxyaminocarboxylic Acids Produce Superior Formulations for Matrix Stimulation of Carbonates," SPE 68924 (2001)) assim como para o uso como agentes de controle de metal e em fluidos de remoção de 20 escamas. Os materiais avaliados incluem ácidos hidroxiaminopolicarboxílicos (HACA), tais como ácido hidroxietilenodiaminotriacético (HEDTA), assim como outros tipos de agentes quelantes.

Fredd e Fogler (veja Fredd, C. N., and H. S. 25 Fogler, "The Influence of Transport and Reaction on Wormhole Formation in Porous Media, " *J. Am. Inst. Chem.*

Eng., 44, 1933-1949 (1998); Fredd, C. N., and H. S. Fogler, "The Influence of Chelating Agents on the Kinetics of Calcite Dissolution," *J. Col. Interface. Sci.*, 204, 187-197 (1998); e Fredd, C. N. and Fogler, H. S., "The Kinetics of

5 Calcite Dissolution in Acetic acid Solutions," *Chem. Eng. Sci.*, 22, 3863-3874 (1998)) propuseram um uso para agentes quelantes do tipo EDTA que emprega os agentes quelantes como o agente de dissolução primária na acidificação da matriz de formações de carbonatos (em especial calcita:

10 carbonato de cálcio; e dolomita: carbonato de cálcio/magnésio). O propósito do tratamento de acidificação da matriz de carbonato é remover dano próximo ao poço de petróleo e produzir "buracos de minhocas" que aumentam a permeabilidade da região próxima ao poço de

15 petróleo. Uma vez que HCl reage muito rapidamente com a maioria das superfícies de carbonato, agentes divergentes, seladores de esfera e espumas são tipicamente utilizados para direcionar um pouco do fluxo do ácido para longe dos canais maiores que podem formar inicialmente e tomar todo o

20 volume ácido subsequente. Ao ajustar a taxa de fluxo e o pH do fluido, torna-se possível adaptar as soluções de EDTA de reação mais lenta para as condições do poço e conseguir formação máxima de buracos de minhoca com uma quantidade mínima de solvente. Entretanto, ácidos e métodos utilizados

25 para a estimulação de carbonato não são os mesmos que são utilizados para a estimulação de arenitos.

O EDTA dissódico tem sido utilizado como um agente de remoção de escama no campo de Prudhoe Bay do Alasca (veja Shaughnessy, C. M. and W. E. Kline, "EDTA Removes Formation Damage at Prudhoe Bay," Relatório SPE 11188 (1982)). Neste caso, a escama de CaCO_3 tinha precipitado nos túneis de perfuração e na região próxima ao poço de petróleo de uma formação de arenito. Os tratamentos com HCl convencionais foram seguidos por altas taxas de declínio, mas 17 poços tratados com EDTA dissódico mantiveram a produção após tais tratamentos. Rhudy (veja Rhudy, J. S., "Removal of Mineral Scale From Reservoir Core by Scale Dissolver," Relatório SPE 25161 (1993)) revisou o uso de formulações de EDTA e de DTPA para remover escamas de Ca, Ba e Sr dos núcleos de reservatório. Entretanto, muitos procedimentos e propriedades de fluidos exigidos para a remoção bem-sucedida de escamas são diferentes daqueles exigidos para a estimulação bem-sucedida de arenito.

Huang (veja Huang, T., et al. "Acid Removal of Scale and Fines at High Temperatures," relatório SPE 74678 (2002)) descreveu a remoção ácida de escama e de partículas em altas temperaturas. Este fluido (que se acredita ser uma mistura de ácidos orgânicos) foi desenvolvido para limpar telas obstruídas com partículas e/ou vedadores com cascalho, especialmente em formações de alta temperatura. Devido ao tipo de metalurgia, aos longos tempos de contato

ácido e à alta sensibilidade ácida das formações, a remoção de escama com ácidos HCl obteve um estrondoso fracasso. Uma série de testes conduzida nas telas e nos núcleos ricos com argila mostrou que um novo sistema ácido orgânico, que
5 era altamente biodegradável, podia remover com sucesso partículas e escamas de carbonato de cálcio para estimular a produção. Eles relataram que o teste de inundação de núcleo demonstrou que este sistema ácido orgânico podia efetivamente remover escamas e partículas de carbonato de
10 cálcio em temperaturas de até 204° C (400° F). Testes de corrosão mostraram que com 177° C (350° F), a taxa de corrosão causada por este ácido orgânico era de 0,00049 g/cm² (0,001 lb/ft²) em 22-Cr durante 16 horas. (Veja também Ali, A., et al. "Chelating Agent-Based Fluids for
15 Optimal Stimulation of High-Temperature Wells," relatório SPE 63242 (2002)). Este artigo também discute o uso de formulações de agentes quelantes para estimulação de arenitos e carbonatos em altas temperaturas.

A Patente Norte-Americana de Nº 6.436.880
20 (atribuída para Schlumberger Technology Corporation) descreve uma composição de fluido para tratamento de poços contendo um primeiro ácido, em uma quantidade de aproximadamente 0,1 % em peso até aproximadamente 28 % em peso, preferivelmente selecionado dentre HCl, HF, ácido
25 fórmico, ácido acético ou misturas destes ácidos, e um segundo ácido, em uma quantidade de aproximadamente 0,5 até

aproximadamente 30 % em peso, que é HEIDA (ácido hidroxietiliminodiacético) ou um de seus sais, e/ou HEDTA (ácido hidroxietililenodiaminotetracético) ou um de seus sais. Esta patente também descreve métodos de acidificação da matriz e de remoção de escama e/ou lama de perfuração dos poços de petróleo utilizando esta composição de fluido. A Publicação de Solicitação de Patente Norte-americana Nº 2002/0170715 (atribuída para Schlumberger Technology Corporation) descreve estimulação de matriz com uma composição contendo sais de potássio, lítio ou amônia de EDTA (ácido etilenodiaminotetracético) ou DTPA (dietilenotriaminopentacético). As Publicações de Solicitações de Patentes Norte-Americanas Nº 2002/0104657 e Nº 2002/0070022 (atribuídas para Schlumberger Technology Corporation) descrevem uma composição acídica contendo ácido fluobórico e um ácido, ou mistura de ácidos, que faz quelação de espécies de fluoreto de alumínio e de íons alumínio. O ácido fluobórico pode ser feito a partir de uma fonte de fluoreto (tal como HF ou uma fonte de HF, tal como fluoreto de amônia ou bifluoreto de amônio, opcionalmente mais HCl) e uma fonte de borato, tal como ácido bórico. Os ácidos de quelação podem ser ácidos policarboxílicos (tais como ácidos cítricos, tartáricos ou málicos) ou ácidos aminocarboxílicos, tal como o ácido nitrilotriacético (NTA), HEDTA, HEIDA ou seus sais de amônia ou potássio. Estas solicitações também descrevem

métodos de uso destas composições ácidas para a estimulação de matriz.

A Patente Norte-americana Nº 4.090.563 descreve uma "solução ácida de lama aquosa" contendo um ácido fraco (preferivelmente ácido cítrico, fórmico ou acético), um sal de ácido fraco (preferivelmente o sal amônio do ácido fraco), um sal de fluoreto (preferivelmente fluoreto de amônia) e um sal parcial de um agente quelante ácido aminopoliacético (preferivelmente EDTA tendo 2,5 íons amônio). O sal parcial do agente quelante ácido aminopoliacético pode servir como o sal de ácido fraco. Foi constatado que a solução é eficaz na dissolução de materiais siliciosos, tal como argila de bentonita. Entretanto, posteriormente um dos inventores descreveu a adição de EDTA com 2,5 íons amônio em um fluido de acidificação de arenito HF tamponado com ácido acético/hidróxido de amônia para melhorar a capacidade do fluido de manter íons alumínio e magnésio em solução e, por conseguinte, reduzir a quantidade de precipitados de produto de reação, mas ele relatou que não apenas isto não funcionava com relação ao fluido sem o quelante, mas também resultava em mais precipitação de sílica (R. F. Scheuerman, relatório SPE 13563; SPE Production Engineering, pp. 15-21, fevereiro (1988)).

A Patente Norte-americana Nº 6.531,427 descreve um método de acidificação de um arenito contendo alumínio

usando como uma composição de acidificação um fluido contendo água, HF e pelo menos um ácido carboxílico hidroxilado (preferivelmente ácido cítrico, tartárico, málico, láctico ou hidroxiacético) presente em uma quantidade entre

5 aproximadamente 2,1 % em peso e aproximadamente 10 % em peso. Dize-se que o método é eficaz para a prevenção de precipitação de componentes de fluoreto de alumínio.

A "estimulação" de matriz de arenito é freqüentemente ineficaz e, às vezes, prejudicial.

10 Considera-se que a precipitação de sílica é o principal motivo pelo qual os trabalhos de acidificação de arenito falham em produzir a diminuição antecipada na crosta, especialmente em temperaturas > 150 °F (66 °C) ou na presença de argila sensível ao ácido. Há uma necessidade

15 por fluidos e métodos para aumentar a proporção de estimulação (reduzir a crosta total) pela eliminação de algumas das reações de precipitação. Há uma necessidade por fluidos e métodos que não prejudicarão as formações de arenito.

20 Resumo de Incorporações da Invenção

Uma primeira incorporação da invenção é um fluido aquoso para tratamento de campo petrolífero contendo uma fonte de fluoreto em uma quantidade que pode liberar de

25 fluoreto quando em contato com ácido, e um ácido quelante em uma quantidade de aproximadamente 10 até aproximadamente

40 % em peso. A primeira constante de estabilidade do ácido quelante com íon alumínio tem um logaritmo maior do que aproximadamente 5. O ácido quelante é um ou mais de um dos seguintes ácidos: ácido maléico, ácido tartárico, ácido cítrico, NTA (ácido nitrilotriacético), HEIDA (ácido hidroxietiliminodiacético), HEDTA (ácido hidroxietiletilenodiaminotetracético), EDTA (ácido etiletenodiaminotetracético), CyDTA (ácido ciclohexilenodiaminotetracético), DTPA (ácido dietilenotriamino-pentacético), sais amônia, lítio ou sódio de tais ácidos, ou misturas de tais ácidos e/ou de seus sais. O ácido quelante é preferivelmente o etilenodiaminotetracético diamônio, presente em uma quantidade variando entre aproximadamente 10 e aproximadamente 40 % em peso, preferivelmente entre aproximadamente 15 e aproximadamente 30, e mais preferivelmente entre aproximadamente 20 e aproximadamente 25.

Em uma outra incorporação, a fonte de fluoreto é o bifluoreto de amônio, presente em uma quantidade variando entre aproximadamente 0,5 e aproximadamente 6 % em peso, preferivelmente entre aproximadamente 1 e aproximadamente 5, e mais preferivelmente entre aproximadamente 1 e aproximadamente 2. Em ainda uma outra incorporação, a fonte de fluoreto é o fluoreto de amônia presente em uma quantidade entre aproximadamente 0,3 e aproximadamente 4 %

em peso, preferivelmente entre aproximadamente 0,6 e aproximadamente 3, e mais preferivelmente entre aproximadamente 0,6 e aproximadamente 1,3.

Em uma outra incorporação, o pH do fluido aquoso para tratamento de campo petrolífero é ajustado para entre aproximadamente 3 e aproximadamente 9, preferivelmente entre aproximadamente 5 e aproximadamente 7, mais preferivelmente entre aproximadamente 5 e aproximadamente 6,5. O pH é ajustado com uma base (selecionada dentre um sal amônio, hidróxido de amônia, ou uma amina tendo a fórmula $R_1R_2R_3N$, na qual R_1 , R_2 e R_3 são grupos alquil tendo de um a aproximadamente 4 átomos de carbono, CH_2CH_2OH , ou H) ou um ácido (selecionado dentre HCl, ácido fórmico ou ácido acético).

