

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **024471**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2016.09.30

(21) Номер заявки
201390415

(22) Дата подачи заявки
2011.10.18

(51) Int. Cl. **C09K 8/467** (2006.01)
C09K 8/487 (2006.01)
C04B 24/38 (2006.01)
C04B 28/02 (2006.01)

(54) СОСТАВ ДЛЯ ЦЕМЕНТИРОВАНИЯ СТВОЛА СКВАЖИНЫ И СПОСОБ ЕГО ПРИГОТОВЛЕНИЯ И ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

(31) 12/907,209

(32) 2010.10.19

(33) US

(43) 2013.10.30

(86) PCT/GB2011/001498

(87) WO 2012/052712 2012.04.26

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**ХАЛЛИБЕРТОН ЭНЕРДЖИ
СЕРВИСЕЗ, ИНК. (US)**

(56) EP-A1-1614669
US-A-4784693
DE-A1-19515477
US-A-5484903

(72) Изобретатель:
**Редди Б Рагхава (US), Патил Рахул
Чандракант, Патил Сандип (IN)**

(74) Представитель:
**Хмара М.В., Рыбаков В.М.,
Новоселова С.В., Дощечкина В.В.,
Липатова И.И. (RU)**

(57) Способ цементирования ствола скважины, включающий приготовление состава для цементирования ствола скважины, содержащего цементирующие материалы и модифицированную биополимерную добавку, где модифицированная биополимерная добавка представляет собой продукт реакции процесса, включающего контактирование биополимера и органического карбоната для образования реакционной смеси и воздействие на реакционную смесь температуры от приблизительно 100°F (38°C) до приблизительно 250°F (121°C), и перемещение цементирующего раствора для ствола скважины в ствол скважины. Способ цементирования ствола скважины, включающий контактирование модифицированной биополимерной добавки с цементирующим раствором для производства состава для цементирования ствола скважины, имеющего начальную вязкость v_0 ; перемещение состава для цементирования ствола скважины на требуемую глубину в подземный продуктивный пласт, где состав для цементирования ствола скважины имеет промежуточную вязкость v_t во время перемещения в подземный продуктивный пласт и конечную вязкость v_f на требуемой глубине, где $v_t \geq v_f > v_0$; и предоставление составу для цементирования ствола скважины возможности затвердеть.

B1**024471****024471****B1**

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к составам для цементирования ствола скважины. Более конкретно, оно относится к составам для цементирования ствола скважины, включающим модифицированные биополимеры, и способам их использования.

Предшествующий уровень техники

Природные ресурсы, такие как газ, нефть и вода, находящиеся в подземном продуктивном пласте или зоне, обычно добываются путем бурения ствола скважины вплоть до подземного продуктивного пласта при циркуляции бурового раствора в стволе скважины. После прекращения циркуляции бурового раствора в ствол скважины опускается буровая колонна, например колонна обсадных труб. Затем буровой раствор обычно циркулирует вниз через внутреннюю часть трубы и вверх через кольцевое пространство, которое располагается между наружной частью трубы и стенками ствола скважины. Далее, в типичном случае, осуществляется первичное цементирование, посредством которого цементный раствор помещается в кольцевое пространство, и обеспечивается его затвердевание в виде твердой массы (т.е. кольца) для прикрепления, таким образом, буровой колонны к стенкам ствола скважины и уплотнения кольцевого пространства. Также могут осуществляться и последующие операции вторичного цементирования.

В ходе процесса цементирования при использовании цементных растворов, содержащих добавки, имеющие высокую плотность (например, утяжелители), недостатком является их высокая вязкость за счет высокого содержания твердой фазы, а также за счет присутствия загустителей (например, увеличивающих вязкость полимеров), которые применяются для предотвращения оседания материалов, имеющих высокую плотность. Эти факторы, наряду с другими, зачастую требуют использования высоких давлений нагнетания насоса и/или низких скоростей нагнетания насоса для подачи растворов в ствол скважины. Эта проблема часто только незначительно облегчается за счет включения больших уровней добавок, таких как диспергаторы. Добавление диспергаторов для уменьшения вязкости поверхностных слоев также может привести к осаждению твердой фазы, когда растворы подвергаются воздействию максимальной температуры в забое скважины, за счет теплового разжижения увеличивающих вязкость полимеров. Кроме того, более высокая вязкость цементного раствора часто используется как преимущество только после того, как он проходит через более глубоко расположенный конец колонны обсадных труб ("сворачивает за угол") и контактирует с продуктивным пластом, где она может повлиять на уменьшение поглощения жидкости пластом и осаждение. Следовательно, существует постоянная потребность и интерес в отношении разработки составов для цементирования ствола скважины (например, цементных растворов), имеющих требуемые реологические и эксплуатационные свойства.

Сущность изобретения

В первом аспекте настоящего изобретения предлагается способ цементирования ствола скважины, включающий: приготовление состава для цементирования ствола скважины, включающего цементирующий материал, воду и модифицированную биополимерную добавку, где модифицированная биополимерная добавка представляет собой продукт реакции в процессе, включающем контактирование биополимера и органического карбоната для образования реакционной смеси и воздействие на реакционную смесь температуры от приблизительно 100°F (38°C) до приблизительно 250°F (121°C); перемещение цементирующего раствора для ствола скважины в ствол скважины; и предоставление ему возможности затвердеть.

Биополимер и органический карбонат при контакте могут находиться в твердой фазе. Биополимер может включать камедь, полисахарид, их производное или их сочетание. Биополимер может включать альгиновую кислоту, бета-глюкан, каррагинан, растительную камедь, даммаровую смолу, гелановую камедь, гуаровую смолу, аравийскую камедь, камедь гхатти, трагакант, камедь карава, смолу плодов рожкового дерева, мастиковую смолу, оболочки семян подорожника, альгинат натрия, камедь хвойных деревьев, камедь тары, ксантановую смолу, оксипропилпроизводное гуаровой смолы-загуститель, карбоксиметил оксипропилпроизводное гуаровой смолы-загуститель, диутан или их сочетания. В качестве альтернативы или дополнительно биополимер может включать целлюлозу, дериватизированную целлюлозу, гидроксипропилцеллюлозу, карбоксиметилцеллюлозу, карбоксиметил-гидроксипропилцеллюлозу или их сочетания. Биополимер может иметь молекулярный вес (МВ) от приблизительно 100000 до приблизительно 10000000 Да. Биополимер может находиться в твердой фазе и иметь размер в соответствии с номером сита от приблизительно 80 (0,180 мм) до приблизительно 200 (0,075 мм). Биополимер может присутствовать в реакционной смеси в количестве от приблизительно 75 до приблизительно 95 вес.% от общего веса реакционной смеси. Органический карбонат может характеризоваться общей формулой ROCOOR' где каждый из символов R и R' может независимо быть алкильной группой, циклоалкильной группой, замещенной циклоалкильной группой, арильной группой или замещенной арильной группой, гетероарильной группой; или замещенной гетероарильной группой. Органический карбонат может включать этиленкарбонат, триметиленкарбонат, диметилтриметиленкарбонат, 3-этил-3-гидроксиметил триметиленкарбонат, пропиленкарбонат, монокарбонат триметилпропана, 4,6-диметил-1,3-пропиленкарбонат, 2,2-диметилтриметиленкарбонат, и 1,3-диоксипан-2-один, пропиленкарбонат, глицерин карбонат, бутиленкарбонат, диэтилкарбонат, их производные или их сочетания.

Органический карбонат может присутствовать в реакционной смеси в количестве от приблизительно 5 до приблизительно 25 вес.% от общего веса реакционной смеси. Модифицированная биополимерная добавка может иметь растворимость в воде при комнатной температуре от приблизительно 0,01 до приблизительно 2,0%. Модифицированная биополимерная добавка может присутствовать в составе для цементирования ствола скважины в количестве от приблизительно 0,05 до приблизительно 5,0% по весу цемента. Состав для цементирования ствола скважины может иметь начальную вязкость от приблизительно 5 сантипуаз (0,005 Па·с) до величины равной или большей чем приблизительно 100 сантипуаз (0,100 Па·с). Состав для цементирования ствола скважины может иметь конечную вязкость большую, чем начальная вязкость. Состав для цементирования ствола скважины может иметь эффективную плотность циркуляции, которая снижена по сравнению с подобным в других отношениях составом, где недостает модифицированной биополимерной добавки. Состав для цементирования ствола скважины может испытывать потерю жидкости от приблизительно 20 мл/30 мин до приблизительно 150 мл/30 мин. Способ может дополнительно включать шаг, позволяющий составу для цементирования ствола скважины затвердевать и образовывать затвердевший цемент. Затвердевший цемент может иметь отклонение по плотности в вертикальном направлении от приблизительно 0,1 фунтов на галлон (12 кг/м^3) до приблизительно 0,5 фунтов на галлон (60 кг/м^3). Состав для цементирования ствола скважины после приготовления может иметь начальную вязкость, v_0 ; промежуточную вязкость, v_t , во время перемещения состава для цементирования ствола скважины на требуемую глубину в подземном продуктивном пласте; и конечную вязкость, v_f , когда состав уже размещен на требуемую глубину, где $v_f \geq v_t > v_0$.

Во втором аспекте настоящего изобретения предлагается состав для цементирования ствола скважины, включающий цементирующий материал, воду и модифицированную биополимерную добавку, где модифицированная полимерная добавка представляет собой продукт реакции в твердой фазе биополимера и органического карбоната.

Биополимер может включать гидроксипропилцеллюлозу, и/или органический карбонат может включать этиленкарбонат. Биополимер может включать камедь, полисахарид, их производное или их сочетание. Биополимер может включать альгиновую кислоту, бета-глюкан, каррагинан, растительную камедь, даммаровую смолу, гелановую камедь, гуаровую смолу, аравийскую камедь, камедь гхатти, трагакант, камедь карава, смолу плодов рожкового дерева, мастиковую смолу, оболочки семян подорожника, альгинат натрия, камедь хвойных деревьев, камедь тары, ксантановую смолу, оксипропилпроизводное гуаровой смолы-загуститель, карбоксиметил оксипропилпроизводное гуаровой смолы-загуститель, диутан или их сочетания. В качестве альтернативы или дополнительно биополимер может включать целлюлозу, дериватизированную целлюлозу, гидроксипропилцеллюлозу, гидроксипропилцеллюлозу, карбоксиметилцеллюлозу, карбоксиметилгидроксипропилцеллюлозу или их сочетания. Биополимер может иметь молекулярный вес (МВ) от приблизительно 100000 до приблизительно 1000000 Да. Биополимер может находиться в твердой фазе и иметь размер в соответствии с номером сита от приблизительно 80 (0,180 мм) до приблизительно 200 (0,075 мм). Биополимер может присутствовать в реакционной смеси в количестве от приблизительно 75 до приблизительно 95 вес.% от общего веса реакционной смеси. Органический карбонат может характеризоваться общей формулой ROCOOR' , где каждый из символов R и R' может, независимо, быть алкильной группой, циклоалкильной группой, замещенной циклоалкильной группой, арильной группой или замещенной арильной группой, гетероарильной группой; или замещенной гетероарильной группой. Органический карбонат может включать этиленкарбонат, триметиленкарбонат, диметилтриметиленкарбонат, 3-этил-3-гидроксиметил триметиленкарбонат, пропиленкарбонат, монокарбонат триметиленкарбоната, 4,6-диметил-1,3-пропиленкарбонат, 2,2-диметилтриметиленкарбонат, и 1,3-диоксипан-2-один, пропиленкарбонат, глицерин карбонат, бутиленкарбонат, диэтилкарбонат, их производные или их сочетания. Органический карбонат может присутствовать в реакционной смеси в количестве от приблизительно 5 до приблизительно 25 вес.% от общего веса реакционной смеси. Модифицированная биополимерная добавка может иметь растворимость в воде при комнатной температуре от приблизительно 0,01 до приблизительно 2,0%. Модифицированная биополимерная добавка может присутствовать в составе для цементирования ствола скважины в количестве от приблизительно 0,05 до приблизительно 5,0% от веса цемента. Состав для цементирования ствола скважины может иметь начальную вязкость от приблизительно 5 сантипуаз (0,005 Па·с) до величины равной или большей чем приблизительно 100 сантипуаз (0,100 Па·с). Состав для цементирования ствола скважины может иметь конечную вязкость большую, чем начальная вязкость. Состав для цементирования ствола скважины может иметь эффективную плотность циркуляции, которая снижена по сравнению с другим подобным составом, где недостает модифицированной биополимерной добавки. Состав для цементирования ствола скважины может испытывать потерю жидкости от приблизительно 20 мл/30 мин до приблизительно 150 мл/30 мин. Состав для цементирования ствола скважины после затвердевания может иметь отклонение по плотности в вертикальном направлении от приблизительно 0,1 фунтов на галлон (12 кг/м^3) до приблизительно 0,5 фунтов на галлон (60 кг/м^3).

