

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(21) **202190110** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки  
**2021.08.31**

(51) Int. Cl. *C09K 8/58* (2006.01)  
*E21B 43/20* (2006.01)

(22) Дата подачи заявки  
**2016.03.17**

---

(54) **МОДИФИКАЦИЯ ХАРАКТЕРИСТИК СМАЧИВАЕМОСТИ ПЛАСТА**

---

(31) **62/135,834**

(32) **2015.03.20**

(33) **US**

(62) **201792079; 2016.03.17**

(71) Заявитель:  
**ШЕВРОН Ю.ЭС.ЭЙ. ИНК. (US)**

(72) Изобретатель:  
**Махадеван Джаганнатан, Фати  
Наджафабади Нариман, Чавате  
Адвайт (US)**

(74) Представитель:  
**Медведев В.Н. (RU)**

---

(57) Приводятся способы и системы для повышения извлечения углеводородов из пласта путем изменения смачиваемости поверхности пласта в сторону большей гидрофильности. Один из способов включает в себя подготовку пласта; подготовку водного потока для закачивания в пласт; добавление восстановителя в водный поток и закачивание водного потока с восстановителем в пласт для изменения заряда поверхности на поверхности пласта в сторону большей гидрофильности для повышения извлечения углеводородов из пласта. Восстановитель реагирует на характеристики пласта, характеристики солевого раствора пласта и характеристики углеводородов пласта. Также приводится способ для выбора состава закачиваемого в пласт солевого раствора для изменения смачиваемости поверхности пласта в сторону большей гидрофильности для повышения извлечения углеводородов из пласта.

**A1**

**202190110**

**202190110**

**A1**

**МОДИФИКАЦИЯ ХАРАКТЕРИСТИК СМАЧИВАЕМОСТИ ПЛАСТА**

## ПЕРЕКРЕСТНАЯ ССЫЛКА НА РОДСТВЕННЫЕ ЗАЯВКИ

[0001] Данная заявка устанавливает приоритет согласно Свода федеральных законов США, раздел 35, 119 на основании предварительной патентной заявки США № 62/135834 (дело № Т-9963-Р) от даты подачи 20 марта 2015, которая включена в настоящий документ во всей полноте и для всех целей посредством ссылки.

## ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ, К КОТОРОЙ ОТНОСИТСЯ ИЗОБРЕТЕНИЕ

[0002] Настоящее описание изобретения относится в целом к повышению извлечения текучих сред из подземного пласта, и, в частности, к системам и способам для оптимизации смачиваемости углеводородсодержащего пласта.

## УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

[0003] Термин «смачиваемость» относится к адгезионному натяжению или к склонности определенной текучей среды к растеканию или сцеплению с твердой поверхностью в присутствии другой несмешивающейся текучей среды. Термин «смачиваемость пласта» относится к способности поверхности породы предпочтительно контактировать с определенной текучей средой. Она является функцией поверхностного натяжения на границе раздела фаз твердое тело-жидкость-жидкость и определяет какая текучая среда (нефть или вода) будет предпочтительно смачивать (сцепляться с) твердую поверхность породы. Если адгезионное натяжение велико, то жидкость с более плотной фазой будет легко растекаться и иметь склонность к покрытию поверхности породы. Если адгезионное натяжение мало, - более плотная текучая среда будет лишь слабо притягиваться к поверхности. Смачиваемость пласта может влиять на свойства пласта, такие как, но без ограничения, относительная проницаемость, капиллярное давление, локализация текучей среды, текучесть текучей среды и распределение остаточной нефти. При изменении характера породы в сторону большей гидрофильности нефть будет течь более свободно, а не связываться с поверхностью горной породы.

[0004] Пласты, как правило, являются трещиноватыми из-за геологической и тектонической активности. Так, минеральный

скелет горной породы, в которой содержится нефть, часто окружен трещинами, которые являются гораздо более проводящими для потока, чем сам минеральный скелет горной породы. В условиях трещиноватой горной породы процесс впитывания, - процесс, при котором закачанный солевой раствор самопроизвольно впитывается в горную породу и одновременно вытесняет нефть, - является основным механизмом извлечения нефти. Если пласт не содержит трещины, основным механизмом может быть просто процесс физического перемещения, также известный как вязкое перемещение. В любом случае, смачиваемость горной породы должна быть частично или полностью преобразована в гидрофильное состояние, благодаря чему нефть будет перемещаться более свободно, а не оставаться связанной с поверхностью горной породы.

[0005] При гидрофобном состоянии нефть имеет тенденцию удерживаться горной породой, что в результате приводит к низкой подвижности нефти. Низкая подвижность нефти, в свою очередь, приводит к плохому извлечению нефти из пласта. Например, карбонатные породы в большинстве случаев являются более гидрофобными и в некоторых случаях проявляют смешанную смачиваемость. Желательно модифицировать смачиваемость и оптимизировать изменение смачиваемости для интенсификации добычи из систем горных пород.

[0006] Таким образом, существует потребность в «оптимизации» или модификации характеристик смачиваемости пластов для улучшения способов и стратегии добычи нефти.

#### СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

[0007] В одном аспекте в настоящем описании представлены варианты осуществления способа повышения извлечения углеводородов из пласта с помощью изменения смачиваемости на поверхности пласта в сторону большей гидрофильности. Способ включает подготовку пласта; подготовку водного потока для закачивания в пласт; добавление восстановителя в водный поток; и закачивание водного потока с восстановителем в пласт для изменения заряда поверхности на поверхности пласта в сторону большей гидрофильности для повышения извлечения углеводородов из пласта. Восстановитель реагирует на характеристики пласта,

характеристики солевого раствора пласта и характеристики углеводородов пласта.

[0008] В другом аспекте в настоящем описании представлены варианты осуществления способа повышения извлечения углеводородов из пласта с помощью изменения смачиваемости поверхности пласта в сторону большей гидрофильности. Способ включает подготовку пласта и обработку поверхности пласта с помощью закачивания водного потока, содержащего достаточное количество восстановителя. Восстановитель при добавлении в водный поток дает достаточное количество оксианионов для изменения заряда поверхности на более отрицательное значение, чтобы сделать поверхность пласта более гидрофильной для повышения извлечения углеводородов из пласта. Способ также включает заводнение пласта достаточным количеством поверхностно-активного вещества для извлечения углеводородов из пласта. Достаточное количество поверхностно-активного вещества оказывается, по меньшей мере, на 10% меньше, чем количество поверхностно-активного вещества, требуемое для эквивалентного извлечения углеводородов без обработки поверхности пласта с помощью восстановителя.

[0009] В другом аспекте в настоящем описании представлены варианты осуществления способа для выбора состава закачиваемого в пласт солевого раствора для изменения смачиваемости поверхности пласта в сторону большей гидрофильности для повышения извлечения углеводородов из пласта. Способ включает подготовку множества субстратов, характеризующих пласт; подготовку множества составов солевых растворов; и подготовку множества восстановителей, характеризующихся образованием оксианионов при добавлении в водный поток. Оксанионы выбирают из карбоната ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), нитрата ( $\text{NO}_3^-$ ), метабисульфита ( $[\text{S}_2\text{O}_5]^{2-}$ ), бисульфита ( $\text{HSO}_3^-$ ), дитионита ( $[\text{S}_2\text{O}_4]^{2-}$ ), сульфата ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) или любого их сочетания. Способ также включает проведение анализа неопределенности, используя различные комбинации субстратов, составов рассола и восстановителей; установление зависимости результатов из анализа неопределенности для определения

взаимодействия между восстановителями, составами рассолов и концентрацией восстановителей и характеристиками изменения смачиваемости; и использование результатов установленных зависимостей из анализа неопределенности для выбора состава рассола с по меньшей мере одним восстановителем для закачивания в пласт для повышения извлечения углеводородов из пласта.

#### КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ

[0010] На фиг.1А-1В приводятся фотографии, показывающие каплю алкана на поверхности карбонатного минерала с промежуточным слоем рассола.

[0011] На фиг.2А, фиг.2В и фиг.2С приводятся фотографии, иллюстрирующие одну каплю сырой нефти с небольшими количествами кислотных и основных соединений на карбонатном минерале.

[0012] На фиг.3А, фиг.3В и фиг.3С представлены фотографии, иллюстрирующие покоящуюся каплю нефти без какой-либо добавки (например, восстановителя) на выдержанном кальцитовом субстрате.

[0013] На фиг.4А, фиг.4В, фиг.4С, фиг.4D и фиг.4Е приводятся фотографии, иллюстрирующие влияние бисульфита натрия на смачиваемость минеральной поверхности карбоната кальция.

[0014] На фиг.5А-5В представлены фотографии, иллюстрирующие влияние метабисульфита натрия на смачиваемость минеральной поверхности карбоната кальция.

[0015] На фиг.6А-6В представлены фотографии, иллюстрирующие влияние сульфата натрия на смачиваемость минеральной поверхности карбоната кальция.

[0016] На фиг.7А-7С представлены фотографии, иллюстрирующие влияние нитрата натрия на смачиваемость минеральной поверхности карбоната кальция.

[0017] На фиг.8А-8В представлены фотографии, иллюстрирующие влияние дитионита натрия на смачиваемость минеральной поверхности карбоната кальция.

[0018] На фиг.9 представлен график, иллюстрирующий использование сульфата натрия в качестве восстановителя для повышения извлечения нефти из кернов при закачивании оптимизированного водного потока.

[0019] На фиг.10 представлен график, иллюстрирующий

повышенное извлечение нефти при использовании бисульфита натрия при третичном способе извлечения нефти.

[0020] На фиг.11 представлен график, иллюстрирующий повышенное извлечение нефти при использовании бисульфита натрия при вторичном способе извлечения нефти.

[0021] На фиг.12 представлен график, иллюстрирующий изменение значения краевого угла смачивания для примера с использованием сульфата натрия.

#### ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ

[0022] Термин «впитывание» относится к вытеснению одной текучей среды другой несмешивающейся текучей средой. Термин «впитывание воды» относится к вытеснению текучей среды (например, углеводородов) в пористой среде (например, горной породе) водой. Используемый в настоящем документе термин «вода» относится к воде, которая может быть чистой или почти чистой (например, более чем примерно 90% по массе).

[0023] «Пласт» представляет собой массу породы, которая является в достаточной степени отличающейся и сплошной, благодаря чему она может быть нанесена на карту с использованием геологических методов. Пласт может содержать углеводороды, например, нефть или другие углеводороды. Продуктивный пласт может включать по меньшей мере один углеводородсодержащий пласт. Термин «пласт» не ограничивается приведенным здесь описанием. Термины «пласт» и «продуктивный пласт» иногда используются взаимозаменяемо.

[0024] Термин «водный поток», используемый в настоящем документе, может быть любой текучей средой, например, рассолом, который может закачиваться в пласт. Водный поток может содержать разные компоненты в различных концентрациях. Водный поток также может иметь определенный ионный состав. Водный поток может быть закачан в пласт. В настоящем изобретении могут использоваться один или большее число водных потоков. В одном варианте осуществления водный поток может быть рассолом (и сам рассол может содержать или может и не содержать других компонентов). Термин «водный поток» может использоваться взаимозаменяемо с термином «закачиваемый раствор», «вытесняющая текучая среда»,

«закачиваемый поток» или «нагнетаемая текучая среда».