Em ainda uma outra incorporação, o fluido aquoso para tratamento de campo petrolífero contém ácido bórico em uma quantidade de entre aproximadamente 1 % em peso e aproximadamente 6 % em peso, preferivelmente entre aproximadamente 2 % em peso e aproximadamente 4 % em peso, e mais preferivelmente entre aproximadamente 2,5 % em peso e aproximadamente 3,5 % em peso. Em outras incorporações, o fluido pode conter um solvente mútuo e/ou um surfactante.

Uma outra incorporação da invenção é um método de estimulação de matriz de uma formação subterrânea de arenito que inclui a injeção de fluido aquoso para tratamento de campo petrolífero de incorporações prévias na

matriz da formação em uma quantidade suficiente para aumentar a permeabilidade da formação. Uma outra incorporação é um método para fraturamento de uma formação de arenito que inclui a injeção do fluido aquoso para

5 tratamento de campo petrolífero das incorporações prévias na matriz da formação em uma pressão suficiente para fraturar a formação.

Incorporações adicionais incluem a remoção de lama de perfuração ou resíduo de filtro, ou limpeza de vedadores

10 com cascalho ou fraturamento hidráulico de vedadores de escoramento pela injeção do fluido aquoso para tratamento de campo petrolífero das incorporações prévias em um poço de petróleo ou no vedador.

Breve Descrição dos Desenhos

15 A Figura 1 mostra o alumínio e o silício em solução após o tratamento de caulinita com HEDTA trissódico e quantidades variadas de bifluoreto de amônio.

A Figura 2 mostra o alumínio e o silício em solução após o tratamento de caulinita com DAE e quantidades

20 variadas de bifluoreto de amônio durante 24 horas a 176 °F (80 °C).

A Figura 3 mostra o alumínio e o silício em solução após o tratamento de caulinita com DAE e quantidades variadas de bifluoreto de amônio durante 90 e 240 minutos a

25 212 °F (100 °C).

Descrição Detalhada de Incorporações da Invenção

Nós descobrimos que a capacidade de um agente quelante do tipo ácido orgânico em dissolver e manter vários produtos de reação de aluminossilicatos (em especial

5 complexos de íons Al, Si e Mg) em solução pode ser manipulada ao se controlar simultaneamente a quantidade relativa de íons amônio, a concentração de íons fluoreto e o pH da formulação, cada um em uma variação específica. Nós identificamos fluidos aquosos de tratamento tendo

10 certos sais preferidos de certos agentes quelantes preferidos, fontes preferidas de e concentrações de íons fluoreto e pHs preferidos que são especialmente eficazes em processos nos quais se deseja dissolver componentes contendo silício na presença de componentes contendo

15 alumínio e evitar a precipitação subsequente de sílica. Nós descreveremos estas composições e depois os usos primariamente em termos de estimulação de matriz de arenitos, embora deva ser compreendido que esta é somente uma incorporação da invenção. As incorporações da invenção

20 incluem especialmente um processo e uma composição para dissolver argila e minerais semelhantes à argila (ou seja, aluminossilicatos) das formações de arenito usando misturas de agentes quelantes capazes de estabilizar alumínio em solução entre valores de pH de aproximadamente 3 e

25 aproximadamente 9. Os íons amônio são acrescentados para controlar a taxa da dissolução da argila pelo HF,

especialmente em valores de pH mais elevados. O pH e a quantidade de fluoreto acrescentada (de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 5 por cento) são manipulados para controlar o grau de precipitação de sais de alumínio ou sílica. O processo pode ser empregado para estimular formação de suporte de óleo e gás ao mesmo tempo em que se minimiza a precipitação de sílica hidratada ou outros precipitados. Alguns dos agentes quelantes também dissolvem/controlam sais de cálcio ou magnésio e seus precipitados.

Agentes quelantes adequados incluem ácido málico, ácido tartárico, ácido cítrico, certos agentes quelantes aminopolicarboxilato e poliaminopolicarboxilato (tais como, por exemplo não limitante, NTA (ácido nitriloacético), HEIDA (ácido hidroxietilimodiacético), HEDTA (ácido hidroetiletilenodiaminotetracético), EDTA (ácido etilenodiaminotetracético), CyDTA (ácido ciclohexilenodiaminotetracético), DTPA (ácido dietilenotriamino-pentacético)) e certos agentes quelantes ácidos aminopolimetilenofosfônicos e alguns de seus sais. Os critérios para a seleção do agente de quelação ("quelante") são de que o logaritmo da constante da estabilidade ($[Al(III)L]/[Al(III)][L]$), onde L é o agente quelante, deva ser maior do que aproximadamente 5, e que o ácido livre do quelante deva ser solúvel sob condições de uso. Os critérios para a seleção do sal de cátion são

baseados no pH e em quais outros materiais estão presentes. O amônio é o cátion preferido e pode ser utilizado sob qualquer condição na qual as incorporações do fluido da invenção seriam usadas no campo petrolífero. O sódio e o

5 lítio podem ser empregados em condições sob as quais seus fluoretos são solúveis. O potássio não deve ser empregado, pois há componentes potássio-alumínio e potássio-silício que se precipitariam. O ácido quelante ou seu sal está preferivelmente presente em uma quantidade entre

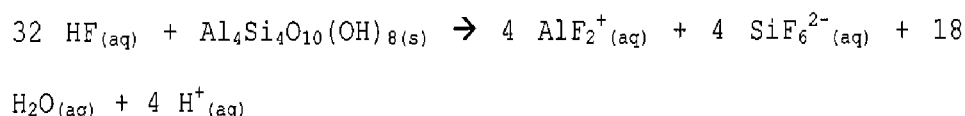
10 aproximadamente 10 e aproximadamente 40 % em peso, mais preferivelmente entre aproximadamente 15 e aproximadamente 30, e mais preferivelmente ainda entre aproximadamente 20 e aproximadamente 25. O processo pode ser conduzido de aproximadamente 150 °F (66 °C) até aproximadamente 400 °F

15 (198 °C).

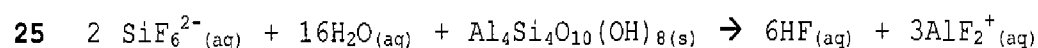
Algumas das importantes reações que ocorrem na estimulação de matriz de arenito quando o arenito contém argila, e quando amônio e quelante estão presentes e HF é gerado a partir de bifluoreto de amônio, são mostradas

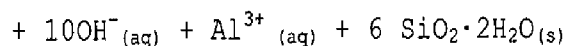
20 abaixo:

Reação primária: (1)

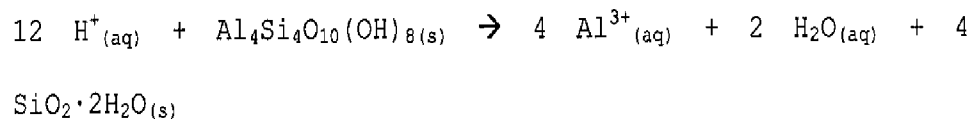


Reação secundária: (2)

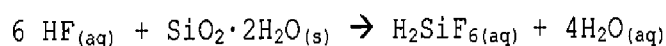




Reação de Lixiviação de Alumínio: (3)



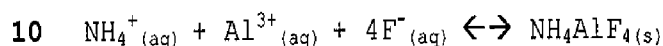
5 Reação de HF sílica amorfa: (4)



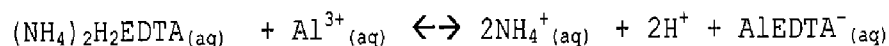
Geração de HF: (5)



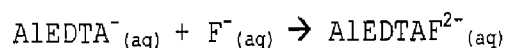
Precipitação de Al: (6)



Reação Primária de Quelante: (7)



Reação Secundária de Quelante: (8)



- 15 Um problema principal é que o silício inicialmente dissolvido na forma de SiF_6^{2-} reage com argilas para formar fluoretos de alumínio e sílica amorfa sólida que podem então precipitar. O problema é especialmente sério em temperaturas mais elevadas, acima de, por exemplo,
- 20 aproximadamente 150 °F (66 °C). Evidentemente, há muitas outras espécies presentes na solução e como sólidos, e muitas outras soluções ocorrendo, algumas a serem completadas e algumas em equilíbrio. As reais composições e quantidades de espécies presentes dependem de muitos

fatores, em especial dos fluidos e dos sólidos inicialmente presentes, da temperatura e do tempo. A precisão com que as espécies reais presentes na solução e como sólidos podem ser determinadas (ou previstas) depende da complexidade do sistema e do número de reações levadas em consideração. Experimentos laboratoriais simples podem ser caracterizados precisamente pelo cálculo e/ou pela medição; situações reais de campo podem ser aproximadas em uma extensão dependente de quão bem as condições iniciais são conhecidas e quão complexo é o modelo utilizado. Os modelos de computador são inválidos quando considerando situações reais de campo.

Não se limitando à teoria, mas crê-se que se os agentes quelantes têm uma constante de estabilidade maior que aproximadamente 5, então os íons alumínio em solução (resultantes da reação primária de dissolução dos componentes e minerais contendo alumínio) estão primariamente presentes na forma de quelante. Na ausência de um agente quelante apropriado, estes íons alumínio estariam presentes na solução primariamente como sais de fluoreto de alumínio ou precipitariam, por exemplo, como NH_4AlF_4 , se amônio suficiente estiver presente. Além disso, na ausência do agente quelante, gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$) poderia precipitar. Uma vez que uma forma comum de sal de fluoreto de alumínio solúvel é AlF_2^+ e uma forma comum de fluoreto de silício solúvel é H_2SiF_6 , então a quantidade de

fluoreto requerida para manter silício em solução poderia ser três vezes a quantidade de fluoreto requerida para manter o alumínio em solução (ou uma e uma vez e meia a quantidade de fluoreto que é perdida do sistema se o

5 alumínio é precipitado como NH_4AlF_4). Evidentemente, há muitas possíveis espécies solúveis contendo alumínio, tendo até seis fluoretos por alumínio; há também muitos possíveis sólidos contendo alumínio, contendo até aproximadamente quatro fluoretos por alumínio. Observe que a precipitação

10 de alumínio consome tipicamente mais fluoreto do que manter alumínio em solução. Em geral, por conseguinte, manter a maioria do silício em solução quanto possível seria tipicamente conseguido ao se manter tanto alumínio quanto possível em solução, embora isto nem sempre possa ser o

15 caso. Na ausência do agente quelante, o alumínio é mantido na solução primariamente por fluoreto, ou precipitado como um fluoreto, e então precipitados de silício, pois há fluoreto insuficiente para mantê-lo em solução. Na presença

20 do agente quelante, o alumínio é mantido em solução pelo agente quelante, e o silício é mantido em solução pelo fluoreto. A precipitação de um sal de fluoreto de alumínio remove um alumínio e quatro fluoretos da solução. A estabilização de um silício em solução requer seis fluoretos. Na presença de um agente quelante apropriado,

25 tal como EDTA, o alumínio forma complexo tanto pelo EDTA quanto por um fluoreto, permitindo que mais fluoreto esteja

disponível para estabilizar silício. Constatamos que, por controle cuidadoso do pH na presença dos agentes quelantes apropriados, e pela garantia simultânea de que as quantidades ideais de amônio e de fluoreto estejam
5 disponíveis, a efetividade de estimulação da matriz de arenito é otimizada. Somente uma variação estreita de concentrações de amônio e fluoreto é eficaz.

