

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 4317/82

(51) Int.Cl.⁵ : **C09K 7/02**

(22) Anmeldetag: 29.11.1982

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 6.1990

(45) Ausgabetag: 10.12.1990

(30) Priorität:

2.12.1981 US 326621 beansprucht.

(56) Entgegenhaltungen:

US-PS3679000 US-PS3858652 US-PS4048077 US-PS4147681

(73) Patentinhaber:

HALLIBURTON COMPANY
73533 DUNCAN (US).

(54) MITTEL UND VERFAHREN ZUM SÄUERN UNTERIRDISCHER FORMATIONEN

AT 391 871 B

Die Erfindung betrifft ein geliertes, saures Mittel zum Säuern unterirdischer Formationen und ein Verfahren zum Säuern einer unterirdischen Formation.

Bei einem bekannten sekundären Ölgewinnungsverfahren (US-PS 3 679 000) wird ein gelbildendes Polymeres in wäßriger Lösung in eine ölführende Formation eingebracht, um das darin enthaltene Öl zu verdrängen und der Förderung zugänglich zu machen. Das gelbildende Polymere kann ein Homopolymer eines n-Alkyl-, -Cycloalkyl-, Aalkyl-, -Arylsulfoacryl- oder -methacrylamids sein oder ein Copolymer aus einer solchen Verbindung und Acrylsäure, Acrylamid, N-substituiertem Acrylamid, Methacrylsäure oder Methacrylamid sein.

In einem weiteren bekannten Verdrängungsverfahren (US-PS 3 858 652) dieser Art werden als gelbildende Polymere entweder Homopolymere von substituierten N-Alkyl- oder N-Arylsulfoacrylamiden oder Copolymere aus diesen Verbindungen mit Acrylamid, Acrylsäure, Methacrylamid oder Methacrylsäure verwendet.

Ein bekannter wäßriger Bohrschlamm auf Tonbasis (US-PS 4 048 077) für Tiefbohrungen, der bei Temperaturen bis zu 250 °C und in Gegenwart von Elektrolyten stabil und voll wirksam ist, enthält ein partiell verseiftes Terpolymer aus gegebenenfalls substituiertem Vinylsulfonsäureester (I), Acryl- oder Methacrylamid, -nitril oder -ester (II) und gegebenenfalls N-substituiertem, acyliertem Vinylamin oder N-Vinylpyrrolidon (III).

Eine stabile, selbstumkehrbare Wasser-in-Öl Emulsion (US-PS 4 147 681) zur Verwendung in der Papierfabrikation enthält neben einem Emulgator oder Netzmittel ein wasserlösliches Copolymer zum Beispiel aus Acrylamid und verschiedenen substituierten Acrylamiden und -estern, darunter 2-Acrylamido-2-methylpropan-sulfonsäure und 2-Methacryloyloxyethyl-N-trimethylammonium-methosulfat. Solche Emulsionen werden als Rückhaltemittel, Abfließmittel, Flockungsmittel und Wasserklärungsmittel eingesetzt.

Öl- und Gasansammlungen treten gewöhnlich in unterirdischen porösen und durchlässigen Gesteinsformationen auf. Um in der Formation enthaltenes Öl und Gas zu fördern, wird ein Bohrloch in die Formation getrieben. Das Öl und das Gas sind in vielen Fällen in den Hohlräumen oder Poren der Formation enthalten und sind über Permeabilitäts- oder verbindende Kanäle zwischen den Hohlräumen oder Poren miteinander hydraulisch verbunden. Nachdem das Bohrloch in die Formation getrieben ist, werden Öl und Gas vermittels Fluidexpansion, natürlicher und künstlicher Fluidverdrängung, Schwerkraft-Drainage usw. zum Bohrloch hin verdrängt. Diese verschiedenen Verfahren können gemeinsam oder unabhängig voneinander wirken, um die Kohlenwasserstoffe in die Bohrung durch vorhandene Strömungskanäle zu treiben. In vielen Fällen jedoch kann die Förderung des Bohrlochs durch unzureichende, in das Bohrloch führende Kanäle beeinträchtigt sein. Die Formation wird in vielen Fällen behandelt, um das Vermögen des Formationsgesteins, das Fluid in das Bohrloch zu führen, zu steigern.