[0025] «Оптимизированный водный поток» представляет собой водный поток, который может приводить к повышению извлечения нефти из пласта. Водный поток может быть «оптимизированным водным потоком», когда он включает один или большее число восстановителей. Примеры восстановителей включают, без ограничения, карбонат натрия, нитрат натрия, бисульфит натрия, метабисульфит натрия, дитионит натрия, сульфат натрия или любое их сочетание. В одном варианте осуществления оптимизированный водный поток может быть рассолом с по меньшей мере одним восстановителем (и сам рассол может содержать или может и не содержать других компонентов). В одном варианте осуществления оптимизированный водный поток может быть рассолом с по меньшей мере одним восстановителем и по меньшей мере одним поверхностно-активным веществом (и сам рассол может содержать или может и не содержать других компонентов). В одном варианте осуществления оптимизированный водный поток может быть рассолом с по меньшей мере одним восстановителем и по меньшей мере одним агентом регулирования подвижности (и сам рассол может содержать или может и не содержать других компонентов). В одном варианте осуществления оптимизированный водный поток может быть рассолом с по меньшей мере одним восстановителем, по меньшей мере одним поверхностно-активным веществом и по меньшей мере одним агентом регулирования подвижности (и сам рассол может содержать или может и не содержать других компонентов). В одном варианте осуществления, оптимизированный водный поток может быть рассолом с добавкой, и добавка включает по меньшей мере один восстановитель (и сам рассол может содержать или может и не содержать других компонентов), и т.д.

[0026] «Добавка» представляет собой любое химическое соединение, которое может быть добавлено в водный поток. В одном варианте осуществления добавка может включать восстановитель и по меньшей мере один другой компонент, и данная добавка может быть добавлена в водный поток. Однако, в одном варианте осуществления, добавка может быть просто восстановителем. В одном варианте осуществления добавка может быть солью. В одном

варианте осуществления добавка может быть поверхностно-активным веществом. В одном варианте осуществления добавка может быть полимером.

[0027] «Восстановитель» представляет собой добавку, которая при гидролизе может образовывать оксианион и/или изменять смачиваемость пласта в сторону большей гидрофильности. Примеры восстановителей включают, но без ограничения, карбонат натрия, нитрат натрия, бисульфит натрия, метабисульфит натрия, дитионит натрия, сульфат натрия или любое их сочетание. Следует отметить, что возможны различные варианты написания термина «бисульфит» – bisulfite или bisulphite. По меньшей мере один восстановитель может использоваться, чтобы сделать пласт более гидрофильным.

[0028] «Оксианион» (или «оксоанион») относится к анионам, имеющим формулу  $A_xO_y^{z-}$ , где А представляет химический элемент и О представляет атом кислорода. Примеры включают, но без ограничения, карбонат ( $CO_3^{2-}$ ), нитрат ( $NO_3^-$ ), метабисульфит ( $[S_2O_5]^{2-}$ ), бисульфит ( $HSO_3^-$ ), дитионит ( $[S_2O_4]^{2-}$ ), сульфат ( $SO_4^{2-}$ ) или любое их сочетание.

[0029] «Агент регулирования подвижности» означает добавку, которая повышает вязкость водного потока с понижением его подвижности и улучшением извлечения углеводородов. В одном варианте осуществления агентом регулирования подвижности является полимер, растворенный или закачанный одновременно с водным потоком (например, рассолом). В другом варианте осуществления агентом регулирования подвижности является пена. Например, агент регулирования подвижности может быть образован с помощью одновременного закачивания газовой фазы с водным потоком, содержащим поверхностно-активное вещество (или несколько поверхностно-активных веществ и других химических реагентов), или с помощью попеременного закачивания водного потока, содержащего поверхностно-активное вещество (или несколько поверхностно-активных веществ и других химических реагентов), и газа (например, азота), при этом каждый из вариантов может приводить к образованию пены в пласте, которая может увеличивать вязкость водного потока. В другом варианте

осуществления агент регулирования подвижности может быть образован с помощью одновременного закачивания водного потока с жидким  $\text{CO}_2$ , содержащим поверхностно-активное вещество (или несколько поверхностно-активных веществ и других химических реагентов), или с помощью попеременного закачивания водного потока и жидкого  $\text{CO}_2$ , содержащего поверхностно-активное вещество (или несколько поверхностно-активных веществ и других химических реагентов), при этом каждый из вариантов может приводить к образованию пены в пласте, которая повышает вязкость водного потока.

[0030] «Рассолом» может быть образец рассола в пласте. В некоторых случаях рассолом может быть моделью пластовой воды, которая создается для имитации рассола в пласте. В некоторых примерах рассолом может быть моделью пластовой воды, которая создается для создания водного потока (но рассол может представлять или может и не представлять пластовой рассол).

[0031] «Субстратом» является кусок породы. Субстрат может быть получен из пласта или он может быть выбран для имитации пласта (например, из обнаженной горной породы или даже кристалл минерала в чистом виде, такой как кальцит, слюда, кварц, и т.д.).

[0032] Термин «заданный» относится к известному количеству, и оно может быть различным.

[0033] «Вытесняющая фаза» представляет собой фазу, используемую для вытеснения углеводородов из углеводородсодержащего пласта.

[0034] «Добытый солевой раствор» представляет собой водную фазу, которая добыта из пласта. Эта водная фаза может содержать многие растворенные твердые вещества, включая анионы (например, хлорид или сульфит) и катионы (например, натрий, калий, магний и т.д.).

[0035] «Кремнистый пласт» представляет собой пласт, который в основном содержит силикатные материалы (например, содержащие анионную форму кремния по формуле  $(\text{SiO}_{2+n})^{2n-}$ ) и может содержать значительные количества глин и других минералов (например, гипса, полевого шпата, и т.д.). Большинство кремнистых пластов

образуется при осадконакоплении в океанах и/или водных потоках эродируемых с земной поверхности материалов горных пород. Кремнистый пласт может называться обломочным пластом.

[0036] «Карбонатный пласт» представляет собой пласт, который в основном содержит карбонат кальция ( $\text{CaCO}_3$ ), карбонат кальция-магния ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ), или любого их сочетания.

[0037] «Добытая текучая среда» включает добытый рассол и добытые углеводороды (жидкость или газ), которые были добыты из пласта.

[0038] Выражение «пластовые условия» представляет собой термин, обычно используемый специалистами в данной области техники, который относится к значениям *in-situ* температуры, давления, pH, смачиваемости и другим характеристикам пласта.

[0039] «Вторичное извлечение нефти» относится к закачке оптимизированного водного потока до того, как любой другой водный поток будет закачан в пласт, или до того, как другие способы повышения нефтеотдачи будут использованы для увеличения извлечения нефти из пласта.

[0040] «Третичное извлечение нефти» относится к закачке оптимизированного водного потока после того, как другие водные потоки закачаны в пласт или после того, как другие способы повышения нефтеотдачи использованы для увеличения извлечения нефти из пласта.

[0041] «Дзета-потенциал» является параметром, характеризующим электрохимическое равновесие на границах раздела фаз, при этом дзета-потенциал зависит как от свойств жидкости, так и от свойств поверхности. Дзета-потенциал можно рассчитать по измерениям электрофоретической подвижности, при которых электрический ток пропускают через электроды сквозь водную суспензию, состоящую в основном из минеральных коллоидных частиц пласта, и определяют направление и скорость коллоидного перемещения. Дзета-потенциал можно измерить с помощью технологии электрохимического определения с использованием имеющихся в продаже приборов.

[0042] Термин «смачиваемость пласта» может использоваться взаимозаменяемо с термином «смачиваемость продуктивного пласта».

[0043] «Анализ неопределенности» представляет собой практически любую методику, которая идентифицирует взаимосвязи неопределенных параметров и помогает достичь более оптимизированного (или оптимального) решения. Примеры анализа неопределенности могут включать в себя планирование эксперимента, преобразование Карунена-Лозва, анализ основных компонентов (РСА), анализ чувствительности или любое их сочетание. Другие типы анализа неопределенности могут использоваться в дополнение и/или в качестве альтернативы к приведенным здесь примерам.

[0044] Для целей данного описания и прилагаемой формулы изобретения, если не указано иное, все числа, выражающие количества, процентные содержания или соотношения, и другие числовые значения, используемые в описании и формуле изобретения, следует понимать, как изменяемые во всех примерах термином «около». Использование термина «около» относится ко всем числовым значениям, независимо от того, указано это в явном виде или нет. Данный термин обычно относится к диапазону чисел, который специалист в данной области техники будет рассматривать как приемлемую величину отклонения указанных числовых значений (т.е. имеющую эквивалентную функцию или результат). Например, этот термин может быть истолковано как включающее отклонение  $\pm 10\%$  от заданного числового значения при условии, что такое отклонение не изменяет конечную функцию или результат значения. Соответственно, значение примерно  $1\%$  может быть истолковано как находящееся в диапазоне от  $0,9\%$  до  $1,1\%$ . Таким образом, если не указано иное, числовые параметры, изложенные в данном описании и прилагаемой формуле изобретения, являются приблизительными и могут варьировать в зависимости от желаемых свойств, которые должны быть получены с помощью настоящего изобретения.

[0045] Следует отметить, что используемые в данном описании и прилагаемой формуле изобретения формы единственного числа включают ссылки на множественное число, если только ясно и недвусмысленно не будет указано ограничение одним объектом. Используемый в настоящем документе термин «включают» и его

грамматические варианты не являются ограничивающими, в связи с чем перечисление элементов в перечне не является исключением других аналогичных элементов, которые могут заменяться или добавляться к перечисленным элементам. Например, как использованы в данном описании и нижеследующей формуле изобретения, термины «содержат» (а также его формы, производные или варианты, такие как «содержащий» и «содержит») и «включают» (а также его формы, производные или варианты, такие как «включающий» и «включает») являются инклюзивными (т.е. с открытыми окончаниями) и не исключают дополнительные элементы или этапы. Таким образом, подразумевается, что эти термины охватывают не только указанный элемент (элементы) или этап (этапы), но могут также включать и другие элементы или этапы, не указанные явным образом. Кроме того, в настоящем документе использование терминов единственного числа вместе с элементом может означать «один», но оно также соответствует значению «один или более», «по меньшей мере один» и «один или более одного». Таким образом, элемент, употребляемый в единственном числе, без дополнительных ограничений, не исключает наличия дополнительных идентичных элементов.