Isto funciona apenas se o pH estiver entre aproximadamente 3 e aproximadamente 9. Se o pH for muito
10 baixo, então o alumínio não é quelado e algum ácido quelato pode precipitar. Se o pH for muito alto, então sais de alumínio ou alumínio-cálcio podem precipitar. Como está descrito em um outro lugar, o pH ideal depende da escolha do quelante, da escolha do cátion no sal quelante, da
15 temperatura e da natureza dos cátions nos minerais sendo contatados. Entretanto, a faixa preferida de pH varia de aproximadamente 5 até aproximadamente 7, e a faixa mais preferida vai de aproximadamente 5 até aproximadamente 6,5. O pH pode ser ajustado pela adição de ácido ou base. O
20 ácido preferido é HCl, embora outros ácidos possam ser utilizados, tais como ácidos acético, fórmico, cítrico, málico e hidroxí-acético. A base preferida é hidróxido de amônia, embora outras bases possam ser utilizadas, tais como aminas substitutas ($R-NH_2$), aminas de etanol e aminas
25 de etanol substitutas ($HO-CH_2CH_4-NH_2$, etc). O fato destes pHs serem bem mais altos do que os dos ácidos de lama é uma

vantagem distinta, pois estes fluidos de estimulação de matriz de arenito são bem menos corrosivos do que os ácidos de lama.

A re-precipitação de silício inicialmente
5 dissolvido como sílica amorfa é responsável por muito do dano observado em estimulação de matriz de arenito. Além disso, a re-precipitação de qualquer sólido em minerais, que caso contrário poderia ser dissolvido, diminuirá a velocidade ou parará a dissolução. Por conseguinte, o
10 melhor tratamento seria um no qual o alumínio inicialmente dissolvido não removesse muito fluoreto da solução, de modo que o fluoreto permanecesse disponível para manter o silício em solução. Isto pode ser determinado pelo controle da natureza das espécies na solução. Isto, por
15 sua vez, pode ser conseguido pelo controle apropriado das quantidades de amônio, íon hidrogênio (pH), fluoreto e quelante, dada a escolha de quelante e a natureza e as quantidades dos sólidos (por exemplo, sílica da formação, aluminossilicatos da formação, outros minerais naturais,
20 precipitados resultantes de operações do campo petrolífero, componentes do fluido de perfuração, escamas ou outros materiais). De especial importância é a capacidade ácida do sistema, que é a quantidade de ácido consumida pelas reações, por exemplo, a quantidade de carbonato presente em
25 um arenito.

A taxa de dissolução é importante na estimulação de

matriz de arenito, pois tem um efeito (assim como a quantidade da dissolução) na localização e na natureza de dissolução, como é bem conhecido na arte. O mais importante é se a dissolução está localizada próxima do poço de

5 petróleo ou se estende para o fundo da formação. Qualquer uma pode ser preferida, dependendo da razão para o tratamento. As taxas (e quantidades) de dissolução são, evidentemente, afetadas pelas concentrações de agentes de dissolução. Entretanto, a reação de dissolução pode ser

10 diminuída em velocidade sem decréscimo na quantidade final de dissolução ao retardar a taxa de geração do HF. Embora existam modos físicos de fazer isto, por exemplo, pelo uso do fluido de dissolução na forma de uma emulsão, um bom modo é usar o ácido bórico (H_3BO_3), que reage com o HF do

15 modo como é inicialmente gerado do bifluoreto de amônio, para formar ácido fluobórico (HBF_4), que então libera HF para o sistema mais lentamente. Uma vantagem do uso de ácido bórico para diminuir a velocidade das reações é que o ácido bórico pode também ser útil como um aditivo de

20 controle de argila para minimizar o movimento de partículas.

Em incorporações da invenção, a fonte preferida de fluoreto é o bifluoreto de amônio, embora outras fontes de fluoreto possam ser utilizadas, tal como fluoreto de amônia

25 e HF. Quando a fonte de fluoreto é o bifluoreto de amônio, está presente em uma quantidade entre aproximadamente 0,5 e

aproximadamente 6 % em peso, preferivelmente entre aproximadamente 1 e aproximadamente 5, mais preferivelmente ainda entre aproximadamente 1 e aproximadamente 2. Quando a fonte de fluoreto é o fluoreto de amônia, está presente em
5 uma quantidade entre aproximadamente 0,3 e aproximadamente 4 % em peso, preferivelmente entre aproximadamente 0,6 e aproximadamente 3, e mais preferivelmente ainda entre aproximadamente 0,6 e aproximadamente 1,3.

As incorporações de fluido de estimulação de matriz de arenito podem ser formuladas de modo vantajoso com solventes mútuos como componentes. Um solvente mútuo preferido é o dipropileno glicol metil éter (DPM). Os solventes mútuos são utilizados para umedecer com água a formação e para ajudar a dissolver quantidades pequenas de
15 componentes orgânicos; os solventes mútuos são preferivelmente incluídos em uma concentração de aproximadamente 2 até aproximadamente 10 % em peso. Outros solventes mútuos adequados incluem, por exemplo não limitante, etilenoglicol-monobutil éter, propileno glicol e
20 dipropileno glicol com substituição em um ou ambos hidroxis com metil, acetato, acrilato, etil, propil ou butil.

As incorporações do fluido de estimulação de matriz de arenito podem também ser formuladas de modo vantajoso com certos surfactantes para os propósitos de umedecimento
25 com água da formação, redução da tensão superficial e dispersão de partículas. Um surfactante adequado típico é

cocamidopropil betaína. Outros surfactantes adequados são etoxissulfato álcool C₆-C₁₀ amônio ou álcoois, componentes quaternários etoxilados C₆-C₁₀ e muitos tipos diferentes de componentes quaternários de amônia.

5 Os fluidos de estimulação de matriz de arenito devem tipicamente conter inibidores de corrosão se os pHs deles estiverem abaixo de aproximadamente 10. Os inibidores de corrosão convencionais podem ser utilizados desde que sejam adequados para uso com ácidos orgânicos ou
10 agentes quelantes e compatíveis com os mesmos. Os componentes contendo quinhões quaternários de amônia e componentes de enxofre são adequados (veja, por exemplo, a Patente Norte-americana Nº 6.521.028). As incorporações do fluido da invenção de estimulação de matriz de arenito
15 podem também conter muitos outros aditivos comumente utilizados em fluidos para tratamento de campos petrolíferos, tais como aditivos de controle de argila, viscosificantes, agentes umedecedores, emulsificantes, agentes para evitar a formação de emulsões e agentes
20 espumantes. Deve-se ser compreendido que sempre que qualquer aditivo for incluído, devem ser realizados testes laboratoriais a fim de assegurar que os aditivos não afetam a performance do fluido.

As soluções de DAE e de bifluoreto de amônio devem
25 ser preparadas de modo que o pH não vá para menos de 5,5 pela adição de hidróxido de amônio no DAE, e então

adicionando bifluoreto de amônio. O bifluoreto de amônio pode ser comprado como um sólido ou como uma solução em água. Os fluidos também podem ser formulados a partir de DAE, hidróxido de amônia e HF líquido. As soluções de

5 outros ácidos quelantes devem ser ajustadas com ácidos, bases ou tampões apropriados de modo que o pH esteja acima do pH no qual o ácido quelante livre precipitaria. Componentes das incorporações da invenção do fluido aquoso de tratamento do campo petrolífero podem ser misturados em

10 qualquer ordem. Qualquer combinação de alguns ou de todos os componentes pode ser pré-misturada em um concentrado e em seguida diluída e/ou o componente ou os componentes restantes, se houver algum, podem acrescidos e depois efetuada a diluição, caso seja necessário. Qualquer uma ou

15 todas as etapas de mistura podem ser realizadas antes do uso em um local em separado, ou no local de uso. As incorporações da invenção do fluido aquoso de tratamento de campo petrolífero podem ser armazenadas ou usadas imediatamente após a preparação. Os únicos requerimentos de

20 preparação e de armazenagem são que a formulação final deve ser estável e não conter nenhum precipitado quando utilizado. Os ácidos quelantes podem ser obtidos como sólidos ou líquidos, ácidos livres ou sais, e podem ser obtidos como uma solução em água. Qualquer água pode ser

25 utilizada para a preparação das incorporações da invenção de fluido aquoso de tratamento de campo petrolífero, com

único senão de que não haja nenhum sal que fosse resultar na formação, na preparação ou no uso de precipitados indesejáveis, e que não haja nenhum material presente na água que fosse interferir com a eficácia do fluido. Testes
5 laboratoriais simples para confirmar a adequação da água estão dentro do escopo das incorporações da invenção, assim como no caso de aditivos.

Nas incorporações de método da invenção, além da estimulação da matriz de arenito, estas composições podem
10 ser utilizadas para acidificação de fraturamento do arenito, perfuração da lama ou remoção de resíduos de filtro, ou para limpeza de vedador de escoramento ou vedador com cascalhos, desde que o sólido primário a ser removido seja uma argila. Nestes tratamentos, elas podem
15 ser utilizadas como uma pré-descarga, como o fluido principal ou como uma pós-descarga. Os fluidos podem também ser viscosificados pela incorporação de surfactantes viscoelásticos, polímeros ou polímeros com formadores de ligação cruzada. Na forma viscosificada, além dos usos há
20 pouco listados, as incorporações da invenção do fluido podem ser utilizadas para fraturamento hidráulico, vedação com cascalhos, vedação por fratura e formação de fraturas escoradas com buracos de minhocas conforme descrito na Solicitação de Patente Norte-americana Nº 10/248.540
25 (arquivada em 28 de janeiro de 2003, atribuída para Schlumberger Technology Corporation, e aqui incorporada em

sua inteireza). Quando usado em colocação ou limpeza de vedador de escoramento ou com cascalhos (de vedadores com cascalhos ou de escoramento que foram plugados ou parcialmente plugados por partículas migrantes ou por precipitados), as incorporações da invenção do fluido têm uma vantagem sobre os fluidos de limpeza anteriormente usados e mais fortemente acídicos, pois as incorporações da invenção do fluido não causam uma perda na força de esmagamento dos escoradores ou cascalho. Quando elas são usadas na colocação de vedador, elas permitem colocação e limpeza em uma única etapa. A viscosificação de fluidos para tratamento de campo petrolífero é bem conhecida na arte, e qualquer meio adequado pode ser utilizado. Os tratamentos para campo petrolífero aqui discutidos que podem ser melhorados pelo uso de fluidos que são incorporações da presente invenção são conhecidos por aqueles habilitados na arte, quando realizados com fluidos previamente conhecidos, com exceção para métodos relevados na Solicitação de Patente Norte-americana Nº 10/248.540.

Antes de usar as incorporações da invenção do fluido em incorporações da invenção de método melhoradas, uma pessoa habilitada na arte deve realizar testes laboratoriais ou simulações em computador para garantir que o fluido selecionado é eficaz no uso pretendido; tais precauções normais são consideradas como dentro do escopo das incorporações da invenção.

As composições de fluido para tratamento de poço das incorporações da presente invenção podem ser utilizadas para remover lama de perfuração contendo argila e resíduo de filtro do poço de petróleo. A remoção da lama de perfuração e do resíduo de filtro ocorre com especial rapidez se a lama contiver carbonatos, especialmente carbonato de cálcio, mas é normalmente dificultada se o depósito contiver argilas. A remoção da lama de perfuração pode ser realizada por qualquer técnica conhecida na arte, e envolve as etapas de injeção de uma composição de fluido para o tratamento de poço da presente invenção no poço de petróleo.

As composições de fluido para tratamento de poço das incorporações da presente invenção podem ser utilizadas na estimulação da matriz de formações subterrâneas circundantes dos poços de petróleo. Tais métodos de estimulação de matriz (acidificação) geralmente envolvem bombeamento de composição para tratamento do poço contendo ácido para baixo do poço de petróleo e para fora através das perfurações na formação-alvo. Os vedadores podem ser utilizados no poço de petróleo para controlar as zonas de formação dentro das quais o fluido de tratamento é injetado do poço de petróleo, se o poço tiver perfurações em mais de uma zona. Após a composição ter sido injetada dentro da formação, o poço pode opcionalmente ser fechado durante um período de tempo que permita uma reação mais completa entre

o ácido e o material da formação. O resultado desejado do tratamento é um aumento na permeabilidade da formação, por exemplo, pela criação ou alargamento de vias através da formação e, por conseguinte, um aumento na taxa de produção de fluidos de formação, tais como óleo e gás.