В третьем аспекте настоящего изобретения предлагается способ цементирования ствола скважины, включающий: контактирование модифицированной биополимерной добавки с цементирующим раство-

ром с целью получения состава для цементирования ствола скважины, имеющего начальную вязкость, v_0 ; перемещение состава для цементирования ствола скважины на требуемую глубину в подземном продуктивном пласте, где состав для цементирования ствола скважины имеет промежуточную вязкость, v_t , во время перемещения в подземный продуктивный пласт и конечную вязкость, v_f , на требуемой глубине, где $v_f \geq v_t > v_0$; и предоставление составу для цементирования ствола скважины возможности для затвердевания.

Модифицированная биополимерная добавка может быть продуктом реакции в процессе, включающем контактирование биополимера и органического карбоната для образования реакционной смеси и воздействие на реакционную смесь температуры от приблизительно 100°F (38°C) до приблизительно 250°F (121°C). Биополимер и органический карбонат при контакте могут находиться в твердой фазе. Биополимер может включать камедь, полисахарид, их производное или их сочетание. Биополимер может включать альгиновую кислоту, бета-глюкан, каррагинан, растительную камедь, даммаровую смолу, гелановую камедь, гуаровую смолу, аравийскую камедь, камедь гхатти, трагакант, камедь карава, смолу плодов рожкового дерева, мастиковую смолу, оболочки семян подорожника, альгинат натрия, камедь хвойных деревьев, камедь тары, ксантановую смолу, оксипропилпроизводное гуаровой смолы-загуститель, диутан или их сочетания. В качестве альтернативы или дополнительно биополимер может включать целлюлозу, дериватизированную целлюлозу, гидроксипропилцеллюлозу, гидроксипропилцеллюлозу, карбоксиметилцеллюлозу, карбоксиметилгидроксипропилцеллюлозу или их сочетания. Биополимер может иметь молекулярный вес (МВ) от приблизительно 100000 до приблизительно 10000000 Да. Биополимер может находиться в твердой фазе и иметь размер в соответствии с номером сита от приблизительно 80 (0,180 мм) до приблизительно 200 (0,075 мм). Биополимер может присутствовать в реакционной смеси в количестве от приблизительно 75 до приблизительно 95 вес.% от общего веса реакционной смеси. Органический карбонат может характеризоваться общей формулой ROCOOR' где каждый из символов R и R' может независимо быть алкильной группой, циклоалкильной группой, замещенной циклоалкильной группой, арильной группой или замещенной арильной группой, гетероарильной группой; или замещенной гетероарильной группой. Органический карбонат может включать этиленкарбонат, триметиленкарбонат, диметилтриметиленкарбонат, 3-этил-3-гидроксиметил триметиленкарбонат, пропиленкарбонат, монокарбонат триметилпропана 4,6-диметил-1,3-пропиленкарбонат, 2,2-диметилтриметиленкарбонат, и 1,3-диоксипан-2-один, пропиленкарбонат, глицерин карбонат, бутиленкарбонат, диэтилкарбонат, их производные или их сочетания. Органический карбонат может присутствовать в реакционной смеси в количестве от приблизительно 5 до приблизительно 25 вес.% от общего веса реакционной смеси. Модифицированная биополимерная добавка может иметь растворимость в воде при комнатной температуре от приблизительно 0,01 до приблизительно 2,0%. Модифицированная биополимерная добавка может присутствовать в составе для цементирования ствола скважины в количестве от приблизительно 0,05 до приблизительно 5,0% от веса цемента. Состав для цементирования ствола скважины может иметь начальную вязкость от приблизительно 5 сантипуаз (0,005 Па·с) до величины равной или большей чем приблизительно 100 сантипуаз (0,100 Па·с). Состав для цементирования ствола скважины может иметь конечную вязкость большую, чем начальная вязкость. Состав для цементирования ствола скважины может иметь эффективную плотность циркуляции, которая снижена по сравнению с подобным в других отношениях составом, где недостает модифицированной биополимерной добавки. Состав для цементирования ствола скважины может испытывать потерю жидкости от приблизительно 20 мл/30 мин до приблизительно 150 мл/30 мин. Состав для цементирования ствола скважины после затвердевания может иметь отклонение по плотности в вертикальном направлении от приблизительно 0,1 фунтов на галлон (12 кг/м³) до приблизительно 0,5 фунтов на галлон (60 кг/м³).

В предлагаемой заявке раскрыт способ цементирования ствола скважины, включающий приготовление состава для цементирования ствола скважины, содержащего цементирующие материалы и модифицированную биополимерную добавку, где модифицированная биополимерная добавка представляет собой продукт реакции в процессе, включающем контактирование биополимера и органического карбоната для формирования реакционной смеси и воздействие на реакционную смесь температуры от приблизительно 100°F (38°C) до приблизительно 250°F (121°C), и перемещение раствора для цементирования ствола скважины в ствол скважины.

Также в предлагаемой заявке раскрыт способ цементирования ствола скважины, включающий контактирование модифицированной биополимерной добавки с цементирующим раствором с целью получения состава для цементирования ствола скважины, имеющего начальную вязкость, v_0 ; перемещение состава для цементирования ствола скважины на требуемую глубину в подземном продуктивном пласте, где состав для цементирования ствола скважины имеет промежуточную вязкость, v_t , во время перемещения в подземный продуктивный пласт, и конечную вязкость, v_f , на требуемой глубине, где $v_f \geq v_t > v_0$; и предоставление составу для цементирования ствола скважины возможности для затвердевания.

Вышеизложенное достаточно широко охватывает характеристики и технические преимущества настоящего изобретения для того, чтобы последующее подробное описание изобретения могло стать более

понятным. Ниже будут описаны дополнительные характеристики и преимущества изобретения, которые образуют предмет формулы изобретения. Специалистам в рассматриваемой области техники следует учесть, что концепция и конкретные раскрытые варианты воплощения изобретения могут полностью использоваться как основа для модификации или разработки других структур для осуществления тех же целей настоящего изобретения. Специалисты в рассматриваемой области техники также должны ясно представлять себе, что такие эквивалентные структуры не отклоняются от сущности и объема изобретения, изложенных ниже в прилагаемой формуле изобретения.

Перечень фигур, чертежей

Для подробного описания раскрытых в настоящей заявке вариантов воплощения изобретения далее будет приведена ссылка на сопроводительные чертежи, где

фиг. 1 показывает график термического гравиметрического анализа (ТГА), сравнивающего влияние немодифицированного биополимера, органического карбоната и модифицированного биополимера на цементный раствор;

фиг. 2 показывает время загустевания образцов из примера 1;

фиг. 3 показывает время загустевания образцов из примера 2.

Сведения, подтверждающие возможность осуществления изобретения

В настоящем документе раскрыты составы для цементирования ствола скважины и способы их приготовления и использования. В одном варианте воплощения изобретения состав для цементирования ствола скважины включает цементирующий материал и модифицированную биополимерную добавку (МБД). В одном варианте воплощения изобретения состав для цементирования ствола скважины представляет собой перекачиваемый цементирующий раствор, включающий цементирующий материал, МБД и жидкость (например, воду). В одном варианте воплощения изобретения МБД представляет собой продукт реакции полимера и органического карбоната, каждый из которых будет описан ниже в настоящей заявке более подробно. В дополнительных вариантах воплощения изобретения МБД - органический карбонатный модифицированный полимер, органический карбонатный модифицированный биополимер, органический карбонатный модифицированный полисахарид или их сочетания. Составы для цементирования ствола скважины, относящиеся к описанному в настоящей заявке типу, могут проявлять требуемые характеристики, такие как пониженное осаждение частиц, пониженная потеря жидкости и улучшенные реологические свойства.

В варианте воплощения изобретения реакционная смесь для приготовления МБД включает полимер, в качестве альтернативы биополимер и в качестве альтернативы полисахарид. В варианте воплощения изобретения полимер - это биополимер, который включает полисахарид, который может быть представлен формулой $C_x(H_2O)_y$, где x и y больше 0. В настоящей заявке термин "биополимер" относится к полимеру, который генерируется из возобновляемых природных источников и часто является поддающимся биологическому разложению. Биополимеры, подходящие для использования в настоящем изобретении, могут быть произведены биологическими системами (т.е. микроорганизмами, растениями и животными) или получены химическим способом из таких биологических исходных материалов (например, гидроксипропилированные, гидроксипропилированные, карбоксиметилированные и/или карбоксиметилированные гидроксипропилированные производные таких биополимеров). Не имеющие ограничительного характера примеры биополимеров, подходящих для использования в настоящем изобретении, включают камеди, крахмалы, целлюлозы, дериватизированные полисахариды, такие как гидроксипропилированная целлюлоза (ГЭЦ), карбоксиметилцеллюлоза и карбоксиметилгидроксипропилированная целлюлоза.

В одном варианте воплощения изобретения биополимер включает камедь. В настоящей заявке камедь относится к полисахаридам, которые выделяются некоторыми растениями и деревьями, сохраняются растениями в виде эндосперма семян, производятся бактериями как внеклеточные материалы и/или высушиваются как растворимые в воде, некристаллические хрупкие твердые тела. Камеди могут дополнительно характеризоваться своей способностью увеличивать вязкость раствора. В общем случае, вязкость может рассматриваться как мера сопротивления флюида, который деформируется напряжением сдвига. Другими словами, это сопротивление жидкости течению. Камеди, имеющие раскрытые в настоящей заявке характеристики, которые были получены из искусственных источников (например, синтетические) также рассматриваются как подходящие для использования в настоящем изобретении. Примеры, не имеющие ограничительного характера, камедей, подходящих для использования в настоящем изобретении, включают, без ограничения перечисленным, агар, альгиновую кислоту, бета-глюкан, каррагинан, чикл-гумми, даммаровую смолу, гелановую камедь, гуаровую смолу, арабийскую камедь, камедь гхатти, трагакант, камедь карава, смолу плодов рожкового дерева, мастиковую смолу, оболочки семян подорожника, альгинат натрия, хвойную камедь, камедь тары, ксантановую смолу или их сочетания. Не имеющие ограничительного характера примеры производных смолы, подходящих для использования в настоящем изобретении, включают оксипропилпроизводное гуаровой смолы-загуститель и карбоксиметил оксипропилпроизводное гуаровой смолы-загуститель. Примеры, не имеющие ограничительного характера, бактериальных слизей, подходящих для использования в настоящем изобретении, включают диутан и ксантан.