[0046] Имеется ввиду, что когда описаны сочетания, ряды параметров, группы и т.д. элементов (например, сочетания компонентов в составе или сочетания этапов в способе), в то время как конкретная ссылка на каждое из разных индивидуальных и коллективных сочетаний и перестановок данных элементов может быть и не описана в явном виде, каждое из них при этом подразумевается и раскрыто в настоящем изобретении. В качестве примера, если состав описан в настоящем документе как включающий компонент типа А, компонент типа В, компонент типа С или любое их сочетание, имеется ввиду, что данная фраза описывает каждое из различных индивидуальных и коллективных сочетаний и перестановок этих компонентов. Например, в некоторых вариантах осуществления состав, описанный этой фразой, может включать только компонент типа А. В некоторых вариантах осуществления состав, описанный этой фразой, может включать только компонент типа В. В некоторых вариантах осуществления состав, описанный

этой фразой, может включать только компонент типа С. В некоторых вариантах осуществления состав, описанный этой фразой, может включать компонент типа А и компонент типа В. В некоторых вариантах осуществления состав, описанный этой фразой, может включать компонент типа А и компонент типа С. В некоторых вариантах осуществления состав, описанный этой фразой, может включать компонент типа В и компонент типа С. В некоторых вариантах осуществления состав, описанный этой фразой, может включать компонент типа А, компонент типа В и компонент типа С. В некоторых вариантах осуществления состав, описанный этой фразой, может включать два или более компонента типа А (например, А1 и А2). В некоторых вариантах осуществления состав, описанный этой фразой, может включать два или более компонента типа В (например, В1 и В2). В некоторых вариантах осуществления состав, описанный этой фразой, может включать два или более компонента типа С (например, С1 и С2). В некоторых вариантах осуществления состав, описанный этой фразой, может включать два или более компонентов из первого компонента (например, два или более компонента типа А (А1 и А2)), необязательно один или более компонентов из второго компонента (например, необязательно один или более компонентов типа В), и необязательно один или более компонентов из второго (третьего?) компонента (например, необязательно один или более компонентов типа С). В некоторых вариантах осуществления состав, описанный этой фразой, может включать два или более компонентов из первого компонента (например, два или более компонента типа В (В1 и В2)), необязательно один или более компонентов из второго компонента (например, необязательно один или более компонентов типа А), и необязательно один или более из второго (третьего?) компонента (например, необязательно один или более компонентов типа С). В некоторых вариантах осуществления состав, описанный этой фразой, может включать два или более компонента из первого компонента (например, два или более компонента типа С (С1 и С2)), необязательно один или более компонентов из второго компонента (например, необязательно один или более компонентов типа А), и необязательно один или более компонентов из второго (третьего?)

компонента (например, необязательно один или более компонентов типа В).

[0047] Если не определено иное, все технические и научные термины, употребляемые в настоящем документе, имеют такие же значения, какие обычно понимаются специалистом в области техники, к которой принадлежит изобретение, раскрытое в данном документе.

[0048] В данном письменном описании использованы примеры для раскрытия изобретения, включающие наилучший вариант осуществления, а также обеспечивающие возможность любому специалисту в данной области техники осуществить и использовать данное изобретение. Патентуемый объем определяется формулой изобретения и может включать в себя другие примеры, которые встречаются специалистами в данной области техники. Предполагается, что другие такие примеры находятся в пределах объема формулы изобретения, если они имеют структурные элементы, которые не отличаются от формулировки текста формулы изобретения, или если они содержат эквивалентные структурные элементы с несущественными отличиями от формулировок текста в формуле изобретения. Все цитируемые здесь источники включены в настоящий документ посредством ссылки.

[0049] Описание изобретения относится к способам повышения извлечения нефти из пластов. В частности, в настоящем описании представлены варианты осуществления способа для выбора состава закачиваемого в пласт солевого раствора для изменения смачиваемости поверхности пласта в сторону большей гидрофильности. В настоящем описании изобретения также представлены варианты осуществления способа повышения извлечения углеводородов из пласта путем изменения смачиваемости поверхности пласта в сторону большей гидрофильности. При этом, оптимизированный водный поток (или более оптимизированный водный поток) может быть образован и закачан в пласт для изменения смачиваемости пласта в сторону большей гидрофильности, что, в свою очередь, может привести к более высокому извлечению нефти из более гидрофильного пласта.

[0050] Специалистам в данной области техники должно быть

понятно, что представленные в настоящем документе варианты осуществления могут облегчить определение и/или выбор восстановителей для использования в составе рассола («состав рассола») для изменения смачиваемости в сторону большей гидрофильности и, следовательно, для более высокого извлечения нефти из пласта. Состав рассола подбирается для конкретного пласта, и изменение характеристик смачиваемости конкретного пласта в сторону гидрофильности (или к состоянию, которое не является гидрофобным) повышает извлечение нефти. Оптимальный подбор химического состава рассола в результате приводит как к впитыванию воды или рассола, и к перераспределению смачивающей фазы, при котором изменяется смачиваемость в пласте.

[0051] Специалистам в данной области техники должно быть понятно, что описанные здесь варианты осуществления также могут быть использованы для уменьшения удерживания поверхностно-активных веществ в системах горных пород в практических применениях повышения нефтеотдачи. Например, поверхностно-активные вещества могут быть извлечены из добытого рассола после отделения нефти от добытого рассола, и поверхностно-активные вещества могут быть повторно использованы. При повторном использовании извлеченного поверхностно-активного вещества извлеченное поверхностно-активное вещество может использоваться как есть, или дополнительное поверхностно-активное вещество может быть объединено с извлеченным поверхностно-активным веществом для достижения желаемой концентрации поверхностно-активного вещества.

[0052] Специалистам в данной области техники должно быть понятно, что приведенные здесь варианты осуществления могут быть применимы к различным типам пластов, включая трещиноватые пласты и пласты, которые не являются трещиноватыми. Например, приведенные здесь варианты осуществления могут быть применимы к карбонатным пластам. Карбонатные пласты (трещиноватые или нетрещиноватые) обычно проявляют склонность к гидрофобности (более низкая подвижность нефти по сравнению с водой) из-за положительного заряда на поверхности карбонатного минерала в пластовых условиях, когда pH, показатель кислотности или

щелочности раствора, близок к нейтральному. Из-за склонности к гидрофобности карбонатные пласты обычно имеют плохое извлечение нефти в результате низкой подвижности смачивающей фазы. Описанные здесь варианты осуществления также могут применяться для кремнистых пластов, например, пластов песчаника (например, пластов песчаника, включающих минералы кварца), или других пластов. С целью упрощения раскрытие сущности изобретения будет сфокусировано на карбонатных пластах, но данное описание изобретения не ограничивается карбонатными пластами.

[0053] Модификация и изменение смачиваемости: Смачиваемость или способность нефти покрывать минеральную поверхность горной породы контролирует процесс движения флюида в среде карбонатной горной породы, имеющей небольшие соединенные поровые пространства. В пластовых условиях граница раздела нефть-рассол может быть отрицательно заряжена вследствие депротонирования органических кислот (например, карбоновых кислот). Однако, из-за электростатического взаимодействия между противоположно заряженными границами раздела фаз, нефть предпочитает покрывать поверхность карбоната (т.е. существуют гидрофобные условия) и, вследствие этого, нефть имеет тенденцию удерживаться карбонатной горной породой, что приводит к низкой подвижности нефти. В данной области техники известны другие механизмы развития гидрофобных условий, которые могут относиться к кремнистым и/или карбонатным пластам, включая адсорбцию углеводородных поверхностно-активных веществ природного происхождения на поверхности пласта.

[0054] В одном варианте осуществления изобретение относится к способу модификации смачиваемости и разработке изменения смачиваемости для улучшения извлечения из пластов путем изменения смачиваемости пласта в сторону частично или полностью гидрофильного состояния. Изменение предназначено как для трещиноватых, так и для нетрещиноватых пластов. Пласты, как правило, являются трещиноватыми из-за геологической и тектонической активности. Минеральный скелет горной породы, в котором содержится нефть, часто окружен трещинами, которые являются гораздо более проводящими для потока, чем сам

минеральный скелет горной породы. В условиях трещиноватой горной породы процесс впитывания, при котором закачанный рассол самопроизвольно впитывается в пласт и одновременно вытесняет нефть, является основным механизмом извлечения нефти. Если порода является гидрофобной, нефть предпочитает оставаться в минеральном скелете и не мигрировать в трещины.

[0055] Когда пласт не раздроблен трещинами, основным механизмом является процесс физического перемещения (вязкого перемещения), и извлечение нефти происходит намного легче, чем в случае трещиноватой породы. Водный поток проходит через пористый минеральный скелет горной породы, тем самым вытесняя нефть из горной породы физически. Силы, которые управляют этим процессом, обычно связаны с капиллярной природой пласта и величиной давления, приложенного к водному потоку. Гидрофобная карбонатная порода обычно предпочтительно удерживает нефтяную фазу, вызывая плохое перемещение нефти и образование протоков закачанной вторичной текучей среды. Когда порода из гидрофобной становится гидрофильной, процесс вытеснения является более эффективным, поскольку нефть свободно перемещается к эксплуатируемой скважине.

[0056] Способы выбора добавок для изменения смачиваемости:  
В одном варианте осуществления изобретение относится к способу выбора добавок (например, восстановителя) для изменения смачиваемости карбонатных пластов, например, богатых кальцием пластов («кальцитная минеральная система») с обратной растворимостью, при которой пласт становится менее растворимым в воде при повышении температуры. В кальцитной минеральной системе, поскольку поверхность является положительно заряженной в условиях нейтрального pH, потенциал поверхности должен быть превращен в отрицательный потенциал. В одном варианте осуществления для получения отрицательно заряженной поверхности используются доноры электронов или ионные составляющие, которые могут приводить к переносу заряда на кальцитную минеральную поверхность. После того, как перенос заряда завершен, - граница раздела фаз кальцита и солевого раствора становится отрицательно заряженной, и когда граница раздела фаз нефть / рассол

отрицательно заряжена, - возникает гидрофильное состояние. Способ может также использоваться для большинства кремнийсодержащих систем (например, пластов песчаника, включающих минералы кварца).

[0057] Двухвалентные катионы и анионы (которые действуют, соответственно, как сопряженные кислоты и основания), такие как магний, барий и т.д., и сульфат, карбонат и т.д., приводят к изменениям заряда поверхности, не обязательно приводя к изменению покрытия углеводородом поверхности. Разность электрохимических потенциалов добавки (например, восстановителя), когда электролит содержит простую и отдельную сопряженную кислоту и/или сопряженное основание, описывается уравнением Нернста.

[0058] Уравнение Нернста имеет следующий вид:

$$E_{cell} = E_{cell}^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln Q_r$$

, где  $T$  является температурой,  $R$  является универсальной газовой постоянной ( $R=8,314472$  Дж/(К·моль)),  $F$  является постоянной Фарадея (число кулонов на моль электронов;  $F=9,648534e4$  Кл/моль),  $z$  представляет собой количество молей электронов, переданных в реакцию, идущую в элементе,  $Q_r$  представляет собой коэффициент реакции,  $E_{cell}$  является электродвижущей силой элемента при температуре  $T$ , и  $E_{cell}^{\circ}$  является стандартной электродвижущей силой элемента.

[0059] Соли слабых кислот (которые приводят к сильному сопряженному основанию) и соли сильных кислот (которые приводят к сильным (слабым?) основаниям) ионизируются в водных растворах с образованием анионов с восстановительными свойствами или способностью передачи электронов к минеральной поверхности кальцита. Адсорбция этих анионов также вызывает перенос заряда и, следовательно, изменение потенциала поверхности в карбонатном пласте. Изменение потенциала поверхности, вызванное изменениями заряда поверхности, приводит к изменениям потенциала течения в условиях потока. Изменение потенциала поверхности может быть измерено для получения дзета-потенциала для определения восстановителей.