Parâmetros tais como taxa de bombeamento, tempo de bombeamento, tempo de fechamento, conteúdo ácido e vedação aditiva devem ser determinados para cada tratamento em particular uma vez que cada um destes parâmetros depende da extensão do dano, da geologia de formação (por exemplo, permeabilidade), da temperatura da formação, da profundidade da zona produzida, etc. Um projetista de tratamento de poço com habilidade comum tem familiaridade com as características essenciais dos tratamentos de acidificação de matriz.

Uma pessoa com habilidade comum na arte reconhecerá que as composições para tratamento de poço das incorporações da presente invenção podem ser utilizadas na acidificação por fraturamento de uma formação. Ao aumentar a pressão de bombeamento (para cima da tensão de rocha mínima *in situ*), um tratamento de acidificação de matriz se torna um tratamento de fraturamento ácido. Ao contrário dos tratamentos de fraturamento não ácido, em que um escorador é altamente desejado para manter a fratura aberta após a pressão do bombeamento ser liberada, nos tratamentos de fraturamento ácido, as faces das fraturas formadas pela

alta pressão de bombeamento são cauterizadas por ácido para fornecer um caminho de fluxo para hidrocarbonetos para poço de petróleo após a pressão de bombeamento ser liberada.

Também se espera que o DAE tenha a vantagem
5 adicional de ser ele próprio um estabilizador de argila, devido à alta concentração de íons amônio. Com outros agentes quelantes que são incorporações da invenção, pode ser necessário acrescentar estabilizadores de argila, tais como KCl, NH_4Cl ou $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$; estes também podem ser
10 utilizados com o DAE.

A seqüência preferida de injeção de fluidos na estimulação de matriz de arenito (acidificação) quando fluoreto está no fluido de tratamento principal é uma pré-descarga, em seguida um espaçador de salmoura opcional, em
15 seguida o fluido de tratamento principal, e depois uma pós-descarga. Em um tratamento típico no qual o fluoreto é introduzido em um poço de petróleo ou em uma formação, pode ser empregada uma pré-descarga tal como um solvente mútuo ou tolueno, xileno ou semelhante, se for desejado, para
20 limpar o poço de petróleo e a formação circundante de depósitos orgânicos, tais como parafinas ou asfaltenos. Opcionalmente, a pré-descarga para remover depósitos orgânicos pode ser seguida por uma pré-descarga de HCl ou de um ácido orgânico, especialmente ácido acético, para
25 dissolver carbonatos na formação e, conseqüentemente, assegurar que não haja cálcio (do carbonato de cálcio)

permanecendo na região. Em arenito, uma pré-descarga ácida é comumente uma solução de 5 a 15% de HCl contendo um inibidor de corrosão. Tal inibidor desloca Na^+ e K^+ assim como dissolve calcita (carbonato de cálcio). Isto evita

5 precipitação subsequente de fluossilicatos de sódio ou potássio ou de fluoreto de cálcio quando HF é introduzido, e economiza fontes de HF ou HF mais custosos. A pós-descarga (para poços de óleo, um diesel como hidrocarboneto, ou 15% HCl; para poços de gás, ácido ou um

10 gás como nitrogênio ou gás natural) também isola o HF que não reagiu da salmoura que pode ser utilizada para lavar os tubos de produção, assim como restaura uma condição de umedecimento com água na formação e em qualquer precipitado formado. A sequência de estágios pode ser repetida. A pré-

15 descarga e/ou a pós-descarga também ajudam a minimizar qualquer incompatibilidade entre óleo e fluidos de tratamento. Embora as formulações de incorporações da invenção sejam compatíveis com pequena concentração de agentes não emulsificantes e não sejam altamente acídicas,

20 para prevenir que a emulsão e a lama possam se formar do contato de petróleo bruto com ácido, também é uma boa prática efetuar pré-descarga ou pós-descarga do poço com um solvente mútuo, preferivelmente álcoois, éter e ésteres de baixo peso molecular, e mais preferivelmente etileno glicol

25 monobutil éter ou DPM. Solvente mútuo, tal como etileno glicol monobutil éter a 10%, é utilizado como uma pós-

descarga para tirar qualquer surfactante umedecedor de óleo da superfície e deixá-lo umedecido com água. Também é comum descarga excessiva ou pós-descarga com uma solução aquosa contendo, por exemplo, 5 por cento por peso de 5 cloreto de amônio ou 10 por cento de ácido acético glacial. Em muitos casos, quando são utilizados fluidos que são incorporações da presente invenção, pouca ou nenhuma pré-descarga ou pós-descarga é necessária. Se for desejada uma pós-descarga, precisa ser somente cloreto de amônio. Isto 10 porque os fluidos que são incorporações da presente invenção são mais compatíveis com sódio, potássio, cálcio e petróleo bruto do que com a maioria dos outros fluidos de tratamento que contêm fluoretos.

A quantidade ideal de bifluoreto de amônio para um 15 dado tratamento no qual argila deve ser dissolvida é ditada primariamente pela temperatura, pela quantidade do próprio material muito prontamente dissolvido presente, tal como CaCO_3 , e pela presença de outros cátions que não aqueles de silício e alumínio, tais como aqueles de sódio, potássio e 20 cálcio, que podem formar fluoretos insolúveis sob certas condições. Em baixas temperaturas, tal como aproximadamente 200 °F (aproximadamente 93 °C), grandes quantidades de silício podem ser mantidas na solução, mas sais amônio-alumínio-fluoreto precipitam. A maioria das incorporações 25 da invenção do fluido estimula arenitos em baixas temperaturas. Em temperaturas mais elevadas, ou na presença

de quantidades significantes de carbonatos contendo magnésio ou cálcio, a quantidade de bifluoreto de amônio usada deve ser menor. Por exemplo, a 250 °F (121 °C), núcleos de arenito Berea são estimulados por um fluido
5 contendo 20 % em peso de DAE ativo e 3 % em peso de bifluoreto de amônio, mas são prejudicados por um fluido contendo 20 % em peso de DAE ativo e 5 % em peso de bifluoreto de amônio. A 300 °F (149 °C), mais precipitados de silício e menos bifluoreto de amônio devem ser
10 utilizados. Sem ser limitado pela teoria, mas acreditamos que estes efeitos se devem substancialmente às alterações no equilíbrio do complexo nas equações (6-8) acima, de modo que o alumínio se precipita na forma de sais amônio-alumínio-fluoreto a baixas temperaturas ao mesmo tempo em
15 que deixa fluoreto em excesso disponível para a manutenção de uma quantidade substancial de silício em solução. Em temperaturas mais elevadas, o amônio é liberado do sal e o agente quelante pode lixiviar alumínio (de minerais como argilas) que também formam complexos com o agente quelante
20 e o fluoreto. Por exemplo, acreditamos que aproximadamente 2 % em peso de bifluoreto de amônio podem ser utilizados com DAE até aproximadamente 250 °F (121 °C), ou com arenitos tendo até aproximadamente 2 % em peso de carbonatos, mas o limite é de aproximadamente 1 % em peso
25 de bifluoreto de amônio em temperaturas mais altas, ou com arenitos tendo conteúdos maiores de carbonato. Com

conteúdos de carbonato acima de aproximadamente 5 por cento, o bifluoreto de amônio deve ser limitado a aproximadamente 0,5 % em peso. Sem ser limitado pela teoria, mas acreditamos que a sílica produzida por excesso de bifluoreto de amônio é mais danosa do que os sais de alumínio que podem precipitar em temperaturas mais baixas. Na maioria dos casos, 1 % em peso de bifluoreto de amônio será a concentração de escolha; em alguns casos, até 2 % em peso de bifluoreto de amônio podem ser escolhidos; em poucos casos, pode ser possível usar até aproximadamente 5 % em peso de bifluoreto de amônio.

Os principais atributos das incorporações do fluido da invenção são que, em comparação com outros fluidos utilizados para dissolver aluminossilicatos abaixo do nível de petróleo, os fluidos são tolerantes ao cálcio, tolerantes ao ferro, insensíveis aos tipos de aluminossilicatos presentes, podem ser utilizados em uma ampla variação de temperatura, e são compatíveis com petróleo bruto. As incorporações do fluido da invenção são usadas em incorporações do método da invenção de maneiras convencionais, com exceção de que eles podem exigir pouco ou nenhum aditivo de inibição de corrosão ou aditivo de controle de argilas, e eles podem exigir pouco ou nenhum tratamento com pré-descarga ou pós-descarga. Os fluidos também podem não necessitar serem retardados (por exemplo, a viscosidade ou formação de emulsões). Entretanto,

- inibidores de corrosão, aditivos de controle de argilas, pré-descargas, pós-descargas e métodos para retardamento podem ser utilizados dentro do escopo das incorporações da invenção. Os fluidos de incorporações da invenção podem
- 5 dissolver uma quantidade de argila de até 9:1 de ácido de lama com dissolução simultânea de grandes quantidades de cálcio, e eles geram dissolução mínima de zeólitos e são menos danosos para argilas sensíveis a ácidos ou feldspatos do que fluidos contendo HCl ou concentrações maiores de HF.
- 10 Eles também são mais seguros para o quadro de funcionários.

Foram conduzidos experimentos usando os seguintes materiais, equipamentos e procedimentos:

- Preparação Mineral: Cinco minerais foram utilizados: caulinita $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, montmorilonita
- 15 $\text{Ca}_{0.17}\text{Al}_{2.3}\text{Si}_{3.7}(\text{OH})_2$, analcima $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, clorita $(\text{Mg}(\text{Fe}))_5\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8$, illita $(\text{K},\text{H})\text{Al}_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ e albita $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$. Todos os solventes foram preparados a partir de substâncias químicas de grau laboratorial. Os
- minerais foram esmagados em um saco plástico, e em seguida
- 20 moídos até chegarem em um pó fino usando um gral e um pilão.

- Reator de Lama: Foram usadas altas proporções de argila (aproximadamente 9/1 por peso de fluido para aluminossilicato). Nestes testes, nunca houve fluido
- 25 suficiente para dissolver completamente o mineral, e então as reações secundárias são especialmente importantes para

os resultados finais. O reator de lama foi obtido da Parr Instrument Co., Moline, IL, EUA. A célula de teste é um reator de pressão Parr série 4500 modificado, com uma capacidade nominal de 1 litro de fluido. O reator foi

5 agitado (100 rpm) usando um impulsor com 3 lâminas acionado por um motor elétrico acoplado com acionamento magnético. Também foi adaptado na célula um tubo de imersão para remover amostras e um regulador de contrapressão, que foi ajustado em 50 psig. O corpo do reator e as superfícies

10 internas umedecidas foram construídos de metal Hastelloy B. Todas as linhas de conexão eram de aço inoxidável 316 e o frasco de transferência aquecido foi construído com aço inoxidável 316 revestido com Teflon. Para conduzir cada teste, aproximadamente uma razão de peso de 9/1 de fluido

15 com argila (por exemplo, 70 g de argila pesada) foi colocada em um alinhador de Teflon, que em seguida foi colocado na célula, que fechada e aquecida até a temperatura de teste (com uma pequena quantidade de pressão de nitrogênio). O fluido de teste (aproximadamente 650 g de

20 líquido pesado) foi bombeado para o interior do frasco de transferência, que também foi aquecido até a temperatura de teste. Quando ambas as câmaras atingiram a temperatura de teste, o fluido de teste foi transferido para a câmara contendo a argila agitada (a 100 rpm) e o tempo de teste

25 foi iniciado. Em intervalos apropriados, pequenas amostras de fluido eram retiradas da câmara, imediatamente filtradas

através de um filtro de 0,45 micrômetro, pesadas e diluídas com 2 por cento de ácido nítrico. Em todas as realizações, não foram retirados mais do que 10 por cento do volume total de líquido durante o teste.