В одном варианте воплощения изобретения биополимер включает целлюлозу и/или ее химически

дериватизированные водорастворимые производные. Целлюлоза в настоящей заявке относится к полисахариду, состоящему из линейной цепочки из $\beta(1\rightarrow4)$ - связанных декстрозных единиц. Примеры, не имеющие ограничительного характера, водорастворимых производных целлюлозы включают гидроксипропилцеллюлозу, гидроксипропилцеллюлозу, карбоксиметилцеллюлозу и карбоксиметилгидроксипропилцеллюлозу. Примеры, не имеющие ограничительного характера, доступных в продаже биополимеров, подходящих для использования в настоящем изобретении, включают продукты с торговой маркой CELLOSIZЕ от Dow Chemical Company, продукты с торговой маркой NATRASOL от Hercules Corporation и продукты с торговой маркой TYLOSE от Clariant Corporation, Маунт Холли, Северная Каролина.

В одном варианте воплощения изобретения, биополимер, подходящий для использования в настоящем изобретении, имеет молекулярный вес (МВ) от приблизительно 100000 до приблизительно 1000000 Да, в качестве альтернативы от приблизительно 300000 до приблизительно 500000 Да и в качестве альтернативы от приблизительно 500000 до приблизительно 1500000 Да.

В одном варианте воплощения изобретения биополимер, подходящий для использования в настоящем изобретении, находится в твердой фазе (например, в гранулах) и может иметь размер в соответствии с номером сита от приблизительно 80 (0,180 мм) до приблизительно 200 (0,075 мм), в качестве альтернативы от приблизительно 10 (2,00 мм) до приблизительно 190 (0,079 мм) и в качестве альтернативы от приблизительно 50 (0,300 мм) до приблизительно 150 (0,099 мм).

В одном варианте воплощения изобретения биополимер присутствует в реакционной смеси для приготовления МБД в количестве от приблизительно 75 до приблизительно 95 вес.% от общего веса реакционной смеси, в качестве альтернативы от приблизительно 80 до приблизительно 95 вес.% и в качестве альтернативы от приблизительно 85 до приблизительно 95 вес.%.

В одном варианте воплощения изобретения реакционная смесь для приготовления МБД включает органический карбонат. В общем случае, органический карбонат включает по меньшей мере одну карбонатную группу, представленную формулой $(O=C(O-C))_2$. В одном варианте воплощения изобретения органический карбонат содержит несколько карбонатных групп. В некоторых вариантах воплощения изобретения реакционная смесь для приготовления МБД включает более чем один тип органического карбоната.

В другом варианте воплощения изобретения органический карбонат характеризуется общей формулой $ROCOOR'$, или $RR'CO_3$, где R и R' могут быть одинаковыми или разными. В некоторых вариантах воплощения изобретения R и R' являются одинаковыми. В одном варианте воплощения изобретения R и/или R' может быть органической группой; в качестве альтернативы - гидрокарбильной группой. В настоящей заявке термин "органическая группа" относится к органической замещающей группе, независимо от функционального типа, имеющей одну свободную валентность на атоме углерода. В настоящей заявке термин "гидрокарбильная группа" относится к одновалентной группе, образованной за счет удаления атома водорода из углеводорода. В вариантах воплощения изобретения R и/или R' могут быть органической группой от C_1 до C_{20} ; в качестве альтернативы - органической группой от C_1 до C_{10} ; и в качестве альтернативы - органической группой от C_1 до C_5 . В других вариантах воплощения изобретения R и/или R' могут быть гидрокарбильной группой от C_1 до C_{20} ; в качестве альтернативы - гидрокарбильной группой от C_1 до C_{10} ; и в качестве альтернативы - гидрокарбильной группой от C_1 до C_5 . В некоторых вариантах воплощения изобретения R и/или R' могут быть выбраны из группы, состоящей из алкилиденовой группы, алкильной группы, циклоалкильной группы, замещенной циклоалкильной группы, арильной группы, замещенной арильной группы, гетероарильной группы и замещенной гетероарильной группы. В одном варианте воплощения изобретения органическая карбонатная группа может быть частью циклической структуры, или с другой формулировкой - циклическим карбонатом, например этиленкарбонатом, пропиленкарбонатом, и глицерилкарбонатом. Не имеющий ограничительного характера пример ациклического карбоната - это диэтилкарбонат. Многие из таких подходящих органических карбонатов доступны в продаже от Huntsman Corporation, Вудлендс, Техас, под торговой маркой JEFFSOL. В одном варианте воплощения изобретения органический карбонат, используемый для производства МБД, включает этиленкарбонат, триметиленкарбонат, диметилтриметиленкарбонат, 3-этил-3-гидроксиметил триметиленкарбонат, пропиленкарбонат, глицерилкарбонат, монокарбонат триметиленпропана, глицерин карбонат, бутиленкарбонат, 4,6-диметил-1,3-пропиленкарбонат, 2,2-диметилтриметиленкарбонат, и 1,3-диоксипан-2-один, диэтилкарбонат, их производные и/или их сочетания. Органический карбонат может быть твердым или жидким. В одном варианте воплощения изобретения органический карбонат находится в твердой фазе и имеет более низкую точку плавления, чем приблизительная температура реакции, используемой при формировании модифицированного биополимера, что будет более подробно описано ниже в настоящей заявке.

Карбонатные функциональные свойства органического карбоната могут быть химически активными в присутствии подходящих функциональных групп, таких как, например, спирты, тиолы, карбоновые кислоты, ангидриды карбоновой кислоты и/или аминовые группы. Тип продуктов, образованных между соединениями, содержащими перечисленные выше функциональные группы, и органическим карбонатом, может зависеть от условий реакции. Например, в присутствии основания, такого как гидроокись натрия или галоидной четвертичной аммониевой соли в водной среде, реакция между соединением, со-

держащим спирт (т.е. имеющим гидроксильные группы) и органическим карбонатом, например этиленкарбонатом - это реакция гидроксиэтилирования, но не реакция межмолекулярной переэтерификации. Полученные в результате гидроксиэтилированные продукты могут демонстрировать улучшенную растворимость в воде. Например, нерастворимая целлюлоза может быть гидрооксиалкилирована таким образом для образования растворимой в воде гидроксиэтилцеллюлозы. С другой стороны, при использовании кислотных (типа по Льюису или по Бронстеду) или слабых основных катализаторов, реакция между соединением, содержащим спиртовые группы и органическим карбонатом - это реакция межмолекулярной переэтерификации, где одна или обе эфирные функциональные группы органического карбоната могут подвергаться реакциям межмолекулярной переэтерификации. Такие реакции в типичном случае используют растворители. Эти реакции более подробно описаны в Ind. Eng. Chem. Res, 2003, 42, 663-674 и в техническом бюллетене под заголовком "JEFFSOL Alkylene Carbonates"; Huntsman Petrochemical Corporation: Austin, TX, 2001, причем оба эти источника полностью включены в настоящую заявку посредством ссылки.

В одном варианте воплощения изобретения органический карбонат присутствует в реакционной смеси для приготовления МБД в количестве от приблизительно 5 до приблизительно 25 вес.% от общего веса реакционной смеси, в качестве альтернативы от приблизительно 10 до приблизительно 25 вес.%, и в качестве альтернативы от приблизительно 15 до приблизительно 25 вес.%.

В одном варианте воплощения изобретения способ приготовления МБД, относящейся к описанному в настоящей заявке типу, включает контактирование биополимера, относящегося к описанному в настоящей заявке типу (например, ГЭЦ), и органического карбоната (например, этиленкарбоната) для образования реакционной смеси. Реакционная смесь может содержать весовое соотношение биополимера к органическому карбонату в диапазоне от приблизительно 1:0,01 до приблизительно 1:0,5; в качестве альтернативы от приблизительно 1:0,08 до приблизительно 1:0,20; и в качестве альтернативы от приблизительно 1:0,1 до приблизительно 1:0,15 для образования реакционной смеси. В некоторых вариантах воплощения изобретения биополимер до контакта с органическим карбонатом может содержать нежелательный уровень влаги (например, воды). В таких вариантах воплощения изобретения биополимер до реакции с органическим карбонатом может подвергаться процессу дегидратации (например, термической сушке) для уменьшения содержания влаги в материале до уровня менее чем приблизительно 10 вес.% воды, в качестве альтернативы до менее чем приблизительно 5 вес.%, и в качестве альтернативы до менее чем приблизительно 1 вес.%.

В одном варианте воплощения изобретения реакционная смесь исключает основные катализаторы и/или четвертичные соединения аммония. Без учета теоретических ограничений, есть основания полагать, что исключение таких соединений сможет предотвратить органические карбонаты и биополимеры от вступления в реакцию гидроксиалкилирования, что в результате дает МБД с повышенной растворимостью по сравнению с исходным биополимером.

В одном варианте воплощения изобретения реакционная смесь не допускает химических реагентов, например растворителей, содержащих химически активные атомы водорода, например такие, которые содержат свободные гидроксильные группы, меркапто, карбоновую кислоту, ангидрид карбоновой кислоты, имидные и/или амидные группы. В одном варианте воплощения изобретения реакционная смесь исключает неводные растворители.

В одном варианте воплощения изобретения реакционная смесь включает органический карбонат в твердой фазе. В таких вариантах воплощения изобретения реакционная смесь может использовать неводный растворитель, чтобы содействовать сольватации органического карбоната. В одном варианте воплощения изобретения используются твердый органический карбонат и неводный растворитель. В таком варианте воплощения изобретения неводный растворитель не содержит группы, реагирующие с водородом, а органический карбонат может иметь размер в соответствии с номером сита, сравнимый с теми размерами, которые были раскрыты выше для биополимерного реагента. Также, в таких вариантах воплощения изобретения методология для приготовления МБД может дополнительно включать удаление неводного растворителя до фазы реакции, например перед нагреванием смеси до требуемой температуры реакции.

В одном варианте воплощения изобретения способ приготовления МБД дополнительно включает воздействие на реакционную смесь температуры в диапазоне от приблизительно 100°F (38°C) до приблизительно 250°F (121°C); в качестве альтернативы от приблизительно 120°F (49°C) до приблизительно 200°F (93°C); в качестве альтернативы от приблизительно 140°F (60°C) до приблизительно 180°F (82°C) в течение периода времени в диапазоне от приблизительно 1 до приблизительно 36 ч; в качестве альтернативы от приблизительно 3 до приблизительно 30 ч; или в качестве альтернативы от приблизительно 5 до приблизительно 24 ч. Воздействие на реакционную смесь раскрытой в заявке температуры может осуществляться путем введения реакционной смеси в роликовую печь, чтобы обеспечить равномерное смешивание компонентов реакции. Полученный в результате материал (т.е. МБД) может использоваться в составе для цементирования ствола скважины без дальнейшей обработки. В качестве альтернативы МБД может подвергаться дальнейшей обработке перед использованием в составе для цементирования ствола скважины с целью удовлетворения определенной необходимой для пользователя и/или процесса

потребности.