[0060] Смачиваемость пласта может быть изменена с помощью добавления, по меньшей мере, одного восстановителя, который при добавлении в водный поток (например, солевой раствор) дает достаточное количество оксианионов для изменения заряда поверхности на более отрицательные значения (например, снижение величины заряда поверхности, выраженного в кулонах на метр или Кл/м<sup>2</sup>). Такое изменение может быть измерено, используя дзета-потенциал поверхности. Например, дзета-потенциал может изменяться от +30 мВ до -40 мВ в первом варианте осуществления; от +20 мВ до +10 мВ во втором варианте осуществления; от -5 мВ до -60 мВ в третьем варианте осуществления; и/или от +30 мВ до -10 мВ в четвертом варианте осуществления.

[0061] Примеры оксианионов включают, без ограничения, бисульфит, метабисульфит, нитрат, сульфат, метаборат, дитионит или любые их сочетания, и т.д. Примеры восстановителей включают, без ограничения, карбонат натрия, нитрат натрия, бисульфит натрия, дитионит натрия, метабисульфит натрия, любые их сочетания, и т.д. Следует отметить, что возможны различные варианты написания термина «бисульфит» - bisulfite или bisulphite. В одном варианте осуществления восстановители представляют собой сопряженное основание, которое реагирует с кальцитным минералом или адсорбируется на кальцитном минерале, что вызывает процесс переноса заряда, т.е. вызывает изменение дзета-потенциала при добавлении восстановителей.

[0062] Количество восстановителя, которое должно быть добавлено в водный поток, составляет от 150 млн<sup>-1</sup> до 3000 млн<sup>-1</sup> в одном варианте осуществления; от 300 млн<sup>-1</sup> до 1500 млн<sup>-1</sup> во втором варианте осуществления; по меньшей мере 200 млн<sup>-1</sup> в третьем варианте осуществления; менее 4500 млн<sup>-1</sup> в четвертом варианте осуществления; от 50 млн<sup>-1</sup> до 1500 млн<sup>-1</sup> в пятом варианте осуществления; от 50 млн<sup>-1</sup> до 750 млн<sup>-1</sup> в шестом варианте осуществления; от 80 млн<sup>-1</sup> до 3500 млн<sup>-1</sup> в седьмом варианте осуществления; от 50 млн<sup>-1</sup> до 4500 млн<sup>-1</sup> в восьмом варианте осуществления; от 50 млн<sup>-1</sup> до 3500 млн<sup>-1</sup> в девятом варианте осуществления; менее 5000 млн<sup>-1</sup> в десятом варианте осуществления; и/или от 50 млн<sup>-1</sup> до 5000 млн<sup>-1</sup> в одиннадцатом варианте

осуществления. Наряду с другими факторами, количество изменяется в зависимости от добавляемого восстановителя (восстановителей), концентрации оксианионов, изначально присутствующих в солевом растворе в пласте (пластовом солевом растворе), концентрации оксианионов в закачиваемом в пласт водном потоке (например, повторно используемом солевом растворе), температуры пласта. В одном варианте осуществления, при добавлении бисульфита натрия в качестве восстановителя, количество добавляемого восстановителя варьируется в диапазоне от 50 млн<sup>-1</sup> до 300 млн<sup>-1</sup> для изменения смачиваемости карбонатного пласта в сторону большей гидрофильности. В другом варианте осуществления, при использовании метабисульфита натрия в качестве восстановителя, количество восстановителя варьируется в диапазоне от 80 млн<sup>-1</sup> до 400 млн<sup>-1</sup>. При использовании сульфата натрия (сульфита натрия?) в качестве восстановителя количество восстановителя варьируется в диапазоне от 160 млн<sup>-1</sup> до 3000 млн<sup>-1</sup>. При использовании бисульфита натрия в качестве восстановителя количество восстановителя варьируется в диапазоне от 50 млн<sup>-1</sup> до 3500 млн<sup>-1</sup> (например, около 1000 млн<sup>-1</sup>).

[0063] Поскольку минералогический состав горной породы, нефть и солевой раствор различаются от одного пласта к другому, оптимальный восстановитель (восстановители), оптимальная концентрация восстановителя (восстановителей) и их взаимосвязи могут быть оценены с использованием подхода планирования эксперимента. В одном варианте осуществления подход планирования эксперимента используется для отбора различных составов восстановителей/солевых растворов путем тестирования их эффективности в изменении значений краевых углов смачивания и/или дзета-потенциала. Планирование эксперимента может дать минимальное число экспериментов, необходимых для получения оптимального состава рассола, включая концентрацию и тип восстановителя (восстановителей) в оптимальном составе рассола. После осуществления планирования эксперимента может быть выбран состав рассола с по меньшей мере одним восстановителем для повышения извлечения углеводородов из пласта. С целью упрощения данное описание изобретения будет сфокусировано на планировании

экспериментов в качестве одного из методов анализа неопределенности, который может быть проведен, однако, специалистам в данной области техники должно быть понятно, что описание изобретения (и прилагаемая формула изобретения) не ограничиваются планированием эксперимента.

[0064] В одном варианте осуществления влияние восстановителей на извлечение нефти из систем карбонатных пород оценивают как с помощью испытаний по заводнению керна, так и/или с помощью испытаний на впитывание по методу Амотта-Харви. Испытания на впитывание по методу Аммота-Харви могут осуществляться в соответствии с API RP 40. Восстановители добавляют в деоксигенированный солевой раствор для испытаний, поскольку ожидается, что содержание кислорода будет снижать эффективность восстановителей.

[0065] В одном варианте осуществления данные планирования эксперимента собирают на основе испытаний по заводнению керна, проводимых с использованием солевого раствора с восстановителями и без восстановителей. В другом варианте осуществления данные собирают также из последовательных испытаний по заводнению керна, например, может проводиться первое закачивание без восстановителей, за которым следует закачивание солевого раствора с восстановителями.

[0066] В одном варианте осуществления данные собираются из испытаний по заводнению керна при любом из условий: а) первое закачивание с добавками (например, восстановителями) за которым следует закачивание солевого раствора с поверхностно-активными веществами; б) испытания с закачиванием солевого раствора, содержащего сочетание добавок (например, восстановителей); в) закачивание солевого раствора с различной концентрацией добавок (например, восстановителей), например, от  $10 \text{ млн}^{-1}$  до  $10000 \text{ млн}^{-1}$ ; г) закачивание солевого раствора с различными добавками (например, восстановителями) при разных концентрациях и разных температурах солевого раствора/пластовых условий; д) испытания с составами солевых растворов, имитирующими пластовую воду из пород различного минералогического состава, с добавками и без них (например, восстановителями); е) испытания с различными

известняковыми минеральными субстратами, в которых восстанавливается смачиваемость; и g) испытания с минеральными субстратами, обрабатываемыми или пропитанными соевым раствором с добавками (например, восстановителями) в течение разных периодов времени, например, от 1 дня до 2 недель.

[0067] В одном варианте осуществления также собирают данные о дзета-потенциале как часть планирования экспериментов. Данные о дзета-потенциале собирают, чтобы выяснить, является ли наклон на графике между дзета-потенциалом и концентрацией отрицательным, например, происходит уменьшение дзета-потенциалов при возрастании концентраций. В другом варианте осуществления также собираются результаты рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS). Например, показывают ли результаты XPS более чем 30% снижение степени покрытия водородом при повышенных температурах, например, выше 70°C. В результате планирования экспериментов могут быть определены и скоррелированы взаимосвязи различных добавок (например, восстановителей) с составами солевых растворов, пластовыми условиями и т.д., например, дают ли испытания положительные результаты в отношении дзета-потенциала, результатов XPS, уменьшения смачивающей способности нефти, отрицательной смачиваемости, сродства к воде и т.д. База данных/установление взаимосвязей могут использоваться при определении добавок (например, восстановителей) для добавления в составы солевых растворов для изменения смачиваемости пласта.

[0068] Как описано в данном документе, способ планирования экспериментов может использоваться для отбора добавок солевых в рассол (например, восстановителей, катионов, анионов, и т.д.) /составов с использованием способов определения краевого угла смачивания и дзета-потенциала. Отобранные рассолы используются как для осуществления заводнения кернов, так и изучения смачиваемости по Амотту-Харви. Один вариант осуществления для выбора состава закачиваемого в пласт рассола для изменения смачиваемости поверхности пласта в сторону большей гидрофильности может включать: подготовку множества субстратов, характеризующих пласт; подготовку множества составов рассола;

подготовку множества восстановителей, характеризующихся образованием оксианионов при добавлении в водный поток, причем оксианионы выбирают из карбоната ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), нитрата ( $\text{NO}_3^-$ ), метабисульфита ( $[\text{S}_2\text{O}_5]^{2-}$ ), бисульфита ( $\text{HSO}_3^-$ ), дитионита ( $[\text{S}_2\text{O}_4]^{2-}$ ), сульфата ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) или любого их сочетания; осуществление планирования экспериментов, используя различные сочетания субстратов, составов рассола и восстановителей; соотносят результаты планирования экспериментов для определения взаимосвязей между восстановителями, составами рассолов и концентрациями восстановителей и характеристиками изменения смачиваемости; и использование соотнесенных результатов из планирования экспериментов для выбора состава рассола с по меньшей мере одним восстановителем для закачивания в пласт, причем планирование экспериментов включает испытания по методу покоящейся капли, испытания по определению краевого угла смачивания, испытания по определению коэффициента растекания, испытания по определению дзета-потенциала, пропитывание погружением по меньшей мере некоторого количества субстратов некоторыми составами солевых растворов в течение заданных периодов времени перед добавлением какого-либо восстановителя в эти составы рассола, добавление капли нефти к по меньшей мере одному пропитанному субстрату, добавление заданного количества определенного восстановителя в определенный состав рассола и анализ изменений в смачиваемости определенного субстрата, или любое сочетание этого. Планирование экспериментов включает в себя испытания по методу покоящейся капли, испытания по определению краевого угла смачивания, испытания по определению коэффициента растекания, испытания по определению дзета-потенциала, пропитывание погружением по меньшей мере некоторого количества субстратов в некоторые составы рассола в течение заданных периодов времени перед добавлением какого-либо восстановителя в эти составы рассола, добавление капли нефти к по меньшей мере одному пропитанному субстрату, добавление заданного количества определенного восстановителя в определенный состав рассола и анализ изменений в смачиваемости определенного

субстрата, или любое сочетание этого.

[0069] Способы разработки составов для изменения смачиваемости пласта: Как минералогический состав горной породы, состав углеводородов и составы солевых растворов различаются от одного пласта к другому. Этапы разработки химического состава солевого раствора в одном варианте осуществления являются как описано ниже, хотя не все этапы являются необходимыми, и не обязательно в порядке перечисления:

[0070] Получить характеристики пласта, например, минералогического состава горной породы (например, с помощью качественного рентгенодифракционного анализа для определения состава породы, т.е. масс.% доломита, кальцита, ангидрита, глины, и т.д.). Необязательно получить такие характеристики пласта, как геометрия и размеры пор, и т.д.