Das Säuern einer von einer Bohrung durchdrungenen unterirdischen Formation ist zur Erhöhung der Förderung von Fluiden, z. B. Rohöl, Naturgas usw., aus der Formation breit angewandt worden. Die übliche Technik zum Säuern einer Formation umfaßt das Einführen einer nicht-oxidierenden Säure in die Bohrung unter ausreichendem Druck, um die Säure in die Formation zu pressen, wo sie mit säurelöslichen Bestandteilen der Formation reagiert. Die Technik ist nicht auf Formationen mit hoher Säurelöslichkeit, wie Kalk, Dolomit usw. beschränkt. Sie ist auch auf andere Formationsarten anwendbar, wie Sandstein, der Adern oder Schichten säurelöslicher Bestandteile, wie verschiedene Carbonate, enthält.

Bei der Säurebehandlung entstehen Durchlässe für den Fluidstrom in der Formation, oder bestehende Durchlässe oder Gänge werden vergrößert, was die Förderung von Fluiden aus der Formation stimuliert, Säuerungsvorgänge, bei denen die Säure in die Formation mit zur Bildung von Riesen oder Brüchen in der Formation unzureichendem Druck oder unzureichender Geschwindigkeit eingespritzt werden, werden normalerweise als Matrix-Säuern bezeichnet.

Auch hydraulisches Aufbrechen wird breit angewandt zum Stimulieren Erdöl liefernder unterirdischer Formationen und umfaßt das Einspritzen eines geeigneten Aufbrechfluids über ein eine Formation durchdringendes Bohrloch hinab und in diese Formation unter ausreichendem Druck, um den vom Abraum ausgeübten Druck zu überwinden. Dies führt zur Bildung eines Risses oder Bruchs in der Formation und zur Bildung von Durchgängen, was den Fluidstrom durch die Formation und in das Bohrloch treten läßt. Wenn der Druck des Aufbrechfluids reduziert wird, verhindert ein schwer lösliches Mittel, das in dem Aufbrechfluid zugegen ist, das völlige Verschließen des Risses oder Bruchs. Aufbruch-Säuerungs-Kombinationsverfahren sind auf dem Fachgebiet gut bekannt.

Gelierte, saure Mittel, die vernetzte Polymerisate enthalten, sind beim Säuern oder säuernden Aufbrechen einer unterirdischen Formation eingesetzt worden. Diese Mittel bieten ein erhebliches Problem beim Säuern oder säuernden Aufbrechen einer Formation, wo die Bodenlochtemperatur oder die Umgebungstemperatur am Ort des Bruches oder Risses, der vorangetrieben oder vergrößert werden soll, über etwa 93 °C hinausgeht.

Beispielsweise erfahren bei einer so hohen Temperatur diese Mittel, wenn sie in die Formation zum Zwecke ihres Aufbrechens eingeführt worden sind, eine Gel-Instabilität, die durch Ausfällung und/oder Synerese (Ausbluten oder Mediumtrennung) in Erscheinung tritt. Das Phänomen der Synerese tritt auf, weil der für Lösungsmittelmoleküle, d. h. Wasser oder ein anderes Medium, im amorphen Netz des Gels verfügbare Raum in dem Maße abnimmt, wie der Bruchteil molekularer Ketten, die an der Bildung kristalliner Bereiche im Gel teilnehmen, zunimmt. Folglich setzt sich mit dem Abbinden des Gels dieses auch ab, und eine überstehende Fluidschicht wird über der Gelphase sichtbar. Dieses Material ist in vielen Fällen, wenn es sich absetzt, schädigend für die Formation.

Erfindungsgemäß besteht das gelierte, saure Mittel im wesentlichen aus

- 15



30



50



- 3 -

worin R, R₁, R₂, R₃ unabhängig ausgewählt sind unter Wasserstoff und Alkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen und M unter Wasserstoff, Natrium, Kalium und Ammonium ausgewählt ist, worin das Gewichtschnittmolekulargewicht des Polymerisats im Bereich von 5 000 000 bis 20 000 000 liegt.

5 Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird das gelierte, saure Mittel der vorstehend angegebenen Zusammensetzung mit der zu säuernden Formation zusammengebracht.