В одном варианте воплощения изобретения по меньшей мере один из компонентов (например, биополимер), используемых для приготовления МБД, находится в твердой фазе, а реакция осуществляется как реакция в твердой фазе, так что продукт (т.е. МБД) - это материал в твердой фазе. В одном варианте воплощения изобретения МБД при ее образовании в значительной степени свободна от жидкости, причем в значительной степени относится к меньшему количеству чем приблизительно 1% МБД в жидком виде, в качестве альтернативы, меньшему чем приблизительно 0,1%, и в качестве альтернативы меньшему чем приблизительно 0,01%. В одном варианте воплощения изобретения реакционная смесь не содержит растворителя. В качестве альтернативы, количество растворителя, присутствующего в реакционной смеси - это минимальное количество растворителя, необходимое для того, чтобы растворить по меньшей мере один из компонентов реакционной смеси. В таких вариантах воплощения изобретения полученный в результате продукт (т.е. МБД) формируется в свободнотекущей твердой фазе. Без учета теоретических ограничений, раскрытая методология реакции в твердой фазе может избежать нежелательных химических реакций, которые происходят (или могут преждевременно произойти) с химическими реагентами, содержащими атомы активного водорода (например, растворителями), особенно в условиях высокого pH (т.е. при pH больше чем 8). Уменьшение или отсутствие нежелательных химических реакций может способствовать формированию МБД, которая обеспечивает реологические и прочие характеристики, полезные при обработке скважин, как это будет более подробно описано ниже в настоящей заявке.

Дополнительно, устранение использования растворителей при производстве МБД может обеспечить экономические преимущества, а также предотвратить внесение нежелательных растворителей в состав для обработки пристволенной зоны скважины и, следовательно, в скважину. Кроме того, получение конечного продукта реакции непосредственно в твердой фазе на конечном этапе производства может сэкономить затраты на удаление и утилизацию растворителей.

Без учета теоретических ограничений, МБД, относящиеся к описанному в настоящей заявке типу, могут быть продуктом сложного внутримолекулярного и/или межмолекулярного механизма перэтерификации, но не продуктом реакции гидроксиалкилирования. Повышенные вязкости продукта для некоторых МБД могут подразумевать, что МБД имеет молекулярный вес (МВ), который больше, чем молекулярный вес исходного биополимерного реагента. Без учета теоретических ограничений, органические карбонаты могут принимать участие в реакциях межмолекулярной перэтерификации со спиртовыми группами на смежных углеродных атомах, например на углеродных атомах C2 и C3 гексозных колец, для образования межцепных карбонатных групп. В качестве альтернативы, реакции межмолекулярной перэтерификации между спиртовыми группами на двух различных полимерных цепях могут привести к формированию межцепных карбонатных групп. В качестве альтернативы, обе предшествующие реакции перэтерификации могут происходить одновременно или в близкие промежутки времени. Формирование межцепного карбоната сходно с образованием поперечных связей, что может привести к увеличенному молекулярному весу и увеличенной вязкости. Формирование внутрицепного карбоната может уменьшить растворимость МБД за счет уменьшенного числа свободных гидроксильных групп, что приводит к пониженной способности образования водородных связей с водой. Соотношение формирований внутрицепных карбонатов к формированиям межцепных карбонатов, по-видимому, зависит от мономерной структуры, конформации полимерной цепи в твердой фазе и/или структуры карбоната. Исходя из пониженной гидратируемости и растворимости МДБ, предполагается, что раскрытая в предлагаемой заявке методология включает реакции, которые не происходят посредством гидроксиэтилирования, поскольку гидроксиэтилированные полисахариды демонстрируют повышенную растворимость. Без учета теоретических ограничений предполагается, что прочие карбонатные аналоги, такие как циклические карбаматы и имидозалидоны, и органические эфиры, могут обеспечить такие же преимущества при модификации полисахаридов, как и органические карбонаты, и поэтому предусмотрены для использования в настоящем изобретении.

В одном варианте воплощения изобретения МБД, относящаяся к описанному в настоящей заявке типу, может дополнительно характеризоваться как нерастворимая в воде при комнатной температуре. Например, МБД может иметь растворимость в воде в диапазоне от приблизительно 0,01 до приблизительно 2%, в качестве альтернативы от приблизительно 0,05 до приблизительно 1%, в качестве альтернативы от приблизительно 0,1 до приблизительно 1,0%, в качестве альтернативы от приблизительно 0,1 до приблизительно 0,5% при комнатной температуре (т.е. от приблизительно 20 до приблизительно 25°C). В одном варианте воплощения изобретения биополимер, используемый для приготовления МБД, имеет большую растворимость в воде при комнатной температуре, чем растворимость МБД.

В одном варианте воплощения изобретения МБД, относящаяся к описанному в настоящей заявке типу, присутствует в составе цементного раствора в количестве от приблизительно 0,05 до приблизительно 5% от веса цемента, в качестве альтернативы от приблизительно 0,1 до приблизительно 3% от веса цемента, в качестве альтернативы от приблизительно 0,1 до приблизительно 2,5% от веса цемента, в качестве альтернативы от приблизительно 0,15 до приблизительно 2,5% от веса цемента.

В одном варианте воплощения изобретения состав для цементирования ствола скважины включает цементирующий материал. Любой цемент, подходящий для использования в операциях цементирования

подземных скважин, может быть включен в составы для цементирования ствола скважины настоящего изобретения. В одном варианте воплощения изобретения цементирующие материалы включают гидравлический цемент, который схватывается и затвердевает за счет реакции с водой. Примеры гидравлических цементов включают, не ограничиваясь перечисленным, портланд-цементы (например, портланд-цементы классов А, В, С, G, и Н), поццолановые цементы, гипсовые цементы, фосфатные цементы, высокоглиноземистые цементы, кремнеземистые цементы, высокощелочные цементы, сланцевые цементы, кислотно-основные цементы, магнезиальные цементы, цемент с добавкой зольной пыли, цеолитовые системы приготовления цементного раствора, системы приготовления цементного раствора с цементной пылью, шлаковые цементы, микромелький цемент, метакраолин, и их сочетания. Другие примеры цементов, подходящих для использования в настоящем изобретении, описаны в патентах США №. 6457524; 7077203 и 7174962, каждый из которых полностью включен в настоящую заявку посредством ссылки. В одном варианте воплощения изобретения цементирующий материал присутствует в составе для цементирования ствола скважины в количестве от приблизительно 50 до приблизительно 100% от общего веса твердой фазы, в качестве альтернативы от приблизительно 60 до приблизительно 95%, и, в качестве альтернативы от приблизительно 70 до приблизительно 85%.

В одном варианте воплощения изобретения составы для цементирования ствола скважины включают воду. Вода, подходящая для использования в настоящем изобретении, включает, не ограничиваясь перечисленным, пресную воду, соленую воду (например, воду, содержащую одну или более растворенных в ней солей), минерализованную воду (например, насыщенную солью воду, такую как получаемая из подземных продуктивных пластов), или морскую воду. В общем случае, вода может происходить из любого источника, при условии, что она не содержит избытка соединений, которые отрицательно воздействуют на другие компоненты в составе для цементирования ствола скважины. В одном варианте воплощения изобретения вода присутствует в составе для цементирования ствола скважины в количестве, достаточном для удовлетворения определенной необходимой для пользователя и/или процесса потребности. Например, состав для цементирования ствола скважины может иметь содержание воды от приблизительно 35 до приблизительно 180% по весу цемента (содержание по весу сухого цемента), в качестве альтернативы от приблизительно 40 до приблизительно 120% (содержание по весу сухого цемента), и, в качестве альтернативы, от приблизительно 45 до приблизительно 110% (содержание по весу сухого цемента).

В некоторых вариантах воплощения изобретения добавки могут быть включены в состав для цементирования ствола скважины для улучшения или изменения его свойств. Примеры таких добавок включают, не ограничиваясь перечисленным, противовспенивающие добавки, поверхностно-активные вещества с низким пенообразованием, утяжелители, латексные эмульсии, диспергаторы, стекловидный сланец и другие наполнители, такие как кварцевая мука, песок и шлак, кондиционирующие агенты для продуктивного пласта, пустотелое стекло или керамические гранулы, или их сочетания. Другие добавки, изменяющие механические свойства, например эластомеры, углеродные волокна, стеклянные волокна, металлические волокна, минеральные волокна и т.п., могут быть добавлены для дальнейшего изменения механических свойств. Такие добавки могут быть включены в единственном числе или в сочетании при использовании любой подходящей методологии.

В одном варианте воплощения изобретения состав для цементирования ствола скважины включает цементирующий материал, воду, МБД и опциональные добавки всех типов, описанных выше в предлагаемой заявке. Такой состав в дальнейшем называется МБД - содержащим цементным составом (МБДСЦС). МБДСЦС может включать, например, от приблизительно 35 до приблизительно 70% цементирующего материала от общего веса твердой фазы, от приблизительно 25 до приблизительно 80% воды - содержание по весу сухого цемента, и от приблизительно 0,1 до приблизительно 5% МБД - содержание по весу сухого цемента. В качестве альтернативы МБДСЦС может включать от приблизительно 40 до приблизительно 70% цементирующего материала от общего веса твердой фазы, от приблизительно 30 до приблизительно 70% воды - содержание по весу сухого цемента, и от приблизительно 0,5 до приблизительно 1,5% МБД от общего веса твердой фазы. Предполагается, что МБДСЦС может быть приготовлен как цементный раствор, который может быть перемещен в подземный продуктивный пласт и схватиться в твердую массу. В одном варианте воплощения изобретения методология для приготовления цементирующего раствора, относящегося к описанному в настоящей заявке типу (т.е. МБДСЦС), включает контактирование компонентов МБДСЦС в любом порядке, соответствующем потребностям процесса. Например, МБДСЦС может быть приготовлен посредством сухого смешивания МБД и других материалов в твердой фазе, включаемых в состав для образования сухой смеси, которая может затем вступать в контакт с жидкими компонентами МБДСЦС. В качестве альтернативы, МБД может добавляться к жидким компонентам МБДСЦС до, одновременно или после других компонентов МБДСЦС. Компоненты МБДСЦС могут вступать в контакт с использованием любого перемешивающего устройства, совместимого с составом, например порционной бетономешалки или рециркулирующего растворосмесителя (PPC), имеющего линии непрерывной подачи для производства большого объема цемента.

В одном варианте воплощения изобретения МБДСЦС имеет плотность от приблизительно 6 фунтов на галлон (720 кг/м^3) до приблизительно 23 фунтов на галлон (2760 кг/м^3), в качестве альтернативы - от

приблизительно 11 фунтов на галлон (1320 кг/м^3) до приблизительно 18 фунтов на галлон (2160 кг/м^3), или в качестве альтернативы - от приблизительно 12 (1440 кг/м^3) фунтов на галлон до приблизительно 16 фунтов на галлон (1920 кг/м^3). В оригинале предлагаемой заявки "ppg" означает фунтов на галлон.