[0071] Получить характеристики солевого раствора пласта, например, состав анионов и катионов в солевом растворе (натрий, кальций, магний, хлорид, и т.д.) и состав присутствующих оксианионов, таких как бисульфит, метабисульфит, нитрат, сульфат, метаборат и т.д.

[0072] Получить характеристики углеводородов пласта, такие как, например, состав сырой нефти, кислотное число, щелочное число, и т.д.

[0073] Получить характеристики водного потока (деаэрированного и деоксигенированного водного потока или состава солевого раствора) без добавок, например, морской воды, пресной воды, повторно использованного рассола и т.д., включающие кислотное число, рН, состав (например, концентрацию анионов и катионов, таких как натрий, кальций, хлорид, и т.д. и концентрацию оксианионов), любые другие химические реагенты, добавляемые для ингибирования коррозии, восстановления кислорода, регулирования эмульсии, и т.д.

[0074] Определить необязательные добавки (например, анионы, катионы, поверхностно-активные вещества, полимеры и т.д.) для добавления в водный поток, например, поверхностно-активные вещества для изменения поверхностного натяжения на границе раздела фаз (IFT), поверхностно-активные вещества для

образования пены, полимеры для повышения вязкости и т.д.

[0075] Подготовить базу данных, устанавливающую взаимосвязи добавок, выбранных из восстановителей, с характеристиками пласта, водного потока и необязательными добавками (например, анионами, катионами, поверхностно-активными веществами, полимерами и т.д.).

[0076] База данных может устанавливать взаимосвязи множества восстановителей с характеристиками пласта, характеристиками солевого раствора и характеристиками углеводородов. База данных может также содержать данные о взаимосвязях множества восстановителей с данными о дзета-потенциале пласта. База данных может также содержать данные о взаимосвязях множества восстановителей с данными о значении краевого угла смачивания пласта.

[0077] Определить добавку (например, восстановитель) и концентрацию для добавления в водный поток для изменения смачиваемости пласта.

[0078] Описанный выше способ выбора добавки или множества добавок может применяться для разработки состава солевого раствора для повышения извлечения нефти в карбонатных пластах, в частности, в пластах, содержащих известняковые и доломитовые минеральные породы, имеющие изначально менее отрицательный заряд на поверхности (т.е. для уменьшения величины заряда поверхности) и, в частности, для пластов, прошедших фазу первичной добычи (например, фаза первичной добычи обычно основана на давлении для извлечения углеводородов). Ожидается, что добавка (например, восстановитель) оказывает влияние на смачиваемость, что может быть продемонстрировано с помощью способов, известных в данной области техники, например, определения краевого угла смачивания, коэффициента растекания или адгезионных свойств с периодом пропитывания с использованием метода покоящейся капли. Положительное испытание на изменение смачиваемости характеризуется изменением значения краевого угла смачивания от  $>90^\circ$  до  $<90^\circ$ . Этот сдвиг может происходить из-за отрицательного коэффициента растекания или изменения адгезионных свойств после

периода впитывания. Другим положительным испытанием на изменение смачиваемости является отсутствие адгезии во время испытания на адгезию.

[0079] Влияние добавки (например, восстановителя) на концентрацию углеводородов на поверхности при различных температурах может быть оценена с помощью метода XPS. Субстрат, покрытый адсорбированным углеводородом, подвергается пропитыванию погружением при 33°C и при более высоких температурах, типичных для пластовых условий, для определения поведения при низких и высоких температурах. Результат XPS-испытания при низкой температуре используется для подтверждения воздействия, обусловленного процессом переноса заряда поверхности, когда на поверхности кальцита существует углеводородное покрытие. При более высокой температуре углеводородное покрытие поверхности уменьшается из-за десорбции.

[0080] Другие факторы для модификации смачиваемости: Следует отметить, что применение этих добавок (например, восстановителя) для изменения смачиваемости и извлечения из систем карбонатных пород также может быть реализовано при надлежащем регулировании pH или щелочности. Ожидается, что повышение pH к более нейтральным или щелочным значениям будет поддерживать процесс изменения смачиваемости. Увеличение pH может быть достигнуто с помощью поддержания соответствующих уровней бикарбоната/карбоната или концентраций гидроксид анионов. Это, в свою очередь, может быть достигнуто добавлением бикарбонатных/карбонатных солей щелочного металла или гидроксида щелочного металла.

[0081] Преимущества - Снижение расхода поверхностно-активных веществ/адсорбции: В типичных операциях по повышению нефтеотдачи с композициями поверхностно-активных веществ существует проблема удержания поверхностно-активного вещества в карбонатных пластах, которая может быть серьезной в случае анионогенных поверхностно-активных веществ с большей тенденцией к адсорбции на поверхности зерен горной породы. Адсорбция мешает эффективности поверхностно-активного вещества. Для снижения

адсорбции поверхностно-активного вещества рН пластового солевого раствора пласта повышают с помощью добавления таких добавок, как гидроксид натрия или карбонат натрия, что приводит к проблемам с осаждением гидроксидов в пластах с повышенным содержанием катионов кальция.

[0082] Благодаря разработке состава солевого раствора для изменения смачиваемости поверхностей пласта требуется только часть нормального количества поверхностно-активных веществ, обычно необходимого для водного/полимерного заводнения, тем самым, устраняется проблема адсорбции поверхностно-активных веществ. В одном варианте осуществления количество необходимых поверхностно-активных веществ снижается по меньшей мере на 10% при обработке (например, при предварительной промывке или предобработке) пласта с помощью выбранных добавок (например, восстановителя). В другом варианте осуществления снижение необходимого количества поверхностно-активных веществ составляет по меньшей мере 25%.

[0083] В дополнение к уменьшению количества требуемых поверхностно-активных веществ, выбранные добавки (например, восстановитель) в одном варианте осуществления также снижают адсорбцию поверхностно-активного вещества путем изменения электрохимического потенциала и, следовательно, заряда поверхности, устраняя необходимость добавления щелочей для повышения рН закачиваемого состава солевого раствора. И, наконец, выбранные добавки (например, восстановитель) могут использоваться в водном потоке для «промывки» пласта и изменения его характеристик смачиваемости перед закачиванием водного потока с пониженной концентрацией поверхностно-активных веществ (по сравнению с потоком метода повышения нефтеотдачи (EOR) для способа без стадии промывки).

[0084] Измерения смачиваемости: Измерения смачиваемости пласта *in situ* могут быть осуществлены с помощью скважинного испытания скоростей впитывания. Эти измерения могут быть сделаны с помощью ряда аналитических инструментов. В некоторых вариантах осуществления аналитические инструменты могут включать, в числе прочего, ЯМР (может измерять релаксацию и диффузию), инструменты

для измерения удельного электрического сопротивления (например, электрические зонды с несколькими приемниками), ультразвуковые инструменты и различные приборы радиоактивного профилирования скважин, которые могут контролировать, например, сигму - поперечное сечение захвата или соотношения углерод/кислород. Эти аналитические инструменты могут отображать или обнаруживать фронт текучей среды, измерять насыщение текучей среды (сред) и/или иным образом контролировать перемещение фронта текучей среды, что, в свою очередь, может использоваться для определения смачиваемости. В некоторых вариантах осуществления измерения смачиваемости могут быть выполнены в режиме реального времени, частично в режиме реального времени и/или после обработки (например, после проведения гидравлического разрыва пласта).

[0085] Скорость впитывания можно определить с помощью измерения перемещения фронта. Смачиваемость может быть оценена качественно (например, более гидрофильная, смешанная или более гидрофобная) на основе скорости впитывания по сравнению с модельным типом горной породы. Наклон кривой скорости впитывания можно сравнить со скоростями впитывания модельной породы, например, песчаника Berea для пласта песчаника или обнажившихся карбонатов для карбонатного пласта. Аналогичным образом, другие методы получения изображения, которые могут использоваться в скважине, могут предоставить информацию о скорости впитывания. Во время впитывания водный поток, как правило, будет проходить по пути наименьшего сопротивления (например, вдоль проницаемых слоев, ограниченных непроницаемыми слоями), а также будет зависеть от типа закачивания. В некоторых случаях водный поток может течь в радиальном направлении или может начинать течь в одном направлении и медленно распространяться в остальных направлениях.

[0086] Одним из способов измерения смачиваемости в лаборатории является измерение краевого угла смачивания, - угла, который является углом между касательной, проведенной к поверхности раздела вода-нефть, и гладкой минеральной поверхностью. В данном способе капля нефти погружается в солевой раствор и удерживается напротив плоской, оптически гладкой

минеральной поверхности. Измеренный таким путем угол является показателем химии поверхностных явлений пласта, химического состава раствора, химического состава нефти и межфазных свойств нефть-солевой раствор. Если измеренный угол через окружающую фазу солевого раствора составляет менее  $90^\circ$ , тогда считается, что поверхность минерала является от умеренно гидрофильной до сильно гидрофильной. Если измеренный угол превышает  $90^\circ$ , - минеральная поверхность считается от умеренно гидрофобной до сильно гидрофобной.

[0087] Другим методом является измерение коэффициента растекания, который является показателем поверхностных и межфазных энергий на границе раздела минерал-солевой раствор, минерал-нефть и нефть-рассол. Коэффициент растекания обычно является положительным для текучих сред, которые растекаются по твердой поверхности, и отрицательным для текучих сред, которые сжимаются или собираются в «шары». Третий подход заключается в испытании на адгезию, при котором капля нефти, удерживаемая на кончике иглы, приводится в контакт с твердой поверхностью для качественной оценки того, прилипает ли капля к твердой поверхности и отделяется ли капля нефти. Еще одним подходом является испытание смачиваемости по Аммоту-Харви, при этом показатель смачиваемости Аммота для воды  $I_w=1$  указывает на сильно гидрофильные условия.

[0088] Эффективность восстановителей изменять смачиваемость, заставляя пласт десорбировать адсорбированные компоненты углеводородов, например, сырой нефти, можно измерить, изучая поверхность субстрата с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии («XPS»), при этом измерения XPS показывают процент поверхности, покрытой углеводородными компонентами сырой нефти.

[0089] Примеры: Следующие ниже иллюстративные примеры не подразумевают какого-либо ограничения.

[0090] Пример 1: Как показано на фиг.1А-1В, капля алкана (замениителя углеводорода) осаждается на поверхности карбонатного минерала с промежуточным слоем рассола. Толщина промежуточного

слоя уменьшается с течением времени, по мере того, как капля прижимается к минеральной поверхности. Силы, которые задействованы, обычно известны как компоненты ДЛФО (сокр. от Дерягин, Ландау, Фервей, Овербек) для электростатической силы, которая является результатом электрического заряда на границах раздела нефть/рассол и рассол/порода. Измерение электрического потенциала поверхности (дзета) может предоставить информацию о заряде поверхности и его изменении применительно к добавленным компонентам. Степень растекания алкана свидетельствует о смачиваемости, как и краевой угол смачивания. Краевой угол смачивания капли нефти через фазу рассола составляет менее  $90^\circ$ , что указывает на тенденцию к гидрофильности.