Nach einem besonderen Aspekt des Verfahrens nach der Erfindung wird das gelierte, saure Mittel mit ausreichendem Druck zum Aufbrechen der Formation in die Formation eingeführt.

10 Das erfindungsgemäße gelierte, saure Mittel enthält eine Säuremenge zur Herauslösung ausreichender Mengen säurelöslicher Bestandteile aus der damit behandelten Formation und verbleibt ausreichend lange in Kontakt mit der behandelten Formation, um die Förderung von in der Formation enthaltenen Fluiden zu stimulieren.

Wenn das oben beschriebene Verfahren zum Säuern oder säuernden Aufbrechen einer unterirdischen Formation angewandt wird, tritt keine Schwierigkeit bei der Handhabung und beim Pumpen der zur Herstellung des Mittels erforderlichen Materialien oder des Mittels selbst auf. Überraschenderweise zeigt das säuernde oder säuernd aufbrechende Mittel nicht das Phänomen der Synerese bei Temperaturen über 93 °C, und es wird eine ausgezeichnete Durchdringung der Formation durch die Säure erzielt.

15 Das bevorzugte Copolymerisat gemäß der Erfindung ist ein Copolymerisat aus 20 Gew.-% Acrylamid, wobei der Rest der Formel (1) entspricht, worin R Methyl, X CH₃OSO₃ ist und das Polymerisat ein Gewichtschnittmolekulargewicht von etwa 7 000 000 hat.

20 Im allgemeinen kann die Menge an in dem erfindungsgemäßen Mittel brauchbarem, saurem, gelierendem Polymerisat in Abhängigkeit von der Viskosität des erfindungsgemäßen Mittels, die in der zu behandelnden Formation gewünscht wird, und der Bodenlochtemperatur der Formation stark variieren. Im allgemeinen liegt die Menge an Verdickungs- oder Geliemittel im Bereich von 0,10 bis 20 Gew.-%. Es gibt jedoch tatsächlich keine Grenze für die Menge an Geliemittel, die eingesetzt wird, so lange das gelierte, saure Mittel nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gepumpt werden kann.

25 Im allgemeinen enthält das gelierte, saure Mittel nach der Erfindung einen Inhibitor, um den korrosiven Angriff der Säure auf Metall zu verhindern oder stark herabzusetzen. Irgend eine aus einer großen Vielfalt auf dem Fachgebiet bekannter und für diesen Zweck verwendeter Verbindungen kann verwendet werden. Die Menge des verwendeten Inhibitors ist nicht sehr kritisch und kann stark variiert werden. Gewöhnlich wird diese Menge als kleine, aber wirksame Menge definiert, z. B. von 0,10 bis 2,0 Gew.-% oder mehr für die saure Polymerisatlösung.

30 Wenn es wünschenswert ist, die unterirdische Formation mit einem das erfindungsgemäße Mittel enthaltenden Schaum zusammenzubringen, kann jedes schäumende, mit dem erfindungsgemäßen Mittel kompatible Mittel, das in einer sauren Umgebung Schaum hervorzubringen vermag, verwendet werden. Viele der schäumenden Mittel sind in der US-PS 4 044 833 offenbart.

35 Verschiedene Verfahren sind auf dem Fachgebiet bekannt zur Herstellung von in dem erfindungsgemäßen Mittel eingesetzten Polymeren. Vgl. z. B. die US-PS 3 573 263 zur Herstellung der Monomeren der Formeln (1) und (2).

40 Das Gewichtschnittmolekulargewicht der für die praktische Durchführung der Erfindung brauchbaren Polymerisate liegt im Bereich von 5 000 000 bis 20 000 000. Das am meisten bevorzugte Gewichtschnittmolekulargewicht der Copolymerisate liegt im Bereich von 5 000 000 bis 15 000 000.

Das hier verwendete Gewichtschnittmolekulargewicht ist durch die folgende Formel definiert:

$$45 \quad \text{Gewichtschnittmolekulargewicht} = \frac{\sum C_i M_i}{\sum C_i},$$

worin C_i die Konzentration der Molekülarart i, M_i das Molekulargewicht der Molekülarart i ist und die Summierung über alle Arten i erfolgt.