В одном варианте воплощения изобретения МБДСЦС, относящийся к типу, описанному в настоящей заявке, демонстрирует вязкость, зависящую от температуры. Здесь вязкость относится к мере сопротивления флюида, который деформируется за счет напряжения сдвига (т.е. сопротивления жидкости течению) и может быть измерена с использованием вискозиметра FANN 35. В одном варианте воплощения изобретения МБДСЦС может, до поступления в ствол скважины продуктивного пласта, иметь определенную начальную вязкость, обозначаемую v_0 , где v_0 может находиться в диапазоне от приблизительно 5 сантипуаз ($0,005 \text{ Па}\cdot\text{с}$) до величины равной или большей чем приблизительно 100 сантипуаз ($0,100 \text{ Па}\cdot\text{с}$), в качестве альтернативы - от приблизительно 7 сантипуаз ($0,007 \text{ Па}\cdot\text{с}$) до приблизительно 100 сантипуаз ($0,100 \text{ Па}\cdot\text{с}$), в качестве альтернативы - от приблизительно 9 сантипуаз ($0,009 \text{ Па}\cdot\text{с}$) до приблизительно 100 сантипуаз ($0,100 \text{ Па}\cdot\text{с}$), или в качестве альтернативы - от приблизительно 5 сантипуаз ($0,005 \text{ Па}\cdot\text{с}$) до приблизительно 25 сантипуаз ($0,025 \text{ Па}\cdot\text{с}$). При перемещении в ствол скважины температура, которой подвергается МБДСЦС, возрастает по мере того, как МБДСЦС достигает возрастающих глубин продуктивного пласта, что приводит к увеличению вязкости МБДСЦС. Такая увеличенная вязкость по мере продвижения МБДСЦС на большие глубины продуктивного пласта называется промежуточной вязкостью и обозначается v_t , где $v_t > v_0$. После того, как МБДСЦС достигает определенной, требуемой пользователем и/или процессом глубины, состав, можно сказать, достигает своей конечной вязкости, обозначаемой v_f где $v_f \geq v_t$. В одном варианте воплощения изобретения v_f может быть большей чем приблизительно 100 сантипуаз ($0,100 \text{ Па}\cdot\text{с}$), в качестве альтернативы - большей чем приблизительно 150 сантипуаз ($0,150 \text{ Па}\cdot\text{с}$), в качестве альтернативы - большей чем приблизительно 200 сантипуаз ($0,200 \text{ Па}\cdot\text{с}$). Без учета теоретических ограничений, по мере того, как МБДСЦС подвергается воздействию возрастающих температур, все большее количество МБД активируется за счет гидролиза и растворения в составе, увеличивая, таким образом, вязкость состава (т.е. МБДСЦС). Например, МБД, который нерастворим на поверхности продуктивного пласта, может иметь меньше чем приблизительно 10%, в качестве альтернативы меньше чем приблизительно 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2 или 1% МБД, растворенного в МБДСЦС. Однако, в требуемом местоположении внутри подземного продуктивного пласта больше чем приблизительно 90% МБД может оказаться активированной за счет гидролиза и растворения в МБДСЦС, в качестве альтернативы больше чем приблизительно 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98 или 99% МБД может быть растворено в МБДСЦС. Часть МБД, которая становится растворенной в любом местоположении, может быть приближенно оценена путем деления вязкости, измеренной в данный момент времени, на конечную вязкость.

В некоторых вариантах воплощения изобретения вязкость МБДСЦС может быть отрегулирована за счет использования одного или более герметизированных основных материалов. Такие материалы могут применяться таким образом, чтобы привести к высвобождению основного материала в МБДСЦС после введения состава в подземный продуктивный пласт. В одном варианте воплощения изобретения герметизированный основной материал может быть изготовлен таким образом, что основной материал высвобождается из герметичной оболочки и контактирует с МБДСЦС после того, как достигнет требуемой глубины ствола скважины и/или будет доставлен в требуемую зону продуктивного пласта. Для специалиста в рассматриваемой области техники с учетом преимуществ настоящего изобретения, будет понятно, что МБДСЦС будет достигать некоторой промежуточной вязкости (v_t), а введение в МБДСЦС основного материала приведет к дальнейшему увеличению вязкости состава, так что $v_f > v_t$. Цементные составы, которые могут извлечь преимущество из использования герметизированных основных материалов и МБД, могут быть такими, которые в растворе демонстрируют меньшее значение pH чем приблизительно 8. Не имеющие ограничительного характера примеры цементов, которые в растворе, в типичном случае, демонстрируют меньшие значения pH чем приблизительно 8, включают глиноземистые цементы, гипсовые цементы и цементные составы, содержащие высокие уровни наполнителей с нейтральным pH, такие как зольные остатки класса F.

В одном варианте воплощения изобретения основной материал - твердое вещество, герметизированное с помощью покрытия распылением на него различных материалов, включая, не ограничиваясь перечисленным, воск, высыхающее масло, такое как тунговое масло и льняное масло, полиуретан, частично гидролизованное полиакрильное растворимое в воде соединение или полимер с поперечными связями, такой как тройной этилен-пропиленовый каучук, поливинилхлорид, нейлон, парафины, эфиры жирных кислот или их сочетания. В одном варианте воплощения изобретения основной материал включает водный раствор и герметизирован в дисперсном пористом твердом материале, который остается сухим и свободнотекущим после поглощения водного раствора и сквозь который медленно диффундирует водный раствор. Примеры таких дисперсных пористых твердых материалов включают, не ограничиваясь перечисленным, диатомит, цеолиты, кремний, алюминий, соли металлов алюмосиликатов, глины, гидроталькит, материалы на основе стирол-дивинилбензола, эфиры полиалкилакрилатов с поперечными связями, модифицированные крахмалы с поперечными связями и их сочетания. Чтобы еще больше за-

держат реакцию, на пористый твердый материал может быть нанесено наружное покрытие из полимерного материала, сквозь которое медленно диффундирует водный раствор. В одном варианте воплощения изобретения основной материал герметизирован в водорастворимом покрытии, так что покрытие вступает в контакт с водой при приготовлении (например, перемешивании) раствора и начинает разрушаться во время фаз приготовления и перекачки при обработке цементированием. Способы герметизации и их использование в операциях цементирования ствола скважины более подробно описаны, например, в патентах США № 6989354 и 7642223, каждый из которых полностью включен в настоящую заявку посредством ссылки.

В одном варианте воплощения изобретения МБДСЦС, относящийся к описанному в настоящей заявке типу, демонстрирует пониженное осаждение частиц по сравнению с подобным в других отношениях составом, где недостает биополимера, который был модифицирован в соответствии с описанием в предлагаемой заявке (т.е. МБД). Осаждающие свойства МБДСЦС могут быть измерены с использованием любой подходящей технологии. Например, осаждающие свойства МБДСЦС могут быть измерены с использованием седиментационного анализа в соответствии с описанием в разделе 15.6 документа ANSI/API Recommended Practice 10B-2 (Recommended Practices for Testing Well Cements), First Edition, July 2005, соответствующие части которого приведены в предлагаемой заявке посредством ссылки. В общем случае, при седиментационном анализе образец флюида (например, МБДСЦС) подвергается динамической предварительной подготовке в консистометре при температуре циркулирующего раствора на забое скважины (ТЦРЗ) в высокотемпературной камере/камере высокого давления для выдержки образцов цементного раствора; перемещается в трубу; выдерживается в статических условиях при давлении и температуре ствола скважины, и разделяется на приблизительно равные верхнюю, среднюю и нижнюю части, затем определяется плотность каждой из частей. В одном варианте воплощения изобретения МБДСЦС при затвердевании может демонстрировать отклонение по плотности в вертикальном направлении от приблизительно 0,1 фунта на галлон (12 кг/м^3) до приблизительно 0,5 фунта на галлон (60 кг/м^3), в качестве альтернативы - от приблизительно 0,15 фунта на галлон (18 кг/м^3) до приблизительно 0,40 фунта на галлон (48 кг/м^3), в качестве альтернативы - от приблизительно 0,20 фунта на галлон (24 кг/м^3) до приблизительно 0,35 фунта на галлон (42 кг/м^3).

В одном варианте воплощения изобретения МБДСЦС настоящего изобретения могут иметь пониженную потерю жидкости по сравнению с подобным в других отношениях составом, где недостает биополимера, который был модифицирован в соответствии с описанием в предлагаемой заявке (т.е. МБД). Потеря жидкости может быть измерена в соответствии с документом ANSI/API

Recommended Practice 10B-2 (Recommended Practices for Testing Well Cements), First Edition, July 2005, соответствующие части которого приведены в предлагаемой заявке посредством ссылки. В одном варианте воплощения изобретения МБДСЦС при затвердевании может демонстрировать потерю жидкости от приблизительно 20 мл/30 мин до приблизительно 150 мл/30 мин, в качестве альтернативы - от приблизительно 25 мл/30 мин до приблизительно 100 мл/30 мин, и в качестве альтернативы - от приблизительно 30 мл/30 мин до приблизительно 60 мл/30 мин.

Составы, раскрытые в настоящей заявке, могут использоваться как цементирующие растворы для ствола скважины с целью цементирования скважины, проходящей сквозь подземный продуктивный пласт. Понятно, что термин "подземный продуктивный пласт" охватывает как зоны под обнажениями, так и зоны под землей, покрытой водой, такой как океанская или пресная вода.

В одном варианте воплощения изобретения МБДСЦС могут использоваться в операциях заканчивания скважин, таких как операции первичного и вторичного цементирования. МБДСЦС может быть помещен в кольцевое пространство ствола скважины с предоставлением ему возможности затвердевания таким образом, что он изолирует подземный продуктивный пласт от другой части ствола скважины. Таким образом, МБДСЦС формирует барьер, который предотвращает миграцию флюидов в подземном продуктивном пласте в другие подземные продуктивные пласты. Внутри кольцевого пространства МБДСЦС также служит в качестве опоры трубопровода, например колонны обсадных труб, в стволе скважины. В одном варианте воплощения изобретения ствол скважины, в котором размещается МБДСЦС, относится к многоствольной конфигурации ствола скважины. Понятно, что многоствольная конфигурация ствола скважины включает по меньшей мере два основных ствола скважины, соединенных одним или более вспомогательных стволов скважины.

При вторичном цементировании, часто называемом исправительным цементированием, уплотняющий состав может быть стратегически размещен в стволе скважины, чтобы закупорить пустоту или трещину в обсадной трубе, чтобы закупорить пустоту или трещину в затвердевшем МБДСЦС (например, в цементном кольце), расположенном в кольцевом пространстве, чтобы закупорить относительно малое отверстие, известное как микрокольцевое пространство между затвердевшим уплотнителем и обсадной трубой, и т.д. Различные процедуры, которым необходимо следовать, чтобы использовать уплотняющий состав в стволе скважины, описаны в патентах США № 5346012 и 5588488, каждый из которых полностью включен в настоящую заявку посредством ссылки.

МБДСЦС может быть размещен в ствол скважины для предотвращения потери водных или неводных буровых растворов в зонах потери циркуляции, таких как пустоты, кавернозные зоны и естест-

венные или искусственно образованные трещины при бурении. В одном варианте воплощения изобретения МБДСЦС подается в ствол скважины как единый поток и активируется за счет условий в забое, чтобы образовать барьер, который практически полностью закупоривает зоны потери циркуляции. В таком варианте воплощения изобретения, МБДСЦС может подаваться в забой через буровое долото, образуя состав, который практически полностью исключает потерю циркуляции. Способы для введения составов в ствол скважины для закупоривания подземных зон описаны в патентах США № 5913364; 6167967; и 6258757, каждый из которых полностью включен в настоящую заявку посредством ссылки.