[0091] Пример 2: Как показано на фиг.2А-2С, одна капля сырой нефти (с небольшими количествами кислотных и основных соединений) помещается на карбонатный минерал. Растекание капли нефти происходит спонтанно на субстрате, что предполагает благоприятное взаимодействие между поверхностью и каплей нефти. Однако, как только капля нефти сцепляется с минеральной поверхностью субстрата, поверхностно-активные вещества из нефти мигрируют и реагируют с поверхностью. Это приводит к тому, что капля нефти остается распределенной по минеральной поверхности. Это указывает на предпочтительно гидрофобную поверхность.

[0092] Пример 3 - контрольный образец: Как показано на фиг.3А-3С, каплю нефти (покоящуюся каплю) без какой-либо добавки (например, восстановителя) помещают на выдержанном кальцитовый субстрат. Капля нефти растекается по поверхности субстрата и полностью ее смачивает. Капля является достаточно большой, поэтому флотации не происходит.

[0093] Пример 4: В данном примере и как проиллюстрировано на фиг.4А-4Е, бисульфит натрия используется для изменения смачиваемости минеральной поверхности карбоната кальция. Раствор бисульфита натрия готовят с помощью деаэрированного солевого раствора, чтобы предотвратить окисление добавки (например, восстановителя). Добавление проводили при температуре  $33^\circ\text{C}$  к окружающему солевому раствору при осуществлении измерения

краевого угла смачивания на поверхности кальцита, содержащей от 20% до 70% атомов С в виде углеводорода. Начальный краевой угол смачивания составляет приблизительно  $170^\circ$  на выдержанном субстрате (что указывает на сильно гидрофобную поверхность). После добавления восстановителя, бисульфита натрия, смачиваемость поверхности изменяется в сторону большей гидрофильности. Конечный краевой угол смачивания составляет приблизительно  $90^\circ$  на выдержанном субстрате (что указывает на нейтральную смачиваемость). Изменение в краевом угле смачивания происходит в течение 10 секунд, и концентрация бисульфита натрия в окружающей фазе солевого раствора составляет  $80 \text{ млн}^{-1}$ . Добавление бисульфита натрия также приводит к плохой адгезии на поверхности карбоната в дополнение к отрицательному коэффициенту растекания нефти на карбонатной минеральной поверхности.

[0094] На фиг.4А показана покоящаяся капля на плоском кальцитовом субстрате. Капля нефти (объемом 1 мл) растекается самопроизвольно. Когда добавляют бисульфит натрия (до содержания  $80 \text{ млн}^{-1}$ ), капля нефти самопроизвольно собирается в шар, и линия соприкосновения нефть-вода-минерал уменьшается, как показано на фиг.4В-4Е. Как показано, коэффициент растекания нефти на поверхности кальцита становится более отрицательным (с уменьшением величины коэффициента растекания). Инверсия коэффициента растекания происходит в течение  $\sim 10$  секунд. Вкратце, растекание капель нефти (смачивание) значительно уменьшается, и система переходит в более гидрофильное состояние при добавлении небольших количеств бисульфита натрия ( $80 \text{ млн}^{-1}$  в данном примере).

[0095] Пример 5: В данном примере и как проиллюстрировано на фиг.5А-5В, использовали метабисульфит натрия, полученный в деаэрированном рассоле при  $33^\circ\text{C}$ . На фиг.5А начальный краевой угол смачивания составляет приблизительно  $140^\circ$  на поверхности невыдержанного кальцита и приблизительно  $170^\circ$  на поверхности выдержанного кальцита. На фиг.5В конечный краевой угол смачивания составляет приблизительно  $90^\circ$  на поверхности невыдержанного кальцита и  $110^\circ$  на поверхности выдержанного

кальцита. Изменения в краевом угле смачивания происходят в течение 30 секунд после достижения требуемой концентрации в случае невыдержанного субстрата. Концентрация соли метабисульфита натрия в окружающей фазе солевого раствора, необходимая для изменения смачиваемости поверхности невыдержанного кальцита, составляет  $80 \text{ млн}^{-1}$ . Концентрация, необходимая для того, чтобы привести к изменению смачиваемости на выдержанном кальците, составляет  $360 \text{ млн}^{-1}$ . Как показано на фиг.5А-5В, когда добавляют метабисульфит натрия, капля нефти самопроизвольно собирается в шар, и линия соприкосновения нефть-вода-минерал уменьшается. Вкратце, на фиг.5А, нефть растекается или смачивает поверхность субстрата без добавки (например, восстановителя), тогда как на фиг.5В растекание или смачивание нефтью сокращается значительно (т.е. система переходит в более гидрофильное состояние) при добавлении восстановителя ( $80 \text{ млн}^{-1}$  и  $360 \text{ млн}^{-1}$ , соответственно).

[0096] Пример 6: В данном примере и как проиллюстрировано на фиг.6А-6В, использовали концентрированный раствор сульфата натрия при  $33^\circ\text{C}$ . Сульфат натрия при  $3000 \text{ млн}^{-1}$  изменяет краевой угол смачивания на невыдержанном кальците от  $>90^\circ$  до  $<90^\circ$  за 30 секунд после достижения требуемой концентрации. Начальный краевой угол смачивания составляет  $\sim 140^\circ$ , и конечный краевой угол смачивания составляет  $\sim 45^\circ$  на субстрате невыдержанного кальцита. Концентрация сульфата натрия, необходимая, чтобы вызвать плохую адгезию, на невыдержанном кальците, составляет  $3000 \text{ млн}^{-1}$ . Как показано на фиг.6А-6В, когда добавляют сульфат натрия, капля нефти самопроизвольно собирается в шар, и линия соприкосновения нефть-вода-минерал уменьшается. Например, после добавления сульфата натрия до уровня  $3000 \text{ млн}^{-1}$ , адгезионные свойства ухудшаются, и сырая нефть демонстрировала состояние меньшей гидрофобности и большей гидрофильности. Добавление сульфата натрия с содержанием в растворе до включительно  $3000 \text{ млн}^{-1}$  вызывает стягивание капель нефти или вызывает появление отрицательного коэффициента растекания. Вкратце, на фиг.6А, нефть растекается или смачивает поверхность субстрата без

добавки (например, восстановителя), тогда как на фиг.6В растекание или смачивание нефтью сокращается значительно (т.е. система переходит в более гидрофильное состояние) при концентрации добавки (например, восстановителя)  $3000 \text{ млн}^{-1}$ .

[0097] Пример 7: Как показано на фиг.7А-7С, нитрат натрия с концентрацией  $1000 \text{ млн}^{-1}$  при  $33^\circ\text{C}$  использовали на поверхности кальцита, как на выдержанных, так и на невыдержанных субстратах, что приводило к гидрофильному состоянию. Изменение смачиваемости, наблюдаемое с помощью испытания на адгезию, происходит после 12 ч выдержки в рассоле. Начальный краевой угол смачивания составляет приблизительно  $140^\circ$  на поверхности невыдержанного кальцита и приблизительно  $170^\circ$  на поверхности выдержанного кальцита. Конечный краевой угол смачивания составляет приблизительно  $60^\circ$  через водную фазу на выдержанной поверхности, тогда как невыдержанная поверхность не проявляет никакой адгезии вообще.

[0098] Пример 8: Пример 7 повторяли и обнаружили, что адгезионное поведение после добавления нитрата натрия является гидрофильным даже при концентрации нитрата натрия  $450 \text{ млн}^{-1}$ .

[0099] Пример 9: В данном примере и как проиллюстрировано на фиг.8А-8В, выдержанный субстрат кальцита подвергали уменьшению смачивающей способности в пластовом рассоле с содержанием дитионита натрия  $550 \text{ млн}^{-1}$ . Дитионит натрия получали с помощью деаэрированного солевого раствора, чтобы предотвратить окисление добавки (например, восстановителя). На фиг.8А покоящаяся капля нефти (объемом 1 мл) растекается спонтанно на кальцитном плоском субстрате. При добавлении дитионита натрия капля нефти самопроизвольно собирается в шар, и линия соприкосновения нефть-вода-минерал уменьшается, как показано на фиг.8В. Уменьшение смачивающей способности происходит в течение периода времени приблизительно 4 часа при комнатных условиях.

[0100] Степень покрытия углеродом поверхности измеряли с помощью XPS. Результаты показывают, что использованный свежесколотый невыдержанный кристалл кальцита имеет степень покрытия поверхности  $23,5 \pm 6$  атомных процентов углерода в составе

углеводорода. Образцы выдержанного кристалла кальцита демонстрируют в среднем  $66 \pm 8$  атомных процентов углерода в виде углеводорода. Вкратце, на фиг.8А, нефть растекается или смачивает поверхность субстрата без добавки (например, восстановителя), тогда как на фиг.8В растекание или смачивание нефтью сокращается значительно (т.е. система переходит в более гидрофильное состояние) при добавлении восстановителя ( $550 \text{ млн}^{-1}$ ).

[0101] Пример 10: Кальцитные минеральные пластины погружали и пропитывали при  $25^\circ\text{C}$  в течение 1 недели в рассолах, содержащих нитрат натрия (рассол X1), метаборат натрия (рассол X2) и сульфат натрия (рассол X3), затем измеряли с помощью XPS. Результаты показывают степень покрытия поверхности на  $73 \pm 7\%$ ,  $64 \pm 5\%$  и  $59 \pm 12\%$  атомов углерода в виде углеводорода, соответственно, для рассолов X1, X2 и X3, что является практически таким же, как и для необработанных рассолами поверхностей.

[0102] Пример 11: Пример 10 повторяли за исключением того, что пропитывание проводили при  $70^\circ\text{C}$ . Степень покрытия поверхности в образцах, обработанных при  $70^\circ\text{C}$ , оказывается значительно ниже ( $31 \pm 4\%$  атомов углерода в составе углеводорода), чем при комнатной температуре. Повышенные температуры не вызывают какого-либо растворения и, таким образом, положительно идентифицируют влияние добавок (например, восстановителя) при десорбции углеводородов.

[0103] Пример 12: Как показано на фиг.9, заводнение кернов осуществляли для восстановленного керна из доломитов. Процесс восстановления включает выдерживание керна в нефти, в условиях нефтенасыщения, аналогичных тем, которые бы существовали в нефтеносном пласте, в течение 4 недель. Затем керн подвергали закачиванию водного потока для имитации извлечения нефти в пласте. Два эксперимента по заводнению кернов осуществляли на керне, помещенном в вертикальный кернодержатель. В одном случае эксперимент по заводнению керна включал закачивание неоптимизированного водного потока, тогда как во втором случае

эксперимент по заводнению керн проводился с оптимизированным (разработанным) водным потоком, содержащим по меньшей мере один восстановитель (например, сульфат натрия). Когда в керн закачивали оптимизированный (разработанный) водный поток, извлечение нефти увеличивалось с 61% от запасов нефти в пласте до начала добычи (OOIP) до 68% от OOIP (что составляет ~11,5% улучшения в извлечении нефти).