50 Bei der praktischen Durchführung der Erfindung brauchbare Säuren umfassen jede Säure, die den Strom oder den Fluß von Fluiden, z. B. Kohlenwasserstoffen, durch die Formation und in das Bohrloch wirksam steigert. So können unter geeigneten Anwendungsbedingungen Beispiele für solche Säuren anorganische Säuren, wie Chlorwasserstoffsäure, Fluorwasserstoffsäure und Phosphorsäure, organische C₁-C₄-Säuren, wie Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure, und Zitronensäure, sowie deren Gemische und Kombinationen von anorganischen und organischen Säuren umfassen. Die Konzentration oder Stärke der Säure kann in Abhängigkeit von der verwendeten Säureart, der zu behandelnden Formation und den oben angegebenen Kompatibilitätserfordernissen sowie den bei der speziellen Behandlung gewünschten Ergebnissen variieren.

55 Allgemein ausgedrückt kann die Konzentration von 0,4 bis 60 Gew.-% variieren, in Abhängigkeit von der Art der Säure, wobei Konzentrationen im Bereich von 10 bis 50 Gew.-% gewöhnlich bevorzugt werden, bezogen auf das Gesamtgewicht des gelierten, sauren Mittels. Wenn eine anorganische Säure, wie Salzsäure, verwendet wird, wird derzeit die Verwendung einer Menge bevorzugt, die ausreicht, eine Salzsäuremenge im Bereich von 0,4 bis 35,

60

bevorzugter von wenigstens 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des gelierten, sauren Mittels, vorzulegen. Mengen im Bereich von 10 bis 30 Gew.-% sind häufig praktische Einsatzmengen. Die bei der praktischen Durchführung der Erfindung verwendeten Säuren können irgend einen der bekannten Korrosionsinhibitoren, De-Emulgatoren, Sequestrierungsmittel, Tenside, Reibung herabsetzenden Mittel usw., die auf dem Fachgebiet bekannt sind, enthalten. Die bevorzugten Säuren für die Durchführung der Erfindung sind Chlorwasserstoff- bzw. Salzsäure, Essigsäure, Ameisensäure und deren Gemische.

Die erfindungsgemäßen gelierten, sauren Mittel sind wässrige Mittel. Sie enthalten normalerweise eine beträchtliche Menge Wasser. Die Wassermenge kann in Abhängigkeit von den Konzentrationen der anderen Bestandteile in dem Mittel, insbesondere der Konzentration der Säure, variieren. Wenn beispielsweise eine organische Säure, wie Essigsäure, in einer Konzentration von 60 Gew.-% verwendet wird, ist die in dem Mittel vorliegende Wassermenge natürlich geringer als im Falle der Verwendung einer anorganischen Säure, wie HCl, in einer Konzentration von etwa 35 Gew.-%. Daher kann kein genauer Gesamtbereich für den Wassergehalt angegeben werden. Auf der Grundlage der oben genannten Gesamtbereiche für die Konzentrationen der anderen Bestandteile kann der Wassergehalt der Mittel im Bereich von 30 bis 99, häufig von 60 bis 90 Gew.-% liegen. Doch können auch Wassermengen außerhalb dieser Bereiche angewandt werden.

Schwer lösliche Feststoffe, die bei der praktischen Durchführung der Erfindung verwendet werden können, umfassen irgendwelche der auf dem Fachgebiet bekannten, z. B. Sandkörner, Walnußschalenbruchstücke, gesinterten Bauxit, getemperte Glasperlen, Nylonpellets oder irgend ein Gemisch von zwei oder mehr dieser oder ähnlicher Materialien. Solche Mittel können in Konzentrationen von 0,012-1,2 g/m³ Aufbrechfluid verwendet werden. Im allgemeinen werden schwer lösliche Feststoffe mit Teilchengrößen von 3,36 bis 0,037 mm, bevorzugter 2,38 bis 0,149 mm und am meisten bevorzugt 1,68 bis 0,25 mm eingesetzt.