5 Algumas reações preliminares foram efetuadas com 100 ml do fluido de tratamento e com 2 g de argila em testes estáticos conforme se segue: As amostras foram colocadas em um forno a 180 °F (82 °C) durante 24 horas. A solução foi periodicamente amostrada e as concentrações de
10 silício e de alumínio foram determinadas usando Espectômetro de Emissão Ótica com Fonte de Plasma Acoplado por Indução (ICPOES).

A preservação das amostras com ácido nítrico é uma etapa crítica para a manutenção da integridade das
15 concentrações de metal das amostras originais. As amostras foram analisadas usando ICPOES, normalmente dentro de um período de 24 horas após o teste. As concentrações de silício e de alumínio são expressas em mg/kg de fluido com base na concentração de peso do fluido na câmara de teste
20 no momento da retirada da amostra. O pH do fluido foi determinado usando uma sonda de pH resistente a HF e um instrumento calibrado na faixa de pH de 1,0 até 4,0. O peso final da argila foi determinado após filtração, lavando com água DI e secando durante 24 horas a 200 °F (93 °C) durante
25 24 horas.

As substâncias químicas do tratamento avaliadas

foram "HEDTA" (o termo usado na discussão dos resultados do experimento para HEDTA trissódico, 40 por cento ativo, ajustado para um pH de aproximadamente 4,0 com HCl); "DAE" (o termo usado na discussão dos resultados do experimento para EDTA diamônio, usado em várias concentrações, normalmente 50 por cento do produto comercial (que é 40 por cento ativo), o que dá uma solução 20 por cento ativa, tendo um pH nominal de aproximadamente 4,5 até aproximadamente 5,0, mas em alguns testes ajustado para um pH de aproximadamente 6,5 com amônia para estabilizar o bifluoreto de amônio na solução); e "CSA" ("Ácido de Estimulação Cítrica"; o termo usado na discussão de resultados do experimento para um fluido consistindo de 13 por cento de ácido cítrico, 5 por cento de bifluoreto de amônio, 2,5 por cento de ácido bórico e HCl para ajustar o pH para aproximadamente 1,5). Poucos outros solventes foram utilizados para comparação.

Testes de inundação de Núcleo: Os teste de inundação de núcleo foram realizados utilizando arenito Berea. Os núcleos de Berea foram tratados com vários solventes diferentes. Uma contra-pressão de 600 psig foi utilizada para manter CO₂ em solução. Os núcleos de Berea foram testados a 200, 250, 300 ou 350 °F (93, 121, 149 ou 177 °C) e uma taxa de fluxo constante de 5 ml/min. O teste consistiu de dois estágios de KCl (bombeados em direções opostas) para estabelecer a permeabilidade inicial, seguido

por 10 ou 15 volumes de poro do fluido de tratamento e um estágio de KCl final (10 PV) (pós-descarga) para estabelecer a permeabilidade final, e, conseqüentemente, a quantidade de estimulação/dano conseguida. Amostras foram

5 coletadas em intervalos regulares e analisadas para Al, Ca e Si pela Espectroscopia de Emissão Ótica com Fonte de Plasma Acoplado por Indução (ICPOES) para todos os três estágios.

Análises Químicas: Todas as análises de solução,

10 com exceção de fluoreto solúvel (F), foram realizadas usando ICPOES. As análises de fluoreto foram conduzidas com o uso de métodos de eletrodo íon específico para fluoreto. Muitos dos alumiossilicatos assim como produtos de reação foram analisados usando método de difração de raio X (DRX)

15 para amostras em pó [policristais]. Várias amostras dos produtos de reação de argila foram analisadas para determinar a quantidade de sílica amorfa (não visível pelo DRX) usando ^{29}Si NMR em estado sólido.

O arenito Berea usado foi determinado por difração

20 de raio X para amostras em pó [policristais] como sendo de 87 por cento de quartzo, 3 por cento de feldspato de potássio, 2 por cento de feldspato de cálcio-sódio, 5 por cento de ilita, 2 por cento de caulinita e 1 por cento de clorita, com traço de calcita. Deve ser entendido que há

25 muitos arenitos com muitas minerologias e que o arenito usado nestes experimentos estava sem danos, ou seja, não

continha nenhum sólido de perfuração, escamas, precipitados, partículas que tinham migrado para ele ou outros contaminantes.

Todas as composições são dadas em ingrediente ativo

5 em % em peso. A Tabela 1 apresenta o ppm de silício e de alumínio em solução e o % em peso de silício e alumínio dissolvido em experimentos de dissolução de caulinita em uma razão de peso de 9/1 de fluido/argila no reator de lama com vários fluidos, em vários pHs e temperaturas durante

10 aproximadamente 4 horas. A Tabela 2 mostra testes de inundação de núcleo de arenito Berea a 350 °F (177 °C) com vários fluidos. A tabela fornece as permeabilidades inicial e final em mD; o aumento na permeabilidade por cento; o ppm máximo ("pico") em solução em qualquer ponto durante o

15 experimento e o mg total removido durante o experimento para alumínio, cálcio e silício; e a perda de peso total em g do núcleo como resultado do experimento. Os pesos de núcleos iniciais estavam tipicamente ao redor de 160 g. Na Tabela 2, DPM estava presente em uma concentração de 10 %

20 em peso quando listado; SURF é uma formulação surfactante contendo alguns álcoois leves e uma betaina, presente em uma concentração de 0,5 % em peso quando listado. A Tabela 3 mostra testes de núcleo de arenito Berea em várias temperaturas com 50 % em peso como recebido de DAE e vários

25 componentes. Ela mostra o ppm máximo ("pico") em solução em qualquer ponto durante o experimento e o mg total em

solução no final do experimento para alumínio, cálcio e silício; e a razão da permeabilidade final com a permeabilidade inicial. O Inibidor de Escama A contém dietileno triaminapenta (ácido fosfônico de metileno) e

5 Inibidor de Escama B contém uma mistura de fosfanato de propriedade.

A Figura 1 mostra ppm de alumínio e silício em solução após tratamento de caulinita (usando 100 ml de fluido de tratamento e 2 g de argila em testes estáticos)

10 com 50 % em peso como recebido (20 % em peso ativo) de HEDTA trissódico a 176 °F (80 °C) durante 24 horas e quantidades variadas de bifluoreto de amônio de 0 a 5 % em peso. A Figura 2 mostra o ppm de alumínio e silício em solução após o tratamento de caulinita (usando 100 ml de

15 fluido de tratamento e 2 g de argila em testes estáticos) com 50 % em peso como recebido (20 % em peso ativo) de DAE a 176 °F (80 °C) durante 24 horas e quantidades variadas de bifluoreto de amônio de 0 a 5 % em peso. A Figura 3 mostra o ppm de alumínio e silício em solução após tratamento de

20 caulinita (no reator de lama com uma razão de peso de fluido com argila em proporção de 9:1, com amostras retiradas aos 90 e 240 minutos) com 50 % em peso como recebido (20 % em peso ativo) de DAE a 212 °F (100 °C) e quantidades variadas de bifluoreto de amônio de 0 a 5 % em

25 peso.

Exemplo 1. Certos agentes quelantes, tais como triacetato

hidroxietil-etilenodiamina tri-sódico (que chamaremos de "HEDTA" nestes exemplos) e etilenodiaminotetracético diamônio dissódico (que chamaremos de "DAE" nestes exemplos) são mais eficazes para aumentar a permeabilidade

5 de núcleos de arenito Berea curtos (seis polegadas [15,24 cm]) em temperaturas abaixo de aproximadamente 250 °F (121 °C) do que qualquer fluido convencional contendo HF (gerado a partir de precursor de difluoreto de amônio) que foi testado. Por outro lado, testes de dissolução mineral no

10 reator de lama mostraram que estes agentes quelantes não dissolvem muito de qualquer um dos minerais testados. Com caulinita, após 4 horas a 212 °F (100 °C) em 50 por cento de HEDTA, a concentração de alumínio é de aproximadamente 80 ppm e a concentração de silício é de aproximadamente 60

15 ppm; após 4 horas a 302 °F (150 °C), a concentração de alumínio é de aproximadamente 1100 ppm e a concentração de silício é de aproximadamente 450 ppm. Entretanto, após 4 horas em ácido de lama com proporção de 9:1, em apenas 149

20 10.000 ppm e a concentração de silício é de aproximadamente 100 ppm. (O limite de solubilidade para o silício é de aproximadamente 500 ppm nesta temperatura). O HEDTA pode manter silício em solução, mas sua capacidade de dissolução total é muito baixa. Por outro lado, após 4 horas a 212 °F

25 (100 °C) em 50 por cento de DAE, a concentração de alumínio é de aproximadamente 450 ppm e a concentração de silício é

de aproximadamente 350 ppm; após 4 horas a 302 °F (150 °C), a concentração de alumínio é de aproximadamente 2200 ppm e a concentração de silício é de aproximadamente 475 ppm. O DAE é muito mais reativo do que o HEDTA, mesmo embora o pH da solução de DAE é de aproximadamente 4,5, contra aproximadamente 4 para HEDTA. Sem ser limitado pela teoria, mas crê-se que o aumento de reatividade do DAE pode ser devido aos prótons fornecidos pelos íons amônio. De modo semelhante, outros dados não fornecidos aqui mostram que DAE remove mais magnésio e alumínio de clorita e mais alumínio de illita do que HEDTA, e cada um dissolve silício até seu limite de solubilidade; nenhum deles dissolve mais analcima ou albita.

Os dados de inundação de núcleo na Tabela 2 mostram que HEDTA e DAE (filas 1 e 5) produzem aumentos dramáticos na permeabilidade de Berea ao mesmo tempo em que removem muito pouco silício ou alumínio, mas muito cálcio (especialmente o DAE). Em comparação, ácido de lama ou mesmo 15 % de HCl (filas 14 e 15) removem muito mais alumínio, e quantidades comparáveis de cálcio e silício que os quelantes, mas geram aumentos muito menores em permeabilidade. Eles mostram o silício em pico mais alto, especialmente o ácido de lama, mas não conseguem mantê-lo na solução. De modo interessante, EDTA tetramônio e o EDTA tetrassódico (filas 9, 10 e 12) não foram tão eficazes quanto HEDTA ou DAE, mas ainda foram melhores do que os

ácidos minerais. Devido à solubilidade relativamente baixa de EDTA tetrassódico, foi usado ou com metade da força ou com o pH ajustado para 6 com HCl (o que fosse mais solúvel). Observe que a adição de solvente mútuo DPM e de um surfactante aumentou o incremento de permeabilidade tanto para HEDTA quanto para DAE (filas 3 e 7).

Estes resultados mostram que certos agentes quelantes, especialmente DAE, mais especificamente com surfactante e solvente mútuo acrescentados, pode ser muito eficaz para aumentar a permeabilidade de arenito Berea. Entretanto, eles não são muito eficazes na remoção de sílica nem de aluminossilicatos. Se o dano deve ser removido, que é a razão habitual para estimular arenitos, então a melhora de sua performance pode ser benéfica.