После затвердевания МБДСЦС может образовывать нетекучую цельную массу с хорошей прочностью, способную выдерживать гидростатическое давление внутри зоны потери циркуляции. Указанный МБДСЦС может закупорить зону и блокировать потерю нагнетаемого позже бурового раствора, обеспечивая, таким образом, дальнейшее бурение. Должно быть понятно, что может потребоваться ускорить реакцию увеличения вязкости с целью быстрого закупоривания пустот. В качестве альтернативы, может потребоваться продлить или задержать увеличение вязкости для более глубокого проникновения в пустоты, как это описано выше в предлагаемой заявке. Например, МБДСЦС может образовать массу, которая закупоривает зону повышенных температур, таких, как те, что обнаруживаются на больших глубинах в стволе скважины.

В различных вариантах воплощения МБДСЦС настоящего изобретения могут обеспечить требуемые реологические и/или эксплуатационные свойства по сравнению с подобным в других отношениях составом, где недостает биополимера, который был модифицирован в соответствии с описанием в предлагаемой заявке (т.е. МБД). Задержанное увеличение вязкости МБДСЦС может позволить применить меньшие давления нагнетания насоса и большие скорости нагнетания, чем те, что возможны, если должен использоваться немодифицированный биополимер, что может преимущественно предотвратить неумышленное образование трещин в слабых участках, таких как рыхлые зоны, за счет уменьшенной эквивалентной плотности циркуляции (ЭПЦ) флюидов во время перекачивания. Здесь ЭПЦ относится к эффективной плотности циркулирующего флюида, воздействующего на продуктивный пласт. ЭПЦ можно интерпретировать как плотность гипотетического флюида, который в статических условиях и на любой глубине вызывает такое же давление, как и данный буровой раствор в динамических условиях. Она учитывает перепад давления в кольцевом пространстве над точкой, например зоной, вплотную к которой размещается цемент. ЭПЦ рассчитывается как: $d + \Delta P / 0,052 * D$, где d - это плотность цементного раствора в фунтах на галлон, ΔP - перепад давления в кольцевом пространстве между глубиной D и поверхностью в фунтах на квадратный дюйм, а D - это истинная глубина по вертикали (футов). ЭПЦ может оказаться важным фактором в операциях по обслуживанию ствола скважины, в частности в скважинах, которые имеют узкое окно между градиентом гидроразрыва пласта и градиентом порового давления. Избыточные ЭПЦ могут привести к превышению давлением флюида давления гидроразрыва продуктивного пласта, приводящему к трещине в продуктивном пласте, которая также может привести к потере перекачиваемого флюида в образовавшихся трещинах. Для данной геометрии трубы и скорости флюида перепад давления прямо пропорционален коэффициенту трения, по меньшей мере, для случая флюидов в ламинарном потоке. Флюиды МБДСЦС с задержанным увеличением вязкости, прежде всего, предлагаются для флюидов с низкими коэффициентами трения, и, таким образом, для более низких значений ЭПЦ.

Примеры

Перечисленные ниже примеры приведены как конкретные варианты воплощения изобретения и для демонстрации его практического применения и преимуществ. Очевидно, что примеры приведены в качестве иллюстрации и не предназначены для какого-либо ограничения описания изобретения или формулы изобретения. В приведенных ниже примерах биополимер в твердой фазе обрабатывался указанным органическим карбонатом просто путем добавления по каплям органического карбоната в жидкой форме с помощью пипетки на тонкий широкий слой твердого биополимера в гранулированном виде с энергичным периодическим встряхиванием твердой фазы при добавлении, чтобы открыть свежую поверхность твердой фазы и сформировать однородное жидкое покрытие на твердом биополимере. В случае, когда органический карбонат представлял собой твердую фазу, например этиленкарбонат, твердый карбонат тонко размалывался до размера в соответствии с номером сита >40 (0,425 мм) до перемешивания с твердым биополимером, а результирующая смесь тщательно перемешивалась путем встряхивания. В случае, если биополимер содержал значительные количества поглощенной или удерживаемой влаги, перед воздействием на биополимер органического карбоната был включен шаг дегидратации, чтобы уменьшить содержание влаги до уровня ниже 10% от веса полисахарида, и наиболее предпочтительно ниже 1% от веса полисахарида.

Пример 1.

Была приготовлена МБД, относящаяся к описанному в настоящей заявке типу, и было исследовано ее влияние на реологические, физические и механические свойства цементного состава. Конкретно, были приготовлены образцы, содержавшие МБД, включавшую ГЭЦ и порошковый этиленкарбонат в весовом соотношении 1,0:0,1 для ГЭЦ:этиленкарбонат или 1,0:0,15 для ГЭЦ:этиленкарбонат. Твердые образцы

нагревались до 180°F (82°C), а продукт, обозначенный как МБД-1, использовался для приготовления цементных растворов. Например, МБД-1 был получен за счет реакции 10 г ГЭЦ с 1,0 г этиленкарбоната при 180°F (82°C) в течение 6 ч. Термогравиметрический анализ (ТГА) продукта, приведенный на фиг. 1, указывает на то, что весь этиленкарбонат и немодифицированный ГЭЦ были израсходованы в реакции, и был образован новый полимерный продукт.

Ксантановый полимер вступал в реакцию с другими органическими карбонатами при описанных выше условиях, а полученные в результате продукты были представлены для измерений молекулярного веса с помощью гель-проникающей хроматографии с использованием 0,2 моля нитрита натрия в качестве жидкости-носителя. Результаты представлены в табл. 1. Были измерены вязкости растворов ксантана или модифицированного ксантана с использованием вискозиметра Brookfield PVT, укомплектованного шпинделем №3.

Таблица 1

Карбонат	Весовое соотношение ксантан: карбонат	Вязкость при 1,5 об/мин, сантипуаз [Па·с]	Вязкость при 6 об/мин, сантипуаз [Па·с]	Вязкость при 30 об/мин, сантипуаз [Па·с]	Молекулярный вес	Коэффициент полидисперсности
Отсутствует – контрольный образец	1,0:0,0	7300 [7,300]	2530 [2,530]	680 [0,680]	3,98e+6	1,25
Этиленкарбонат ("ЭК")	1,0:0,132	9200 [9,200] (Прим. 1)	4300 [4,300] (Прим. 1)	1640 [1,640] (Прим. 1)	5,889e+6	1,06
Пропиленкарбонат ("РС")	1,0:0,132	11200 [11,200]	4100 [4,100]	1040 [1,040]	6,997e+6	1,32
Глицерил карбонат ("ГС")	1,0:0,130	20000 [20,000]	7600 [7,600]	2200 [2,200]	6,929e+6	1,50
Бутилен карбонат ("БК")	1,0:0,122	12000 [12,000]	4000 [4,000]	1040 [1,040]	4,435e+6	1,26
Дизтилкарбонат ("ДЭК")	1,0 : 0,122	12400 [12,400]	4000 [4,000]	1000 [1,000]	5,667e+6	1,24

Пример 1.

За гидратированием при комнатной температуре в течение 18 ч следует гидратирование при 80°C в течение 3 ч до представления образца для измерений молекулярного веса. Материал оставался замутненным, демонстрируя неполное гидратирование.

Данные в табл. 1 показывают, что молекулярный вес немодифицированного ксантана увеличивается при обработке органическими карбонатами, что, без учета теоретических ограничений, приводит к наблюдавшемуся увеличению вязкости. Неполное гидратирование/растворение обрабатываемого материала этиленкарбоната могло привести к неточностям в определении молекулярного веса этих материалов.

Пример 2.

Были приготовлены образцы цемента, имеющие плотность 12,5 фунта на галлон (1500 кг/м³) и содержавшие 300 г цемента класса G, 337 г воды, и 3,0 г МБД-1 (1,0% содержания по весу сухого цемента). Были приготовлены образцы для сравнения, содержавшие 300 г цемента класса G, 337 г воды, и 3,0 г ГЭЦ (1,0% содержания по весу сухого цемента). Вязкость образцов растворов была определена с использованием вискозиметра FANN при об/мин, указанных в табл. 2 при комнатной температуре (КТ) или при температуре 170°F (77°C), как это указано.

Таблица 2

ОБ/МИН	Сравнительные базовые отсчеты прибора при КТ	Сравнительные базовые отсчеты прибора при 170°F (77°C)	МБД-1 Сравнительные базовые отсчеты прибора для МБД-1 при КТ	Сравнительные базовые отсчеты прибора для МБД-1 при 170°F (77°C)
600	284	176	16	234
300	220	148	9	210
200	200	115	7	154
100	160	78	5	113
6	38	22	3	30
3	24	12	2,5	20

Результаты в табл. 2 демонстрируют, что вязкость раствора для образцов, содержащих МБД-1, при комнатной температуре очень низка по сравнению с образцами для сравнения (т.е. образцами, используемыми немодифицированный биополимер). Например, при 600 об/мин образцы, содержащие МБД-1, дают отсчет прибора FANN, равный 16, в то время как образец для сравнения дает отсчет прибора FANN при 600 об/мин, равный 284. В отличие от этого, вязкость при 170°F (77°C) выше в случае образцов, содержащих МБД-1, что указывает на то, что МБД-1 растворяется в цементный раствор при повышенной температуре. Например, при 600 об/мин и 170°F (77°C) образцы, содержащие МБД-1, дают отсчет прибора FANN, равный 234, в то время как образец для сравнения дает при 600 об/мин и 170°F (77°C) отсчет прибора FANN, равный 176. В добавление к растворению МБД-1 при повышенной температуре, предполагается, что вязкость образцов растворов может возрасти отчасти из-за более высокого молекулярного веса продукта, полученного в результате реакции ГЭЦ с этиленкарбонатом (МБД-1). Возрастание молекулярного веса после модификации показано для ксантанового биополимера в табл. 1.

Также было обнаружено, что образцы, содержащие МБД-1, имеют пониженную потерю жидкости. Образцы для сравнения, содержащие немодифицированный биополимер, имели потерю жидкости, равную 65 мл за 10 мин (потеря жидкости, измеряемая по методике Американского института нефти (АНИ) - 225 мл/мин), однако для образцов, содержащих МБД-1, потеря жидкости составила 57 мл за 30 мин (потеря жидкости, измеряемая по методике АНИ - 114 мл/мин).

Также исследовалось воздействие МБД-1 на осаждение частиц в цементирующих образцах. В частности, затвердевшие цементные образцы, содержащие МБД-1, подвергались седиментационному анализу, как это было описано выше в предлагаемой заявке. Образцы, содержащие МБД-1, продемонстрировали менее чем 5% изменение плотности при плотностях, равных 12,20 фунта на галлон (1462 кг/м³), 12,45 фунта на галлон (1491 кг/м³) и 12,52 фунта на галлон (1500 кг/м³) для верхней, средней и нижней частей, соответственно. Также, составы, включающие МБД-1, показали увеличение предела прочности на сжатие относительно образцов, взятых для сравнения. Конкретно, предел прочности на сжатие после 48 ч для образца, содержащего МБД-1, составил 800 фунтов на кв. дюйм (5,52 МПа), в то время как предел прочности на сжатие образца для сравнения составил 500 фунтов на кв. дюйм (3,45 МПа), что указывает на то, что присутствие МБД-1 может способствовать увеличению предела прочности на сжатие. Несмотря на влияние МБД-1 на различные свойства, время загустевания образцов, содержащих МБД-1, ожидаемо оказалось аналогичным этому же времени для сравнительных образцов, как показано на фиг. 2. Время загустевания относится ко времени, необходимому для состава, чтобы достичь величины консистенции, равной 70 единиц Бердена (Вс). При значении, приблизительно равном 70 Вс, раствор претерпевает превращение из поддающейся перекачке насосом жидкости в пасту, которая не поддается перекачке.