Jede geeignete Methode kann zur Herstellung des erfindungsgemäßen gelierten, sauren Mittels angewandt werden. So kann jede geeignete Mischtechnik oder Reihenfolge der Zugabe der Bestandteile des Mittels zu einander angewandt werden und liefert ein Mittel ausreichender Stabilität gegenüber Abbau durch die Wärme der Formation (auf die das Mittel anzuwenden ist) und erbringt ein gutes Eindringen des Mittels in die Formation und eine beträchtliche Ätzung. Es ist jedoch gewöhnlich bevorzugt, das Polymerisat in einer nicht-hydratisierenden Verbindung, wie einem Alkohol oder einem Öl, zu dispergieren, bevor das Polymerisat mit Wasser oder Säure zusammengebracht wird. So liegt es im Rahmen der Erfindung, das Polymerisat mit einer kleinen Menge eines niedermolekularen Alkohols, z. b. C₁-C₃-Alkohols, oder eines Kohlenwasserstoffs, wie Dieselöl oder Mineralöl, als Dispersionshilfsmittel anzufeuchten oder aufzuschlämmen, um das Polymerisat in dem Wasser oder der sauren Lösung zu dispergieren. Das erfindungsgemäße gelierte, saure Mittel kann bei Raumtemperaturen mehrere Tage aufbewahrt werden, bevor es in die Formation eingeführt wird.

Das erfindungsgemäße gelierte, saure Mittel kann an der Oberfläche und in einem geeigneten, mit geeigneter Mischvorrichtung ausgestatteten Tank hergestellt werden. Das Mittel wird dann in das Bohrloch hinab und in die Formation unter Anwendung herkömmlicher Ausstattung zum Pumpen saurer Mittel gepumpt. Es liegt jedoch im Rahmen der Erfindung, die Mittel herzustellen, während sie das Bohrloch hinabgepumpt werden. So kann eine Dispersion aus dem Polymerisat und Wasser in einem Behälter nahe dem Bohrloch hergestellt und dann einige Dezimeter in Strömungsrichtung gesehen hinter dem Behälter eine Verbindung zum Einführen der Säure in die Polymerisatdispersion vorgesehen werden.

Das Mittel wird sodann in die unterirdische Formation eingeführt. Die Säure wird in die unterirdische Formation eingeführt, wodurch das kalkhaltige Gestein in der Formation gelöst und somit die Durchlässigkeit erhöht sowie ein besserer Fluß von Fluiden durch die Formation ermöglicht wird. Die Pumpgeschwindigkeit und die angewandten Pumpdrücke hängen offensichtlich von den Eigenschaften der Formation und davon ab, ob ein Aufbrechen der Formation gewünscht ist. Nachdem das gelierte, saure Mittel auf diese Weise eingespritzt worden ist, wird die Bohrung normalerweise eingeschlossen und kann für einen Zeitraum im Bereich von mehreren Stunden bis zu einem Tag oder mehr ruhen. Wenn die Bohrung unter Druck steht, wird dieser dann abgelassen, und das verbrauchte saure, durch Reaktion des sauren Mittels gebildete Salze enthaltende Mittel kann in die Bohrung zurückfließen und wird an die Oberfläche gepumpt oder gespült. Die Quelle oder Bohrung kann danach auf Förderung eingestellt oder für andere Zwecke verwendet werden.

Das folgende Beispiel dient der Veranschaulichung der Erfindung, sollte aber nicht als diese unangemessen einschränkend betrachtet werden.

Beispiel I

Der Einfluß der Temperatur auf die Viskosität verschiedener Polymerisate in einer 20%igen Salzsäure wurde bestimmt, indem zuerst die Bestandteile mit Wasser gemischt und die anfallende Flüssigkeit von 38 auf 121 °C in einem Fann-Viskosimeter, Modell 50, erwärmt wurde, wobei die 50 UpM-Skalenablesung genommen wurde, unter Verwendung einer Feder und Hülse Nr. 1 bei einer Temperatur, wie in Tabelle I angegeben. Diese Ablesung ist in Tabelle I als Scherspannung, die von der Flüssigkeit ausgeübt wird, in kg/m² aufgeführt. Alle Proben enthielten 1 Gew.-% des Polymerisats.