Exemplo 2. A adição de bifluoreto de amônio nos fluidos contendo os agentes quelantes aumenta em muito a quantidade de alumínio removida de caulinita e arenito Berea, mas não melhora a estimulação do arenito Berea. Compare, por exemplo, as filas 23 e 24 na Tabela 1 para HEDTA, e as filas 10 e 11 para DAE, que mostram dissolução bastante aumentada de alumínio de caulinita com a adição de 1 % em peso de bifluoreto de amônio (especialmente para DAE, especialmente quando as temperaturas são consideradas) com pequena alteração em silício. Entretanto, as filas 1 e 2 da Tabela 2 para HEDTA, e as filas 5 e 6 para DAE, mostram que o bifluoreto de amônio diminui significativamente a

melhora de permeabilidade para HEDTA, e teve pouco efeito sobre a melhora de permeabilidade para DAE. Estes resultados mostram que a permeabilidade de um arenito prejudicado pela presença de caulinita nos poros seria

5 melhorada pela combinação apropriada de quelante/bifluoreto de amônio. Entretanto, observe a partir das filas 12 e 13 da Tabela 2 que o bifluoreto de amônio não melhora a performance de Na_4EDTA ; o íon amônio ajuda. Além disso, pode ser observado a partir dos dados na Tabela 2, que a

10 adição de bifluoreto de amônio abaixou a melhoria de permeabilidade (embora sempre tenha havido ainda uma melhoria) em cada caso exceto quando o quelante era DAE e um solvente mútuo e surfactante eram incluídos (fila 8). Aqui não é mostrado, mas na maioria destes casos houve

15 substancialmente mais silício dissolvido na descarga de KCl usada para estabelecer a permeabilidade final após a etapa de tratamento quando o bifluoreto de amônio foi incluído no tratamento do que quando não foi. Sem ser limitado pela teoria, mas crê-se que isto indica a mobilização de silício

20 inicialmente dissolvido de aluminossilicatos inicialmente dissolvidos, por causa dos altos valores de alumínio dissolvido. Crê-se também que o aumento de permeabilidade quando solvente mútuo e surfactante foram incluídos se deveu à remoção ou à estabilização de partículas

25 inicialmente presentes, ou precipitadas, ou ambos. Mesmo com bifluoreto de amônio, há re-precipitação de silício

inicialmente dissolvido, mas, com DAE, há menos (em comparação com ácidos minerais), e com DPM e surfactantes é menos lesivo. Sem ser limitado pela teoria, mas cremos que os surfactantes/solventes mútuos mantêm qualquer silício re-precipitado disperso.

Exemplo 3. Uma vez que o arenito Berea usado consistia de vários minerais, mas não foi prejudicado, a dissolução do arenito Berea não foi um bom experimento para avaliar a capacidade de vários fluidos de tratamento para dissolver minerais específicos que podem causar dano em formações produtoras de hidrocarbonetos. Por conseguinte, para determinar o efeito de variação da composição de fluido de tratamento, foram realizados os experimentos de dissolução de caulinita. A Figura 1 mostra o ppm de alumínio e de silício em solução após o tratamento de caulinita (usando 100 ml de fluido para tratamento e 2 g de argila nos testes estáticos) com 50 % em peso como recebido (20 % em peso ativo) de HEDTA a 176 °F (80 °C) durante 24 horas e quantidades variadas de bifluoreto de amônio de 0 a 5 % em peso. Parece não haver nenhum benefício na adição de bifluoreto de amônio ao HEDTA triessódico nesta temperatura, provavelmente devido à baixa solubilidade de NaF ("HEDTA" é na verdade HEDTA triessódico e contém mais de 5 por cento de sódio). Entretanto, as filas 23 e 24 da Tabela 1 mostram que a adição de bifluoreto de amônio no HEDTA em temperatura de aproximadamente 145 - 150° C

(aproximadamente 293 - 302 °F) aumenta o alumínio em solução, embora não aumente o silício em solução.

Os experimentos mostrados nas filas de 1 até 4 mostram como o pH afeta o comportamento com ácido cítrico como o quelante e uma quantidade relativamente grande de bifluoreto de amônio. Em um pH de aproximadamente 4,7 a 4,8, o silício é mantido em solução, mas o alumínio precipita; quando HCl é acrescentado para diminuir o pH, o alumínio é mantido em solução, mas o silício precipita.

Embora não seja mostrado, o ácido bórico nos experimentos das filas 3 e 4 também diminuíram a velocidade das reações; as concentrações máximas de silício e alumínio no sobrenadante foram alcançadas após aproximadamente 30 minutos no experimento da fila 1; no experimento da fila 3, a concentração máxima de alumínio foi alcançada após aproximadamente 50 minutos e a concentração máxima de silício após aproximadamente 150 minutos. (Também não está mostrado que o ácido bórico diminuiu a velocidade da reação de DAE no experimento da fila 8 aproximadamente do mesmo jeito que reduziu a velocidade na reação de ácido cítrico no experimento da fila 3). A fila 5 mostra que aproximadamente a mesma quantidade de DAE como ácido cítrico não é eficaz, mas a fila 6 mostra que com mais DAE, não apenas o fluido é eficaz, mas o mais importante, ele mantém tanto silício quanto alumínio em solução. Estes experimentos mostram um resultado muito importante. Quando

aproximadamente 12 por cento ativo de DAE estava presente a 149 °F (65 °C), muito pouco alumínio estava em solução, mas a quantidade teórica de silício (com base na razão de 6:1 de fluoreto:silício) foi dissolvida. O precipitado foi

5 identificado pelo DRX para amostras em pó como fluoreto de alumínio. Entretanto, quando aproximadamente 20 por cento ativo de DAE estavam presentes a 149 °F (65 °C), mais alumínio e menos silício foram constatados em solução. Crê-se que isto se deve ao fato do alumínio estar parcialmente

10 presente como um complexo alumínio-EDTA-fluoreto. Não está mostrado que a concentração de silício foi quase constante no experimento da fila 6 após aproximadamente 15 minutos, enquanto que a concentração de alumínio foi muito baixa para a primeira hora e ainda foi elevada após 4 horas.

15 Exemplo 4. Foi investigado o efeito da concentração de bifluoreto de amônio sobre a dissolução de caulinita com DAE. A Figura 2 mostra o ppm de alumínio e de silício em solução após tratamento de caulinita (usando 100 ml de fluido para tratamento e 2 g de argila em testes estáticos)

20 com 50 % em peso como recebido (20 % em peso ativo) de DAE a 176 °F (80 °C) durante 24 horas e quantidades variadas de bifluoreto de amônio de 0 a 5 % em peso. Neste caso específico, a concentração mais elevada de alumínio no sobrenadante ocorreu em uma concentração de bifluoreto de

25 amônio de aproximadamente 1 por cento, enquanto que a concentração mais elevada de silício ocorreu com pelo menos

5 por cento de bifluoreto de amônio. As concentrações de silício e de alumínio foram aproximadamente iguais com por volta de 2 por cento de bifluoreto de amônio.

A Figura 3 mostra o ppm de alumínio e silício em
5 solução após tratamento de caulinita (no reator de lama com uma razão de peso de fluido com argila em proporção de 9:1, com amostras tiradas a 90 e 240 minutos) com 50 % em peso como recebido (20 % em peso ativo) de DAE a 212 °F (100 °C) e quantidades variadas de bifluoreto de amônio de 0 a 5 %
10 em peso (os experimentos em filas 10-15 na Tabela 1). A solubilidade máxima de silício em água é de aproximadamente 500 ppm a 302 °F (150 °C); é provável que até aproximadamente 2 por cento de bifluoreto de amônio nestes experimentos a 302 °F (150 °C) o máximo foi tudo o que foi
15 observado. Sem ser limitado pela teoria, mas parece que abaixo deste valor, havia apenas bifluoreto de amônio suficiente para fornecer fluoreto suficiente para formar o complexo alumínio-EDTA-fluoreto e essencialmente apenas alumínio adicional foi dissolvido. Com quantidades maiores
20 de fluoreto, entretanto, mais silício ficou em solução durante tempos mais longos, e menos alumínio dissolveu (ou ficou em solução). Deve ser observado que em concentrações mais elevadas de bifluoreto de amônio, tal como 5 por cento, o ácido EDTA precipita de uma solução de DAE e
25 bifluoreto de amônio após aproximadamente de meia a uma hora em temperatura ambiente. Isto pode ser evitado ao

elevar o pH da solução inicial, por exemplo, para aproximadamente 6,5 com amônia. A fila 16 na Tabela 1 mostra que isto aumenta em muito a solubilidade de alumínio e diminui a solubilidade de silício; a fila 9 da Tabela 1

5 mostra que o aumento do pH para mais de 8,9 diminui a solubilidade do alumínio, mas aumenta a solubilidade do silício. Isto ainda mostra como as incorporações da invenção podem ser manipuladas ao se ajustar o pH inicial e o conteúdo de íons amônio, neste caso em conteúdo total

10 constante de flúor. Observe que, de acordo com o equilíbrio mostrado acima na equação (5), elevar o pH pela adição de amônia diminuirá a quantidade de HF gerada; em um pH acima de 6, a quantidade de HF disponível é bem menor em temperaturas abaixo de aproximadamente 212 °F (100 °C).

15 Em um outro experimento, a fila 18 da Tabela 1, a dissolução de caulinita em 20 por cento ativo de DAE com 1 por cento de bifluoreto de amônio a 302 °F (150 °C) resultou em quase 10.000 ppm de alumínio em solução, mas não sendo superior a aproximadamente 500 ppm de silício.

20 Novamente, crê-se que um complexo alumínio-EDTA-fluoreto foi formado e nenhum fluoreto ficou disponível para aumentar a dissolução de silício. Acima desta variação de pHs inicial e final, $\text{Al}(\text{OH})_3$ precipitaria se EDTA não estivesse presente. Em um outro experimento, não mostrado,

25 com 20 por cento ativo de DAE e 5 por cento de bifluoreto de amônio a 248 °F (120 °C) durante 4 horas, DRX para

amostras em pó dos sólidos recuperados mostrou a principal fase cristalina como sendo fluoreto de alumínio e amônio, com muito pouca caulinita. A sílica amorfa deve ter estado presente, mas não seria detectada pelo DRX para amostras em

5 pó. Estes resultados são consistentes com reações 6-8 acima mostradas.

Exemplo 5. A dissolução de outros minerais foi examinada em 20 por cento ativo de DAE e 5 por cento de bifluoreto de amônio a 212 °F (100 °C) durante 4 horas. O ppm de metal no

10 sobrenadante no final de cada teste é mostrado abaixo, com caulinita para comparação:

	Al	Si	Na	Mg	Ca
<u>K</u>					
15	Analcima	192	3410	200	
	Clorita	100	1680		150
	Caulinita	5860	1940		
20	Ilita	1100	3600		
	750				
	Albita	100	3350	tr	
	Montmorilonita		950	2500	
25		400			

Pode ser observado que, para outros minerais

testados, o fluido DAE/bifluoreto de amônio muito eficazmente dissolveu e manteve em solução mais silício do que alumínio. Em um outro conjunto de reações (não mostrado) quando o pH do fluido foi elevado de

5 aproximadamente 5 para aproximadamente 6,5 com íon amônio, a dissolução de cada um dos outros minerais foi aproximadamente a mesma. Após estes experimentos, as análises de DRX para amostras em pó mostraram que os resíduos de caulinita e illita continham $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$, o

10 resíduo de clorita continha $\text{NH}_4\text{MgAlF}_6$, e o resíduo de analcima continha $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$. Para comparação adicional, a 212 °F (100 °C) durante 4 horas, ácido de lama em proporção de 9:1, que tem um pH bem mais baixo, dissolve mais alumínio e menos silício de cada um destes minerais do que

15 20 por cento ativo de DAE/5 por cento de bifluoreto de amônio a pH 5.