Пример 3.

Исследована МБД, относящаяся к типу, описанному в примере 1, и ее воздействие на реологические, физические и механические свойства цементного состава. МБД была приготовлена путем смешивания 10 г гидроксипропилцеллюлозы и 1,2 г этиленкарбоната (весовое соотношение 1:0,12) и нагревания смеси в течение 20 ч при температуре 180°F (82°C) для получения МБД, обозначенной как МБД-2. Был приготовлен цементный раствор, имеющий плотность 15,8 фунтов на галлон (1890 кг/м³), включающий 400 г цемента класса Н, 176 г воды и 4,4 г (1,1% содержания по весу сухого цемента) МБД-2. Образцы для сравнения были приготовлены с использованием идентичных количеств компонентов, но с использованием немодифицированного биополимера вместо МБД-2. Вязкость образцов раствора была определена с использованием вискозиметра FANN при об/мин, указанных в табл. 3, при комнатной температуре (КТ) или при температуре 170°F (77°C).

Таблица 3

ОБ/МИН	Сравнительные базовые отсчеты прибора при КТ	Сравнительные базовые отсчеты прибора при 170°F (77°C)	Сравнительные базовые отсчеты прибора для МБД-2 при КТ	Сравнительные базовые отсчеты прибора для МБД-2 при 170°F (77°C)
600	300+	300+	45	300+
300	300+	207	20	229
200	300+	153	14	164
100	272	86	7	93
6	39	12	3	12
3	25	9	2	10

Результаты в табл. 3 демонстрируют, что существует большая разница в вязкости растворов между образцами, содержащими МБД-2 при комнатной температуре, и образцом для сравнения (т.е. содержащим немодифицированный биополимер). Например, при 600 об/мин и КТ, образцы, содержащие МБД-2, имеют отсчет прибора FANN, равный 45, в то время как образец для сравнения имеет при 600 об/мин и КТ отсчет прибора FANN больше чем 300. В отличие от этого, вязкость образца, содержащего МБД-2, и образца для сравнения сравнимы при 600 об/мин и 170°F (77°C). МБД-2 демонстрирует потерю жидкости, сопоставимую с потерей жидкости образца для сравнения при значениях 56 мл за 30 мин и 54 мл за 30 мин для содержащих МБД-2 образцов и сравнительных образцов, соответственно. Несмотря на влияние МБД-2 на различные свойства, время загустевания образцов, содержащих МБД-2, ожидаемо оказалось аналогичным этому же времени для сравнительных образцов, как показано на фиг. 3.

Пример 4.

Были приготовлены цементные растворы различных плотностей, содержащие МБД, включающий этиленкарбонат и ГЭЦ, а их реологические свойства были испытаны при комнатной температуре (КТ) и при температуре 190°F (88°C). В случае цементного раствора высокой плотности (плотность = 18 фунтов на галлон [2160 кг/м³]) также был испытан и сравнительный раствор. Результаты приведены в табл. 4.

Таблица 4

Плотность, фунтов на галлон [кг/м³],	13,4 [1610]	14,5 [1740]	15,5 [1860]	18 [2160]	18 [2160]					
Цемент класса Н (% содержание по весу сухого цемента)	100	100	100	100	100					
Вода (% содержание по весу сухого цемента)	81,3	61,2	48,31	52,9	52,9					
МБД (% содержание по весу сухого цемента)	0,8	0,5	0,3	0,3	-					
Гематит с плотностью 4 г/см³ (% содержание по весу сухого цемента)	-	-	-	50	50					
Немодифицированный биополимер (% содержание по весу сухого цемента)	-	-	-	-	0,3					
Реологические свойства	КТ	190°F (88°C)	КТ	190°F (88°C)	КТ	190°F (88°C)	КТ	190°F (88°C)	КТ	190°F (88°C)
3	2,5	27	4	24	9	29	11	21	45	20
6	3	40	6	42	13	39	15	34	69	31
30	4	94	7	92	17	76	32	78	142	72
60	5	122	9	131	20	104	39	112	200	106
100	6	154	11	162	23	130	44	142	252	136
200	9	202	15	216	30	185	59	214	300+	198
Реологические свойства	RT	190 °F (88°C)	°FRT	190 °F (88°C)	°FRT	190 °F (88°C)	°FRT	190 °F (88°C)	°FRT	190 °F (88°C)
300	12	235	19	242	42	212	74	259	300+	252
600	22	280	33	300+	65	296	127	300+	300+	300+
Потеря жидкости при 190°F (88°C) (мл)	98	106	102	Расчетная потеря жидкости: 180		Расчетная потеря жидкости: 180		Расчетная потеря жидкости: 216		

Результаты в табл. 4 показывают, что при использовании МБД, относящейся к описанному в настоящей заявке типу, могут быть разработаны неоседающие расширяющиеся в воде облегченные растворы, а также растворы высокой плотности с низкой поверхностной вязкостью и хорошими характеристиками по потере жидкости. Также, образцы демонстрируют повышенное увеличение вязкости, когда температуры растворов достигают температур забоя скважины, при которых тепловое разжижение и потенциал для осаждения частиц являются высокими, особенно после размещения раствора за колонной обсадных труб.

Пример 5.

Моделирование цементирования было выполнено с использованием пакета программ OPTICEM (реологической модели Гершеля-Бакли), чтобы рассчитать коэффициент разжижения при сдвиге (n), консистенцию (k), и потери на трение (dp/dl) для образцов, содержащих МБД-1, МБД-2, образца для сравнения для МБД-1, и образца для сравнения для МБД-2. Каждый из этих образцов был описан в предыдущих экспериментах. Программное обеспечение OPTICEM - это программа моделирования ствола скважины с целью моделирования перекачки и укладки цементных растворов в стволе скважины, которая доступна в продаже от Halliburton Energy Services. Коэффициент разжижения при сдвиге относится к соотношению вязкости при сдвиге 1 об/мин к вязкости при 10 об/мин, консистенция, k , относится к вязкости (или напряжению) при скорости сдвига 1 c^{-1} , потеря на трение (фунтов на кв. дюйм/фут) - это мера локальной потери внутреннего трения за счет изменения реологических свойств флюида. Результаты этих расчетов реологических свойств при комнатной температуре представлены в табл. 5. Соответствующие расчеты реологических свойств при температуре 170°F (77°C) приведены в табл. 6. Для вычислений программного обеспечения OPTICEM следующие параметры остаются постоянными: скорость

нагнетания = 5 бар/мин (795 л/мин), внутренний диаметр колонны обсадных труб = 7,5 дюйма (19 см); наружный диаметр колонны обсадных труб = 9,0 дюймов (23 см); глубина скважины = 20000 футов (6100 м).

Таблица 5

Образец	n	K (фунт-силы/с ⁿ /фут ²) [Па·с ⁿ]	dp/dl (фунтов на кв. дюйм/фут) [КПа/м]
Сравнительный для МБД-1	0,39	0,2057 [9,8490]	0,5285 [12,9550]
МБД-1	1	0,0001 [0,0048]	0,0196 [0,4434]
Сравнительный для МБД-2	0,5	0,6695 [32,0558]	1,2367 [27,9749]
МБД-2	1	0,0004 [0,0192]	0,0416 [0,9410]

Таблица 6

Образец	n	K (фунт-силы/с ⁿ /фут ²) [Па·с ⁿ]	dp/dl (фунтов на кв. дюйм/фут) [КПа/м]
Сравнительный для МБД-1	0,443	0,090 [4,309]	0,3156 [7,1391]
МБД-1	0,419	0,1446 [6,9235]	0,4373 [9,8920]
Сравнительный для МБД-2	0,811	0,0138 [0,6607]	0,4181 [9,4577]
МБД-2	0,849	0,0120 [0,5746]	0,4539 [10,2675]

Табл. 5 и 6 ясно демонстрируют большие различия в сдвиговом разжижении, консистенции и потере за счет трения между образцами, содержащими МБД-1 или МБД-2, и образцами для сравнения. Содержащие МБД образцы демонстрируют большое увеличение консистенции и потерь за счет трения при значительном уменьшении коэффициента разжижения при сдвиге при прокачивании вниз через колонну обсадных труб и вверх в кольцевое пространство, и укладку за колонной обсадных труб. В табл. 5 сравниваются реологические свойства цементных растворов, содержащих МБД и немодифицированный биополимер, при комнатной температуре. Результаты показывают, что, когда оба образца находятся в модифицированном состоянии (МБД-1 и МБД-2), их реологические свойства при комнатной температуре будут очень снижены, и, в результате, они будут вести себя как ньютоновские жидкости ($n=1$). С другой стороны, для растворов, содержащих немодифицированные биополимеры (сравнительный для МБД-1 и сравнительный для МБД-2) растворы будут вязкими, и они будут вести себя как жидкости, снижающие вязкость ($n<1$). МБД при нагреве при 170°F (77°C) будут растворяться и увеличивать вязкость растворов, и, в результате, они будут вести себя как жидкости, снижающие вязкость ($n<1$), как показано в табл. 6. Низкие значения потерь на трение при комнатной температуре (поверхностные условия), которые возрастают с увеличением температуры, указывают, что цементные растворы можно перекачивать при более высоких скоростях с использованием более низких давлений нагнетания насоса при значениях ЭПЦ достаточно низких, чтобы не превышать градиент давления гидроразрыва продуктивного пласта.

Несмотря на то, что выше были показаны и описаны варианты воплощения настоящего изобретения, специалист в рассматриваемой области техники может реализовать их модификации без отхода от сущности и идей изобретения. Варианты воплощения изобретения, описанные в предлагаемой заявке, приведены только в качестве примеров, и не предназначены в качестве его ограничения. Возможны многие варианты и модификации раскрытого в предлагаемой заявке изобретения, которые находятся в пределах его объема. Во всех случаях, когда раскрыта область численных значений с нижним пределом и верхним пределом, любое число и любой включенный диапазон, попадающий внутрь этой области, раскрыт конкретно. В частности, каждая область значений (в виде "от приблизительно а до приблизительно b" или, что эквивалентно, "от приблизительно а до b", или, что эквивалентно, "от приблизительно а-b"), раскрытая здесь, должна пониматься как устанавливающая каждое число и охватываемый диапазон внутри более широкого диапазона значений. Использование термина "необязательно" в отношении любого элемента формулы изобретения предназначено для обозначения того, что элемент предмета изобретения требуется или, в качестве альтернативы, не требуется. Обе альтернативы следует понимать как присутствующие в пределах объема изобретения. Использование более широких по смыслу терминов,

таких как "содержит, включает, имеет" и т.д. следует понимать как обеспечивающее поддержку для терминов, имеющих более узкий смысл, таких как "состоящие из, состоящие в основном из, содержащие в основном" и т.д. Кроме того, термины в формуле изобретения имеют свое общеупотребительное обычное значение, если только иное не установлено патентообладателем в точной и понятной форме.