Probe A enthielt ein Copolymerisat aus 20 Gew.-% Acrylamid und 80 Gew.-% quaternärem Trimethylaminoethylmethacrylat-methosulfat. Proben B und C enthielten ein Copolymerisat, das 60 Gew.-%

Acrylamid und 40 Gew.-% 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure enthielt. Die Proben D, E und F enthielten 60 Gew.-% Acrylamid und 40 Gew.-% 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure entsprechend der Formel 3 in Patentanspruch 1. Das Gewichtschnittmolekulargewicht der Proben A, B, C, D, E und F war größer als 5 000 000, aber kleiner als 10 000 000. Außerdem waren die Proben D, E und F mit Formaldehyd vernetzt. Die Ergebnisse dieser Tests sind in Tabelle I wiedergegeben.

Tabelle I

10	Probe	HCHO g/cm ³	Scherspannung, kg/m ² (lb/ft)							Beobachtungen
			38°C	52°C	66°C	79°C	93°C	107°C	121°C	
15	A	0	38,1	36,6	35,6	31,7	29,3	24,4	23,4	1)
	B	0	69,8	68,4	63,5	54,7	51,3	41,5	34,2	1)
	C	0	74,7	73,2	69,8	63,5	56,1	50,3	43	1)
	D	0,185	81,5	79,1	69,3	62,0	63,5	190,4	439,4	2)
	E	0,093	87,9	87,9	84	75,7	73,2	87,9	134,3	2)
	F	0,037	93,7	90,3	79,1	64,4	64	64,4	153,8	2)

1) Das Gel blieb elastisch und klar bei über 93 °C

2) Das Gel wurde trüb bei beträchtlicher Synerese bei über 93 °C

Die Ergebnisse der Tabelle zeigen, daß das erfindungsgemäße Mittel, die Proben A, B und C, bei hohen Temperaturen, 121 °C eingeschlossen, sehr stabil war, während die Proben D, E und F, die mit Formaldehyd vernetzt waren, Synerese bei über 93 °C zeigten.

Während die Erfindung in Form bestimmter Ausführungsformen beschrieben und durch Beispiele veranschaulicht worden ist, wird der Fachmann leicht erkennen, daß verschiedene Abwandlungen, Änderungen, Austauschmöglichkeiten und Weglassungen vorgenommen werden können, ohne vom Erfindungsgedanken abzuweichen. Der Umfang der Erfindung wird daher ausschließlich durch die Ansprüche begrenzt.

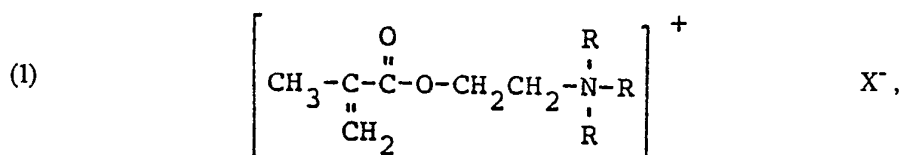
PATENTANSPRÜCHE

1. Geliertes saures Mittel zum Säuern unterirdischer Formationen, dadurch gekennzeichnet, daß es im wesentlichen besteht aus:

a) Wasser,

b) einer Säure,

c) einem Wasser-dispergierbaren Copolymerisat von 5 bis 60 Gew.-% Acrylamid mit einem Rest, der ausgewählt ist aus einer der folgenden 3 Komponenten:

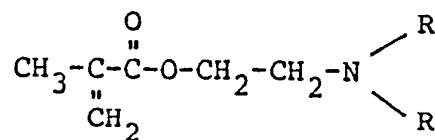


worin R unter Methyl oder Ethyl ausgewählt ist und X Cl, Br, J, CH₃OSO₃ ist,

5

10

(2)



15

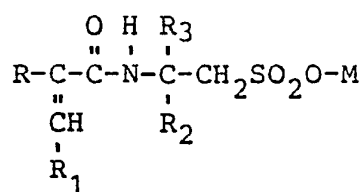
worin R Ethyl oder Methyl ist, und

20

25

30

(3)



35

worin R, R₁, R₂, R₃ unabhängig ausgewählt sind unter Wasserstoff- und Alkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen und M unter Wasserstoff, Natrium, Kalium und Ammonium ausgewählt ist, worin das Gewichts-durchschnittsmolekulargewicht des Polymerisats im Bereich von 5 000 000 bis 20 000 000 liegt.