Exemplo 6. Um problema sério com ácido de lama é que quando ele entra em contato com íons cálcio, CaF_2 é precipitado. Conseqüentemente, pré-descargas, espaçadores e outras

20 técnicas devem ser utilizados para evitar que isto ocorra sempre que exista qualquer carbonato em arenito sendo tratado, o que muito freqüentemente é o caso. Os experimentos de dissolução foram efetuados com 71 por cento de caulinita e 29 por cento de CaCO_3 a 257 °F (125 °C)

25 durante 4 horas; trata-se de uma concentração de CaCO_3 de duas a três vezes maior do que normalmente seria encontrado

em arenitos. Com 20 por cento ativo de DAE e 1 por cento de bifluoreto de amônio, quase 1 por cento de Ca foi mantido em solução, a dissolução da caulinita foi semelhante para testes com caulinita pura, e DRX para amostras em pó não
5 mostrou nenhum CaF_2 nos sólidos. Quando a concentração de bifluoreto de amônio foi aumentada para 2,5 por cento, a caulinita ainda dissolveu, e ainda havia quase 0,5 por cento de Ca em solução, mas CaF_2 pôde ser observado no
10 os fluidos de estimulação de matriz de arenito são tolerantes de Ca, mas ainda minerais dissolvidos podem ser formulados.

Exemplo 7. Testes de inundação de núcleo foram efetuados com núcleos de Berea e DAE a pH 6,5 com 2, 3 e 5
15 % em peso de bifluoreto de amônio (e com 2 % em peso de fluoreto de amônia e ou 2 % em peso de ácido bórico ou 0,5 % em peso de inibidor de escama) a 95, 123 e 149 °C (203, 253 e 300 °F). Os resultados são mostrados na Tabela 3. (Deve ser lembrado que os núcleos de Berea não tinham
20 danos; um tratamento capaz de aumentar a permeabilidade de uma formação prejudicada pela remoção de certos materiais pode aumentar a permeabilidade de um núcleo limpo de Berea). Para cada uma das composições, com o aumento da temperatura, as quantidades de alumínio removido e em
25 solução aumentaram, e as quantidades de silício removido e em solução diminuíram. As quantidades de cálcio removido e

em solução foram substanciais em todos os casos. Com 5 por cento de bifluoreto de amônio, as permeabilidades de núcleo foram diminuídas em cada temperatura; com 3 por cento de bifluoreto de amônio, a permeabilidade foi aumentada nas

5 duas temperaturas mais baixas, mas diminuiu ligeiramente na temperatura mais elevada. Com 2 por cento de bifluoreto de amônio, as permeabilidades foram mais próximas à inalterada do que com outras composições. Com 2 por cento de bifluoreto de amônio e 2 por cento de ácido bórico, as

10 permeabilidades foram todas aumentadas, às vezes substancialmente, e as quantidades de alumínio e de silício removidos e em solução foram diminuídas. Os inibidores de escamas aumentaram ou diminuíram modestamente as quantidades de alumínio ou silício removidos e em solução,

15 mas diminuíram substancialmente a quantidade de cálcio. Em um caso, a injeção de uma pré-descarga de 20 % em peso ativo de DAE sem bifluoreto de amônio aumentou as quantidades de alumínio, silício e cálcio removidos e em solução, mas não afetaram a mudança em permeabilidade.

20 Embora os métodos tenham sido aqui descritos, e sejam mais tipicamente para, produção de hidrocarbonetos, eles também podem ser utilizados em expurgos do poço por injeção e para a produção de outros fluidos, tais como água e salmoura.

	Fluido	HCl	ABF	Quelante	Ácido Bórico	pH Inicial	pH Final	Deg C	Final ppm Al	Final ppm Si	% Al diss.	% Si diss.
1	Cítrico		5	13		4,7	3,3	65	1160	8720	4,7	34,4
2	Cítrico	4	5	13		2,8	0,6	65	13300	1900	54,3	7,5
3	CSA		5	13	2,5	4,78	4	65	1350	5160	5,5	20,4
4	CSA	11	5	13	2,5	1	1	100	11000	215	46,0	1,0
5	DAE		5	12				65	100	6800		
6	DAE		5	20				65	2000	3250		
7	DAE		5	20		5,52	6	65	126	6820	0,5	26,9
8	DAE		5	12	2,5	5,9	6	65	672	1700	2,7	6,7
9	DAE + NH ₃		5	20		8,9	9,5	100	336	1570	1,4	6,2
10	DAE			20		4,5	5	100	438	361	1,8	1,4
11	DAE		1	20		5	7	100	7790	202	31,8	0,8
12	DAE		2	20		5,5		100	8840	200	36,1	0,8
13	DAE		2,5	20				100	6600	583	26,9	2,3
14	DAE		3	20				100	8120	556	33,1	2,2
15	DAE		5	20				100	5860	1940	23,0	9,0
16	DAE		5	20		6,5		100	12000	100	50,0	0,4
17	DAE			20		4,6	5,5	150	2260	460	9,2	1,8
18	DAE		1	20		6,2	8,9	150	9360	400	38,2	1,6

19	DAE			20					150	8850	392	36,0	1,6
20	HEDTA			20		3,9	2,06		100	77	55	0,3	0,2
21	HEDTA			20		3,9	2		130	609	415	2,5	1,6
22	HEDTA			20		3,9	4,6		150	1100	450	4,5	1,8
23	HEDTA			20		3,9	2,06		162	3220	460	13,1	1,8
24	HEDTA			20		4,2	6,5		145	7940	470	32,4	1,9

Tabela 1. Testes de Dissolução de Caulinita em Reator de Lama

	Fluido (% Ativo)	Permeabilidade Inicial, k	Permeabilidade de Final, k	Aumento de Permeabilidade em %	Al pico, Total, ppm	Ca pico, Total, ppm	Ca Total, mg	Si pico, Total, ppm	Si Total, mg	Perda de Peso, g
1	20% HEDTA, pH 4	42	53	26	527	2960	202	503	124	3,3
2	20% HEDTA/1%ABF	15	15,7	5	1130	4370	276	475	113	5
3	20% HEDTA/10%DPM/ 0.5%SURF	14,9	20,6	38	466	5580	289	560	75	7,2
4	20% HEDTA/10%DPM/ 0.5%SURF/1%ABF	17,2	18,5	8	1020	4080	358	571	92	4,1
5	20% DAE	16,7	21,6	29	867	8290	360	548	72	5,2
6	20% DAE/1%ABF	17,5	22,3	27	8710	3950	340	513	80	8,7
7	20% DAE/10%DPM/ 0.5%SURF	18	23,9	33	950	9280	400	527	91	4
8	20% DAE/10%DPM/ 0.5%SURF/1% ABF	16,7	23,05	38	7780	9280	407	436	34	6
9	20% (NH ₄) ₄ EDTA	14,6	17,2	18	550	7930	328	439	29	4,2
10	20% Na ₄ EDTA	21,4	23	8	204	4000	168	200	23	3,4
11	5% Na ₄ EDTA	20,6	20,9	2			124		8	
12	20% Na ₄ EDTA/HCl, pH 6	14,4	15,3	6	480	5700	266	380	44	8,5
13	20%Na ₄ EDTA/HCl/ 1% ABF, pH 6	23,9	25,4	6	1060	4500	278	335	76	6
14	9 % 9/1 Ácido de Lama (HCl/HF)	24,5	27	10	5430	5890	220	1340	167	11,6
15	15% HCl	20,6	21,7	5	11100	8000	284	634	59	9,4

Tabela 2. Testes de Inundação de Núcleo de Arenito Berea, 177° C

	Componente Adicionado	pH	Deg C	% ABF	Al ppm	Al Pico, ppm	Al Total, mg	Ca ppm	Ca Pico, ppm	Ca Total, mg	Si ppm	Pico, ppm	Total Si, mg	E/I Perm
1		6,5	95	5	345		36	3100		363	3480		369	0,85
2		6,5	123	5	900		51	3600		255	2200		107	0,46
3		6,5	149	5	3100		223	3800		253	600		58	0,05
4	Pré-Estágio de DAE	6,5	149	5	6300		445	8700		467	1750		101	0,04
5		6,5	95	3	517		89	2550		357	1970		237	1,26
6		6,5	123	3	1660		118	3600		280	400		50	1,40
7		6,5	149	3	3720		416	4580		400	389		72	0,87
8		6,5	95	2	836		115	3800		461	1630		178	1,23
9		6,5	123	2	2500		190	4710		529	1050		106	0,91
10		6,5	149	2	4350		577	6240		515	536		88	0,99
11	2 % de Ácido Bórico	6,5	95	2	496		58	3900		472	901		106	1,60
12	2 % de Ácido Bórico	6,5	123	2	1300		110	2200		187	600		85	1,08
13	2 % de Ácido Bórico	6,5	149	2	3230		278	6240		530	500		85	1,60
14	0.5 % Inibidor de Escama A	6,5	95	2	903		117	1000		134	2200		257	1,07
15	0.5 % Inibidor de Escama A	6,5	123	2	2570		228	1840		232	1660		185	0,60 (Plugado)
16	0.5 % Inibidor de Escama	6,5	123	2	1150		134	2000		205	1700		206	0,70

17	B	0.5 % Inibidor de Escama	6,5	149	2	3750	432	2640	235	950	128	0,35
----	---	--------------------------	-----	-----	---	------	-----	------	-----	-----	-----	------

Tabela 3. Testes de Inundação de Núcleo de Arenito Berea, 20 Peso % Ativo DAE

- REIVINDICAÇÕES -

1. FLUIDO AQUOSO PARA TRATAMENTO DE CAMPO PETROLÍFERO, caracterizado por compreender uma fonte de fluoreto em uma quantidade capaz de liberar 0,3 a 3,3 % em peso de fluoreto quando em contato com ácido, e de 10 a 40 % em peso de um ácido quelante, em que o logaritmo da primeira constante de estabilidade do ácido quelante com íon alumínio é maior do que 5, e adicionalmente por o pH ser ajustado para entre 3 e 9.

2. FLUIDO AQUOSO PARA TRATAMENTO DE CAMPO PETROLÍFERO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o ácido quelante ser selecionado dentre o grupo consistindo de ácido maléico, ácido tartárico, ácido cítrico, NTA (ácido nitrilotriacético), HEIDA (ácido hidroxietiliminodiacético), HEDTA (ácido hidroxietil-etilenodiaminotetracético), EDTA (ácido etilenodiaminotetracético), CyDTA (ácido ciclohexilenodiaminotetracético), DTPA (ácido dietilenotriamino-pentacético), sais amônia destes, sais lítio destes, sais sódio destes e misturas destes.

3. FLUIDO AQUOSO PARA TRATAMENTO DE CAMPO PETROLÍFERO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 e 2, caracterizado por o ácido quelante ser ácido etilenodiaminotetracético diamônico.

4. FLUIDO AQUOSO PARA TRATAMENTO DE CAMPO PETROLÍFERO, de acordo com qualquer uma das reivindicações

1 a 3, caracterizado por a fonte de fluoreto ser bifluoreto de amônio.

5. FLUIDO AQUOSO PARA TRATAMENTO DE CAMPO PETROLÍFERO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado por a fonte de fluoreto ser fluoreto de amônia.

6. FLUIDO AQUOSO PARA TRATAMENTO DE CAMPO PETROLÍFERO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado por o pH ser ajustado entre 5 e 7.

10 7. FLUIDO AQUOSO PARA TRATAMENTO DE CAMPO PETROLÍFERO, de qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado por compreender ainda mais um membro selecionado dentre o grupo consistindo de um solvente mútuo, um surfactante, ácido bórico e misturas destes.

15 8. MÉTODO DE TRATAMENTO DE UMA FORMAÇÃO SUBTERRÂNEA DE ARENITO, caracterizado por compreender a injeção dentro da matriz da formação de um fluido aquoso para tratamento de campo petrolífero de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes.

20 9. MÉTODO DE REMOÇÃO DA LAMA DE PERFURAÇÃO DE UM POÇO DE PETRÓLEO, caracterizado por compreender a injeção no poço de petróleo de um fluido aquoso para tratamento de campo petrolífero de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 até 7.