Соответственно, объем правовой охраны не ограничен приведенным выше описанием, но ограничен исключительно приведенной ниже формулой изобретения, объем которой включает все эквиваленты объекта формулы изобретения. Все без исключения пункты формулы изобретения включены в описание как вариант воплощения настоящего изобретения.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ цементирования ствола скважины, включающий приготовление состава для цементирования ствола скважины, включающего цементирующий материал, воду и модифицированную биополимерную добавку, являющуюся продуктом процесса контактирования биополимера и органического карбоната с образованием реакционной смеси и воздействия на реакционную смесь температуры от 100°F (38°C) до 250°F (121°C), где биополимер выбран из группы, состоящей из камедей, крахмалов, полисахаридов, целлюлоз, производных указанных веществ или их сочетаний, причем модифицированная биополимерная добавка имеет растворимость в воде при комнатной температуре от 0,01 до 2,0%;
помещение цементирующего раствора в ствол скважины.
2. Способ в соответствии с п.1, отличающийся тем, что биополимер и органический карбонат при контактировании находятся в твердой фазе.
3. Способ в соответствии с п.1 или 2, отличающийся тем, что биополимер включает камедь, полисахарид, их производное или их сочетание.
4. Способ в соответствии с любым предшествующим пунктом, отличающийся тем, что биополимер включает альгиновую кислоту, бета-глюкан, каррагинан, растительную камедь, даммаровую смолу, гелановую камедь, гуаровую смолу, аравийскую камедь, камедь гхатти, трагакант, камедь карава, смолу плодов рожкового дерева, мастиковую смолу, оболочки семян подорожника, альгинат натрия, камедь хвойных деревьев, камедь тары, ксантановую смолу, оксипропилпроизводное гуаровой смолы-загуститель, карбоксиметил оксипропилпроизводное гуаровой смолы-загуститель, диутан или их сочетания.
5. Способ в соответствии с любым предшествующим пунктом, отличающийся тем, что биополимер включает целлюлозу, дериватизированную целлюлозу, гидроксиэтилцеллюлозу, гидроксипропилцеллюлозу, карбоксиметилцеллюлозу, карбоксиметилгидроксиэтилцеллюлозу или их сочетания.
6. Способ в соответствии с любым предшествующим пунктом, отличающийся тем, что биополимер имеет молекулярный вес (МВ) от 100000 до 10000000 Да.
7. Способ в соответствии с любым предшествующим пунктом, отличающийся тем, что биополимер находится в твердой фазе и имеет размер частиц в соответствии с номером сита от 80 (0,180 мм) до 200 (0,075 мм).
8. Способ в соответствии с любым предшествующим пунктом, отличающийся тем, что биополимер присутствует в реакционной смеси в количестве от 75 до 95 вес.%, исходя из общего веса реакционной смеси.
9. Способ в соответствии с любым предшествующим пунктом, отличающийся тем, что органический карбонат характеризуется общей формулой ROCOOR' , где каждый из символов R и R' может независимо быть алкильной группой, циклоалкильной группой, замещенной циклоалкильной группой, арильной группой или замещенной арильной группой, гетероарильной группой или замещенной гетероарильной группой.
10. Способ в соответствии с любым предшествующим пунктом, отличающийся тем, что органический карбонат включает этиленкарбонат, триметиленкарбонат, диметилтриметиленкарбонат, 3-этил-3-гидроксиметилтриметиленкарбонат, пропиленкарбонат, монокарбонат триметилолпропана, 4,6-диметил-1,3-пропиленкарбонат, 2,2-диметилтриметиленкарбонат и 1,3-диоксипан-2-один, пропиленкарбонат, глицерин карбонат, бутиленкарбонат, диэтилкарбонат, их производные или их сочетания.
11. Способ в соответствии с любым предшествующим пунктом, отличающийся тем, что органический карбонат присутствует в реакционной смеси в количестве от 5 до 25 вес.% от общего веса реакционной смеси.
12. Способ в соответствии с любым предшествующим пунктом, отличающийся тем, что модифицированная биополимерная добавка имеет растворимость в воде при комнатной температуре от 0,01 до 2,0%.
13. Способ в соответствии с любым предшествующим пунктом, отличающийся тем, что модифицированная биополимерная добавка присутствует в составе для цементирования ствола скважины в количестве от 0,05 до 5,0 вес.% от веса цемента.
14. Способ в соответствии с любым предшествующим пунктом, отличающийся тем, что состав для

цементирования ствола скважины имеет начальную вязкость от 5 сП (0,005 Па·с) до величины, равной или большей чем 100 сП (0,100 Па·с).

15. Способ в соответствии с п.14, отличающийся тем, что состав для цементирования ствола скважины имеет конечную вязкость, большую, чем начальная вязкость.

16. Способ в соответствии с любым предшествующим пунктом, отличающийся тем, что состав для цементирования ствола скважины имеет эффективную плотность циркуляции, которая снижена по сравнению с подобным в других отношениях составом, где недостает модифицированной биополимерной добавки.

17. Способ в соответствии с любым предшествующим пунктом, отличающийся тем, что состав для цементирования ствола скважины имеет потерю жидкости от 20 мл/30 мин до 150 мл/30 мин.

18. Способ в соответствии с любым предшествующим пунктом, отличающийся тем, что дополнительно включает выдерживание состава для цементирования ствола скважины до схватывания и формирования затвердевшего цемента.

19. Способ в соответствии с п.18, отличающийся тем, что затвердевший цемент имеет отклонение по плотности в вертикальном направлении от 0,1 фунта на галлон (12 кг/м³) до 0,5 фунта на галлон (60 кг/м³).

20. Состав для цементирования ствола скважины, включающий цементирующий материал, воду и модифицированную биополимерную добавку, где модифицированная полимерная добавка представляет собой продукт реакции в твердой фазе биополимера и органического карбоната, где биополимер выбран из группы, состоящей из камедей, крахмалов, полисахаридов, целлюлоз, производных указанных веществ или их сочетаний, причем модифицированная биополимерная добавка имеет растворимость в воде при комнатной температуре от 0,01 до 2,0%.

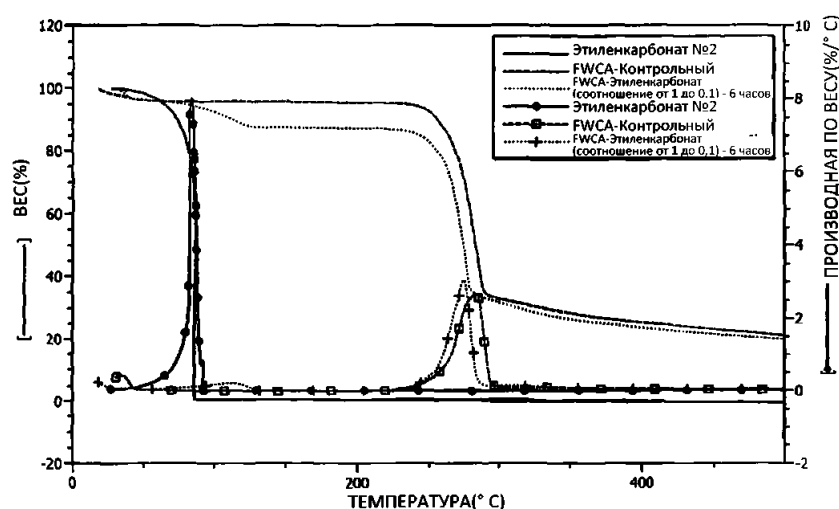
21. Состав в соответствии с п.20, отличающийся тем, что биополимер включает гидроксиэтилцеллюлозу, а органический карбонат включает этиленкарбонат.

22. Способ цементирования ствола скважины, включающий получение модифицированной биополимерной добавки в твердой фазе, где модифицированная биополимерная добавка - это продукт реакции процесса, включающего контактирование биополимера и органического карбоната для образования реакционной смеси и воздействие на реакционную смесь температуры от 100°F (38°C) до 250°F (121°C), где биополимер выбран из группы, состоящей из камедей, крахмалов, полисахаридов, целлюлоз, производных указанных веществ или их сочетаний, причем модифицированная биополимерная добавка имеет растворимость в воде при комнатной температуре от 0,01 до 2,0%;

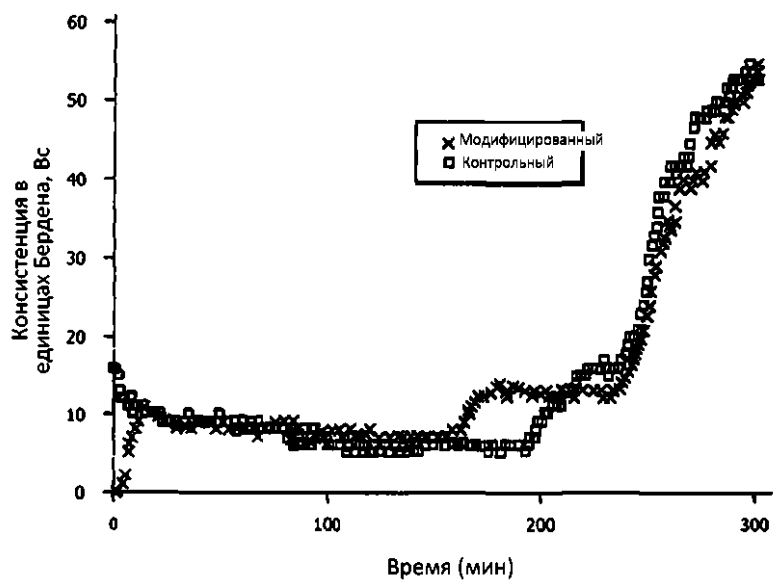
помещение модифицированной биополимерной добавки в цементирующий раствор, содержащий гидравлический цемент;

помещение цементирующего раствора в ствол скважины.

23. Состав в соответствии с п.22, в котором биополимер выбран из группы, состоящей из камедей, полисахаридов, их производных или их сочетаний.

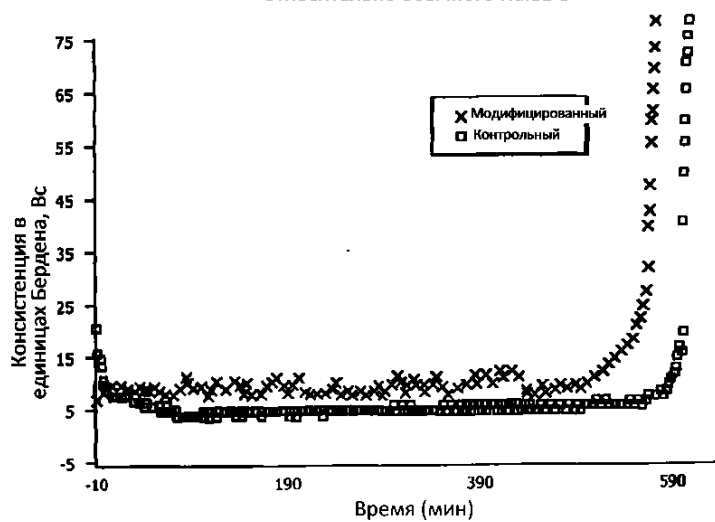


Фиг. 1



Фиг. 2

Модифицированный Halad-9 -
относительно обычного Halad-9



Фиг. 3