[0104] Пример 13: На фиг.10 представлен график, иллюстрирующий повышенное извлечение нефти при использовании бисульфита натрия при третичном извлечении нефти. Кружки представляют собой кривую извлечения нефти из в высокой степени гидрофильного керн, который не выдерживали с сырой нефтью, используя водный поток солевого раствора из пласта. Кружки представляют наилучшее гипотетическое извлечение нефти из пласта, которое может быть достигнуто, поскольку реальный пласт не является в высокой степени гидрофильным. Квадраты представляют извлечение нефти из пласта до наилучшей степени. Квадраты показывают извлечение нефти из керн, насыщенного соевым раствором пласта и сырой нефтью и выдержанного для восстановления смачиваемости до менее гидрофильного состояния. В этих условиях (которые ближе к пластовым условиям, по сравнению с показанными кружками) можно извлечь только около 18% от запасов нефти в пласте до начала добычи с помощью стандартного (неоптимизированного) водного потока. После достижения плато в извлечении нефти с неоптимизированным водным потоком, добавление  $1000 \text{ млн}^{-1}$  бисульфита натрия в качестве восстановителя в водный поток приводит к изменению смачиваемости в сторону большей гидрофильности, как показано треугольниками данных, что увеличивает извлечение до 22% от OOIP (или 22% увеличение относительно извлечения нефти, показанного квадратами).

[0105] Пример 14: На фиг.11 представлен график, иллюстрирующий повышенное извлечение нефти при использовании бисульфита натрия при вторичном извлечении нефти. Кружки представляют собой кривую извлечения нефти из в высокой степени гидрофильного керн, который не выдерживали с сырой нефтью, используя водный поток рассола из пласта. Кружки представляют

наилучшее гипотетическое извлечение нефти из пласта, которое может быть достигнуто, поскольку реальный пласт не является в высокой степени гидрофильным. Квадраты представляют извлечение нефти из пласта до наилучшей степени. Квадраты показывают извлечение нефти из керна, насыщенного соевым раствором пласта и сырой нефтью и выдержанного для восстановления смачиваемости до менее гидрофильного состояния. В этих условиях (которые ближе к пластовым условиям, по сравнению с показанными кружками) можно извлечь только около 18% от запасов нефти в пласте до начала добычи с помощью стандартного (неоптимизированного) водного потока. Однако, добавление  $1000 \text{ млн}^{-1}$  бисульфита натрия в качестве восстановителя в водный поток с начала процесса приводит к изменению смачиваемости в сторону большей гидрофильности (ближе к данным, показанным кружками). Это изменение повышает извлечение нефти до 33% от OOR (или 83% увеличение относительно данных, представленных квадратами).

[0106] Пример 15: На фиг.12 представлен график, иллюстрирующий результаты измерения смачиваемости при использовании способа определения краевого угла смачивания фиг.6. На фиг.12 показан сдвиг в величине краевого угла смачивания от слабогидрофобного состояния (краевой угол смачивания более  $90^\circ$ ) до слабогидрофильного состояния (краевой угол смачивания меньше  $90^\circ$ ). До воздействия рассола, содержащего сульфат натрия, смачиваемость соответствовала слабогидрофобным условиям ( $100^\circ$ ). Однако после воздействия рассола, содержащего сульфат натрия, смачиваемость стала слабогидрофильной ( $80^\circ$ ). Хотя сдвиг смачиваемости является небольшим по величине, воздействие является значительным из-за влияния на капиллярное давление. Капиллярное давление претерпевает изменение от отрицательного, в гидрофобном состоянии ( $>100^\circ$ ), до положительного, в гидрофильном состоянии ( $<90^\circ$ ).

[0107] Агент регулирования подвижности: В некоторых вариантах осуществления по меньшей мере один агент регулирования подвижности может использоваться в дополнение к добавке (например, восстановителю), описанной выше. Например, в

некоторых вариантах осуществления по меньшей мере один агент регулирования подвижности может использоваться в дополнение к восстановителю и/или поверхностно-активному веществу, описанным выше. Агент регулирования подвижности может быть пеной или полимером. Например, в некоторых вариантах осуществления способ регулирования подвижности может использоваться для повышения извлечения нефти из пласта (например, трещиноватого пласта) с помощью увеличения вязкости рассола (водного потока): а) путем образования пены *in-situ* с помощью одновременной или попеременной закачки поверхностно-активного вещества и газа; или б) путем закачивания от 50 млн<sup>-1</sup> до 5000 млн<sup>-1</sup> растворимого в рассоле полимера с закачиваемым водным потоком. В некоторых вариантах осуществления количество полимера может составлять менее 3500 млн<sup>-1</sup> в одном варианте осуществления; менее 1500 млн<sup>-1</sup> во втором варианте осуществления; и/или от 50 млн<sup>-1</sup> до 1500 млн<sup>-1</sup> в третьем варианте осуществления. Полимер может быть аналогичным гидролизованному полиакриламиду (НРАМ).

[0108] Что касается пены, агент регулирования подвижности может быть образован с помощью одновременного закачивания газовой фазы с водным потоком, содержащим поверхностно-активное вещество (или несколько поверхностно-активных веществ и других химических реагентов), или с помощью попеременного закачивания водного потока, содержащего поверхностно-активное вещество (или несколько поверхностно-активных веществ и других химических реагентов), и газа (например, азота), при этом каждый из вариантов может приводить к образованию пены в пласте, которая может увеличивать вязкость водного потока. В другом варианте осуществления агент регулирования подвижности может быть образован с помощью одновременного закачивания водного потока с жидким CO<sub>2</sub>, содержащим поверхностно-активное вещество (или несколько поверхностно-активных веществ и других химических реагентов), или с помощью попеременного закачивания водного потока и жидкого CO<sub>2</sub>, содержащего поверхностно-активное вещество (или несколько поверхностно-активных веществ и других химических реагентов), при этом каждый из вариантов может приводить к образованию пены в пласте, которая повышает вязкость водного

потока. В некоторых вариантах осуществления количество поверхностно-активного вещества для образования пены может находиться в диапазоне от 0,25 об.% до 4,0 об.% в одном варианте осуществления; от 0,25 об.% до 2,0 об.% в другом варианте осуществления; от 0,5 об.% до 2,0 об.% в другом варианте осуществления; и/или от 1,0 об.% до 3,0 об.% в другом варианте осуществления. В некоторых вариантах осуществления количество азота для образования пены, которое одновременно закачивается с рассолом, может быть в диапазоне от 10 об.% до 70 об.% в одном варианте осуществления; по меньшей мере 10 об.% в другом варианте осуществления; менее 80 об.% в другом варианте осуществления; по меньшей мере 50 об.% в другом варианте осуществления; от 40 об.% до 70 об.% в другом варианте осуществления. Пена может представлять собой смесь азота и поверхностно-активного вещества.

[0109] Методы закачивания: Водный поток может быть «оптимизированным водным потоком», когда он включает один или большее число восстановителей. В одном варианте осуществления оптимизированный водный поток может быть рассолом с по меньшей мере одним восстановителем. В одном варианте осуществления оптимизированный водный поток может быть рассолом с по меньшей мере одним восстановителем и по меньшей мере одним поверхностно-активным веществом (и сам рассол может содержать или может и не содержать других компонентов). В одном варианте осуществления оптимизированный водный поток может быть рассолом с по меньшей мере одним восстановителем и по меньшей мере одним агентом регулирования подвижности (и сам рассол может содержать или может и не содержать других компонентов). В одном варианте осуществления оптимизированный водный поток может быть рассолом с по меньшей мере одним восстановителем, по меньшей мере одним поверхностно-активным веществом и по меньшей мере одним агентом регулирования подвижности (и сам рассол может содержать или может и не содержать других компонентов). В одном варианте осуществления, оптимизированный водный поток может быть рассолом с добавкой, и добавка включает по меньшей мере один восстановитель (и сам рассол может содержать или может и не

содержать других компонентов), и т.д. В некоторых вариантах осуществления восстановитель, поверхностно-активное вещество и агент регулирования подвижности могут быть в различных водных потоках, или по меньшей мере два (например, все три) компонента могут быть в одном водном потоке.

[0110] В некоторых вариантах осуществления неоптимизированный водный поток (например, рассол без восстановителя) может закачиваться в течение некоторого периода времени перед переключением на оптимизированный водный поток (например, рассол с восстановителем), как, например, на фиг.10. В некоторых вариантах осуществления конкретный пласт может заводняться неоптимизированным водным потоком в течение некоторого периода времени перед переключением на оптимизированный водный поток. В некоторых вариантах осуществления закачивание может чередоваться между оптимизированным водным потоком и неоптимизированным водным потоком для снижения затрат. В качестве альтернативы, в некоторых вариантах осуществления оптимизированный водный поток может использоваться с начала процесса, обеспечивающего повышение нефтеотдачи, как, например, на фиг.11.

[0111] Говоря вкратце, существует множество вариантов осуществления настоящего изобретения. Например, поверхностно-активное вещество, агент регулирования подвижности или любое их сочетание могут подаваться в водный поток, содержащий восстановитель (т.е. в оптимизированный водный поток). Водный поток, содержащий восстановитель и поверхностно-активное вещество, агент регулирования подвижности или любое их сочетание, может закачиваться в пласт после того, как водный поток без восстановителя был закачан в пласт. В другом примере второй водный поток, содержащий поверхностно-активное вещество, агент регулирования подвижности, восстановитель или их сочетание, может закачиваться в пласт после закачивания водного потока с восстановителем (т.е. оптимизированного водного потока). В еще одном примере водный поток с восстановителем (т.е. оптимизированный водный поток) закачивают в пласт после того, как водный поток без восстановителя был закачан в пласт. В

другом примере закачивание водного потока с восстановителем (т.е., оптимизированного водного потока) в пласт включает чередование закачивания водного потока без восстановителя и водного потока с восстановителем (т.е. оптимизированного водного потока). В другом примере ионный состав водного потока с восстановителем может быть изменен.

[0112] Составы и способы прилагаемой формулы изобретения не ограничены в объеме описанными здесь конкретными составами и способами, которые предназначены для иллюстрации нескольких аспектов формулы изобретения. Любые составы и способы, которые являются функционально эквивалентными, входят в объем формулы изобретения. Предполагается, что различные модификации составов и способов, в дополнение к составам и способам, показанным и описанным в данном документе, попадают в объем прилагаемой формулы изобретения. Кроме того, хотя только некоторые раскрытые здесь определённые представители составов и этапов способа являются конкретно описанными, предполагается, что и другие сочетания составов и этапов способа также входят в объем прилагаемой формулы изобретения, даже если они специально не перечислены. Таким образом, сочетание этапов, элементов, компонентов или составляющих может быть как явным, так и менее явным образом упомянуто в настоящем описании изобретения, однако и другие сочетания этапов, элементов, компонентов и составляющих являются включенными, даже если это не указано в явном виде.

**ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ**

1. Способ повышения извлечения углеводородов из пласта с помощью изменения смачиваемости поверхности пласта в сторону большей гидрофильности, включающий этапы, на которых:

обеспечивают пласт;

обеспечивают водный поток для закачивания в пласт;

добавляют восстановитель в указанный водный поток;

закачивают указанный водный поток с указанным восстановителем в пласт для изменения заряда поверхности пласта в сторону большей гидрофильности для повышения извлечения углеводородов из пласта, причем восстановитель реагирует на характеристики пласта, характеристики пластового рассола и характеристики углеводородов в пласте; и

закачивают второй водный поток в пласт после закачивания указанного водного потока с указанным восстановителем, причем указанный второй водный поток содержит поверхностно-активное вещество.