25 10. MÉTODO DE LIMPEZA DE UM VEDADOR, compreendendo areia ou escorador, caracterizado por

compreender a injeção no vedador de um fluido aquoso para tratamento de campo petrolífero de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 até 7.

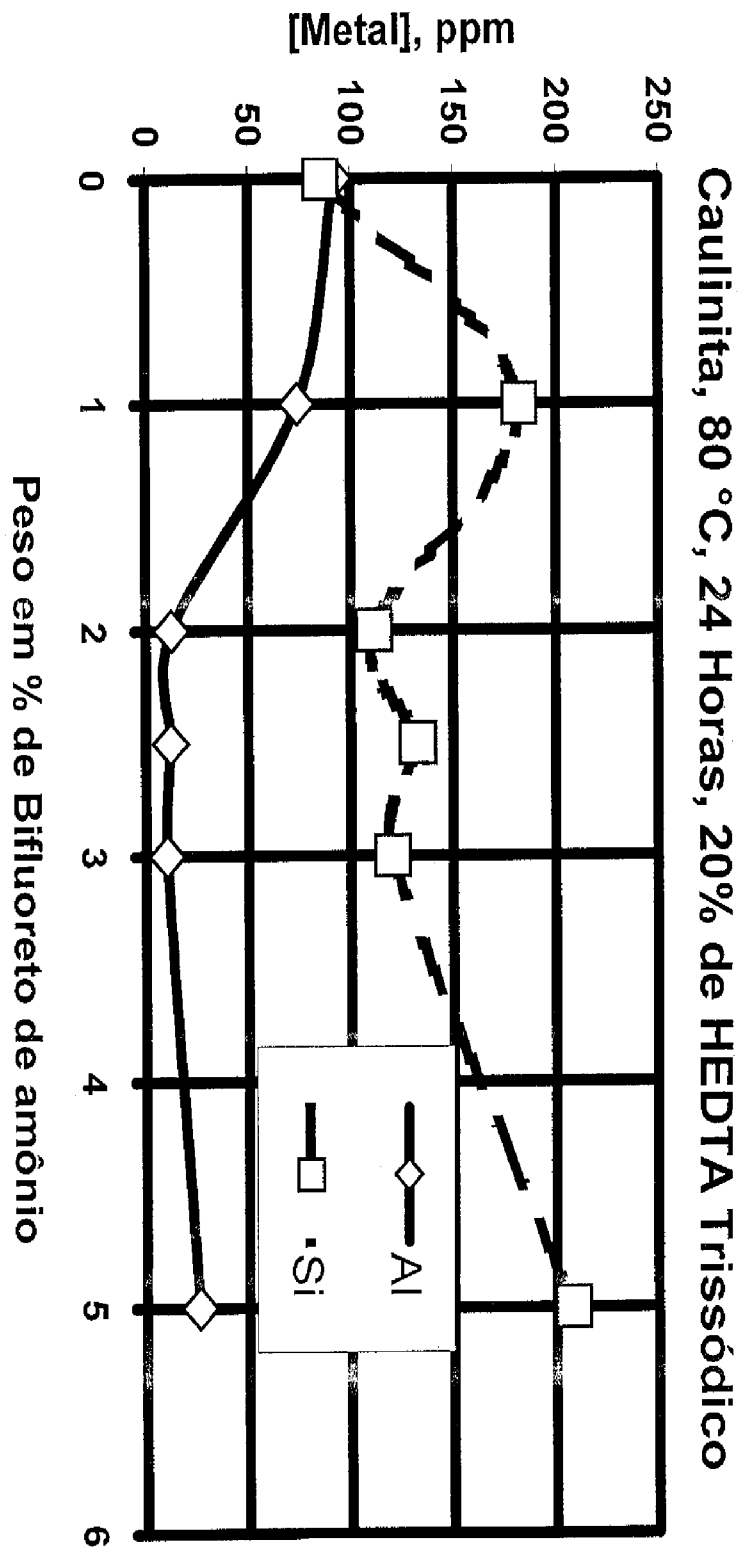


Fig. 1

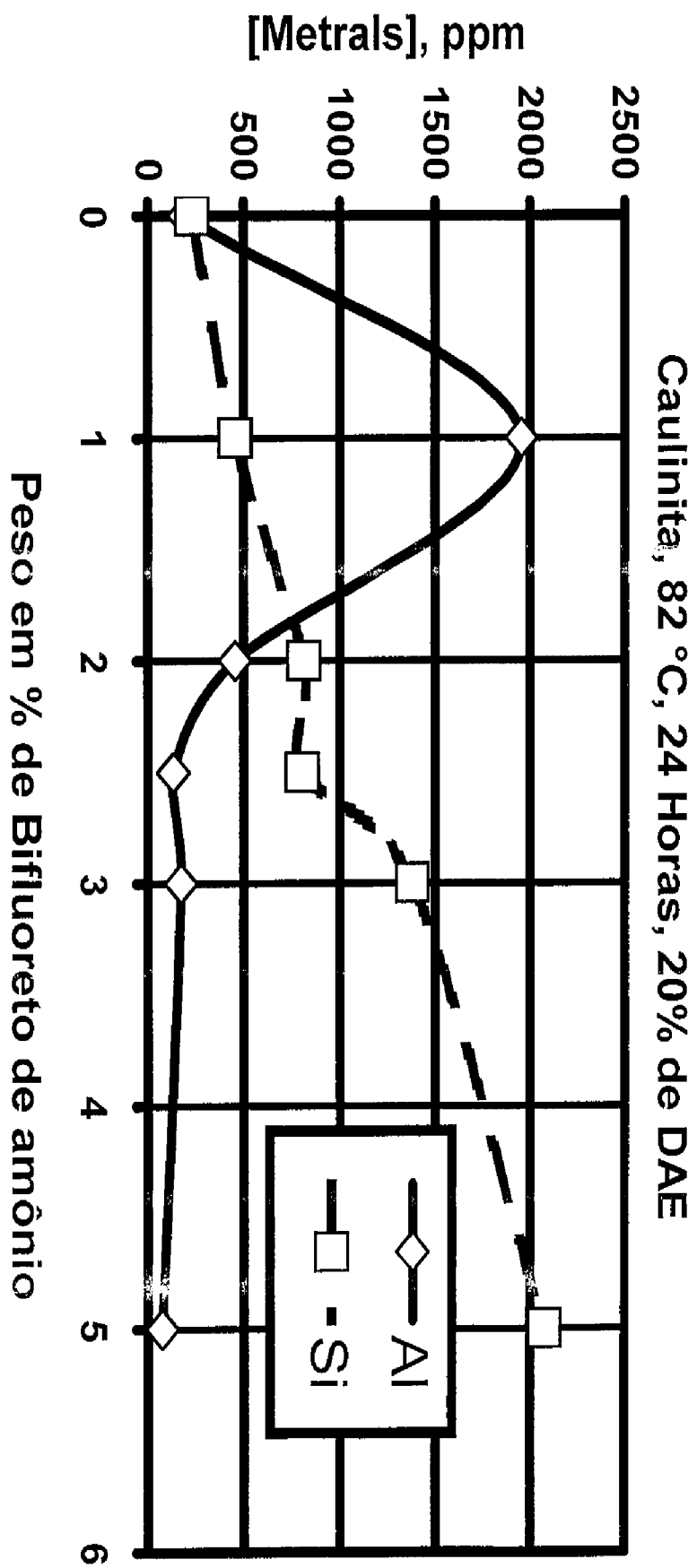


Fig. 2

Dissolução de Caulinita em 20% de DAE a 100° C

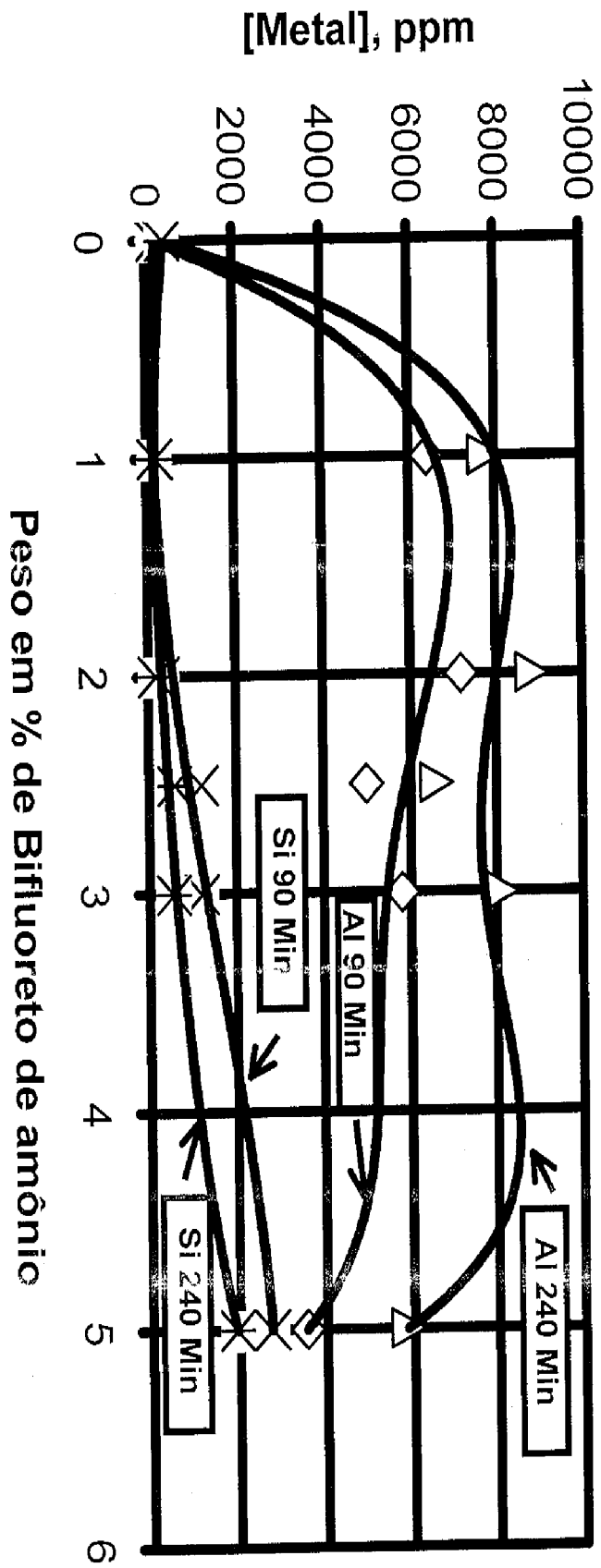


Fig. 3

- RESUMO -

FLUIDO AQUOSO PARA TRATAMENTO DE CAMPO PETROLÍFERO, MÉTODO
DE TRATAMENTO DE UMA FORMAÇÃO SUBTERRÂNEA DE ARENITO,
MÉTODO DE REMOÇÃO DA LAMA DE PERFURAÇÃO DE UM POÇO DE
5 PETRÓLEO, E MÉTODO DE LIMPEZA DE UM VEDADOR

É descrito um fluido aquoso para tratamento de
campo petrolífero contendo um agente quelante e uma fonte
de HF. Este fluido é eficaz para dissolver materiais
siliciosos, tais como argilas, e para manter os materiais
10 dissolvidos em solução. Em especial, é eficaz na prevenção
de re-precipitação de silício inicialmente dissolvido como
sílica e, por conseguinte, reduz o dano aos arenitos com os
quais está em contato. São dados métodos para o uso deste
fluido para a estimulação de matriz de arenito, remoção de
15 componentes de fluido de perfuração contendo argila e
resíduos de filtro de poços de petróleo, fraturamento ácido
de arenito e limpeza dos vedadores com cascalhos e de
escoramento.