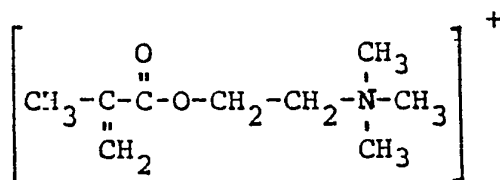
40

2. Mittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Säure unter Chlorwasserstoffsäure, Fluorwasserstoffsäure, Essigsäure, Ameisensäure und deren Gemischen ausgewählt ist.

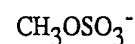
45

3. Mittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Copolymerisat Acrylamid mit einem Rest der Formel

50



55



60

ist.

4. Mittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Copolymerisat ein Gewichtsduchschnittsmolekulargewicht im Bereich von 5 000 000 bis 15 000 000 hat.

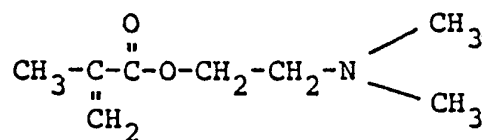
5. Mittel nach Anspruch 1 oder 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Copolymerisat etwa 20 Gew.-% Acrylamid enthält.

6. Mittel nach Anspruch 1 oder 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Säure Chlorwasserstoffsäure ist.

7. Mittel nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Chlorwasserstoffsäure im Bereich von 10 bis 30 Gew.-% vorliegt.

8. Mittel nach Anspruch 1 oder 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß es zusätzlich einen schwer löslichen Feststoff enthält.

9. Mittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß dessen Copolymerisat Acrylamid mit einem Rest der Formel



ist.

10. Mittel nach Anspruch 1 oder 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die gelierte, saure Zusammensetzung geschäumt ist.

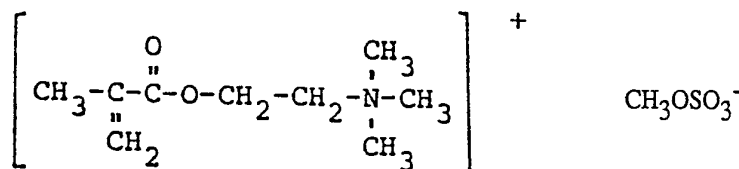
11. Verfahren zum Säuern einer unterirdischen Formation, **gekennzeichnet durch** Zusammenbringen der Formation mit einem gelierten, sauren Mittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10.

12. Verfahren nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß es mit einem Mittel, dessen Säure unter Chlorwasserstoffsäure, Fluorwasserstoffsäure, Zitronensäure, Ameisensäure und deren Gemischen ausgewählt wird, durchgeführt wird.

13. Verfahren nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß es mit einem Mittel, dessen Säure Chlorwasserstoffsäure ist, durchgeführt wird.

14. Verfahren nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß es mit einem Mittel, dessen Salzsäure-Menge im Bereich von 10 bis 30 Gew.-% liegt, durchgeführt wird.

15. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Copolymer Acrylamid mit einem Rest der Formel



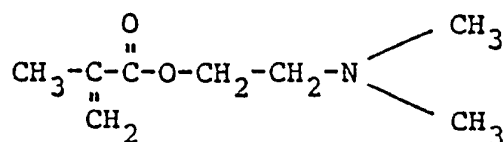
verwendet wird.

Nr. 391 871

16. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Copolymer Acrylamid mit einem Rest der Formel

5

10



15

verwendet wird.

20

17. Verfahren nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein Copolymer, das etwa 20 Gew.-% Acrylamid enthält, verwendet wird.

18. Verfahren nach den Ansprüchen 11, 12 oder 14, **dadurch gekennzeichnet**, daß es mit einem Mittel, das zusätzlich einen schwer löslichen Feststoff enthält, durchgeführt wird.

25

19. Verfahren nach den Ansprüchen 11, 12 oder 13, **dadurch gekennzeichnet**, daß es mit einem geschäumten Mittel durchgeführt wird.

20. Verfahren nach den Ansprüchen 11, 12 oder 15, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Mittel in die Formation mit ausreichendem Druck zum Aufbrechen der Formation eingeführt wird.