2. Способ по п.1, дополнительно включающий этапы, на которых:

получают характеристики пласта;

получают характеристики пластового рассола;

получают характеристики углеводородов пласта; и

причем, при добавлении восстановителя в водный поток, восстановитель способен привести к образованию достаточного количества оксианионов для изменения заряда поверхности на более отрицательное значение, чтобы сделать поверхность пласта более гидрофильной и понизить сцепление углеводородов с поверхностью пласта.

3. Способ по п.1, дополнительно включающий этапы, на которых:

обеспечивают базу данных, устанавливающую взаимосвязи множества восстановителей с характеристиками пласта, характеристиками рассола и характеристиками углеводородов, причем указанные восстановители выбраны из восстановителей, которые при добавлении в водный поток дают оксианионы, имеющие

формулу  $A_xO_y^{z-}$ , где А представляет химический элемент и О представляет атом кислорода.

4. Способ по п.3, в котором в базе данных дополнительно содержатся данные о взаимосвязях множества восстановителей с данными о дзета-потенциале пласта.

5. Способ по п.3, в котором в базе данных дополнительно содержатся данные о взаимосвязях множества восстановителей с данными о краевом угле смачивания пласта.

6. Способ по п.1, в котором восстановитель выбирают из карбоната натрия, нитрата натрия, бисульфита натрия, метабисульфита натрия, дитионита натрия, сульфата натрия или любого их сочетания.

7. Способ по п.1, в котором восстановитель при добавлении в водный поток способен привести к образованию оксианионов, выбранных из карбоната ( $CO_3^{2-}$ ), нитрата ( $NO_3^-$ ), метабисульфита ( $[S_2O_5]^{2-}$ ), бисульфита ( $HSO_3^-$ ), дитионита ( $[S_2O_4]^{2-}$ ), сульфата ( $SO_4^{2-}$ ) или любого их сочетания.

8. Способ по п.1, в котором восстановитель добавляют в водный поток в количестве менее  $5000 \text{ млн}^{-1}$ .

9. Способ по п.1, в котором восстановитель добавляют в водный поток в количестве, находящемся в диапазоне от  $50 \text{ млн}^{-1}$  до  $3500 \text{ млн}^{-1}$ .

10. Способ по п.1, в котором восстановитель отдает электроны для приведения заряда поверхности к изоэлектрическим условиям путем переноса заряда.

11. Способ по п.1, дополнительно включающий в себя этап, на котором водный поток деаэрируют и деоксигенируют перед добавлением восстановителя.

12. Способ по п.1, в котором пласт является карбонатным пластом, кремнистым пластом или любым их сочетанием.

13. Способ по п.1, в котором указанный водный поток с указанным восстановителем закачивают в пласт после того, как в пласт закачивают водный поток без указанного восстановителя

14. Способ по п.1, в котором закачивание указанного водного потока с указанным восстановителем в пласт, включает чередование

закачивания водного потока без указанного восстановителя и указанного водного потока с указанным восстановителем.

15. Способ по п.1, дополнительно включающий в себя этап, на котором изменяют ионный состав указанного водного потока.

16. Способ повышения извлечения углеводородов из пласта с помощью изменения смачиваемости поверхности пласта в сторону большей гидрофильности, включающий этапы, на которых:

обеспечивают пласт;

обеспечивают водный поток для закачивания в пласт;

добавляют восстановитель в указанный водный поток;

подают поверхностно-активное вещество в указанный водный поток, содержащий указанный восстановитель; и

закачивают указанный водный поток с указанным восстановителем и указанным поверхностно-активным веществом в пласт после закачивания в пласт водного потока без указанного восстановителя, при этом указанный восстановитель будет изменять заряд поверхности пласта в сторону большей гидрофильности для повышения извлечения углеводородов из пласта, причем восстановитель реагирует на характеристики пласта, характеристики пластового рассола и характеристики углеводородов в пласте.

17. Способ по п.16, дополнительно включающий этапы, на которых:

получают характеристики пласта;

получают характеристики пластового рассола;

получают характеристики углеводородов пласта; и

причем, при добавлении восстановителя в водный поток, восстановитель способен привести к образованию достаточного количества оксианионов для изменения заряда поверхности на более отрицательное значение, чтобы сделать поверхность пласта более гидрофильной и понизить сцепление углеводородов с поверхностью пласта.

18. Способ по п.16, дополнительно включающий этапы, на которых:

обеспечивают базу данных, устанавливающую взаимосвязи множества восстановителей с характеристиками пласта,

характеристиками рассола и характеристиками углеводородов, причем указанные восстановители выбраны из восстановителей, которые при добавлении в водный поток дают оксианионы, имеющие формулу  $A_xO_y^{z-}$ , где А представляет химический элемент и О представляет атом кислорода.

19. Способ по п.18, в котором в базе данных дополнительно содержатся данные о взаимосвязях множества восстановителей с данными о дзета-потенциале пласта.

20. Способ по п.18, в котором в базе данных дополнительно содержатся данные о взаимосвязях множества восстановителей с данными о краевом угле смачивания пласта.

21. Способ по п.16, в котором восстановитель выбирают из карбоната натрия, нитрата натрия, бисульфита натрия, метабисульфита натрия, дитионита натрия, сульфата натрия или любого их сочетания.

22. Способ по п.16, в котором восстановитель при добавлении в водный поток способен привести к образованию оксианионов, выбранных из карбоната ( $CO_3^{2-}$ ), нитрата ( $NO_3^-$ ), метабисульфита ( $[S_2O_5]^{2-}$ ), бисульфита ( $HSO_3^-$ ), дитионита ( $[S_2O_4]^{2-}$ ), сульфата ( $SO_4^{2-}$ ) или любого их сочетания.

23. Способ по п.16, в котором восстановитель отдает электроны для приведения заряда поверхности к изоэлектрическим условиям путем переноса заряда.

24. Способ повышения извлечения углеводородов из пласта с помощью изменения смачиваемости поверхности пласта в сторону большей гидрофильности, включающий этапы, на которых:

обеспечивают пласт;

обеспечивают водный поток для закачивания в пласт;

добавляют восстановитель в указанный водный поток;

подадут поверхностно-активное вещество в указанный водный поток, содержащий указанный восстановитель; и

закачивают указанный водный поток с указанным восстановителем и указанным поверхностно-активным веществом в пласт, при этом указанный восстановитель будет изменять заряд поверхности пласта в сторону большей гидрофильности для

повышения извлечения углеводородов из пласта, причем восстановитель реагирует на характеристики пласта, характеристики пластового рассола и характеристики углеводородов в пласте.

25. Способ по п.24, дополнительно включающий этапы, на которых:

получают характеристики пласта;

получают характеристики пластового рассола;

получают характеристики углеводородов пласта; и

причем, при добавлении восстановителя в водный поток, восстановитель способен привести к образованию достаточного количества оксианионов для изменения заряда поверхности на более отрицательное значение, чтобы сделать поверхность пласта более гидрофильной и понизить сцепление углеводородов с поверхностью пласта.

26. Способ по п.24, дополнительно включающий этапы, на которых:

обеспечивают базу данных, устанавливающую взаимосвязи множества восстановителей с характеристиками пласта, характеристиками рассола и характеристиками углеводородов, причем указанные восстановители выбраны из восстановителей, которые при добавлении в водный поток дают оксианионы, имеющие формулу  $A_xO_y^{z-}$ , где А представляет химический элемент и О представляет атом кислорода.

27. Способ по п.26, в котором в базе данных дополнительно содержатся данные о взаимосвязях множества восстановителей с данными о дзета-потенциале пласта.

28. Способ по п.26, в котором в базе данных дополнительно содержатся данные о взаимосвязях множества восстановителей с данными о краевом угле смачивания пласта.

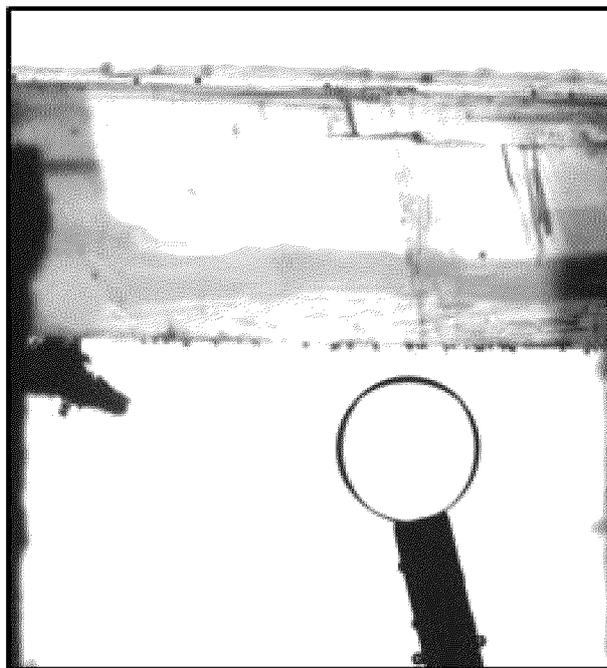
29. Способ по п.26, в котором восстановитель выбирают из карбоната натрия, нитрата натрия, бисульфита натрия, метабисульфита натрия, дитионита натрия, сульфата натрия или любого их сочетания.

30. Способ по п.24, в котором восстановитель при добавлении

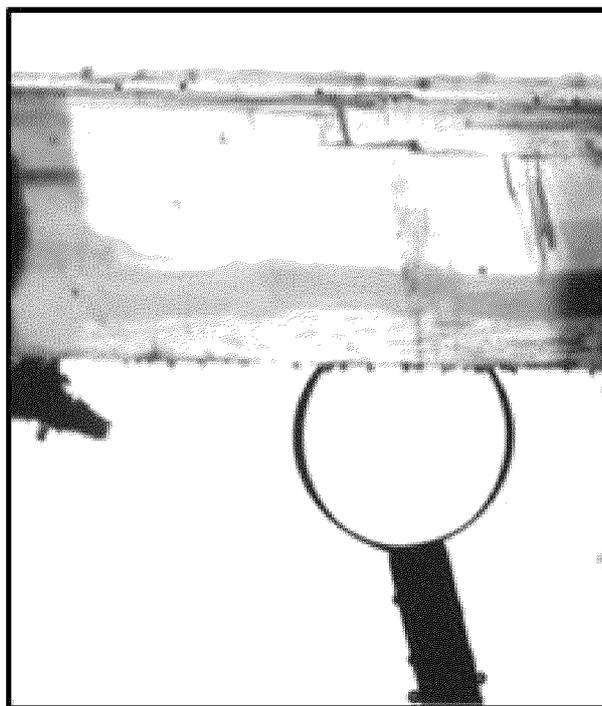
в водный поток способен привести к образованию оксианионов, выбранных из карбоната ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), нитрата ( $\text{NO}_3^-$ ), метабисульфита ( $[\text{S}_2\text{O}_5]^{2-}$ ), бисульфита ( $\text{HSO}_3^-$ ), дитионита ( $[\text{S}_2\text{O}_4]^{2-}$ ), сульфата ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) или любого их сочетания.

31. Способ по п.24, в котором восстановитель отдает электроны для приведения заряда поверхности к изоэлектрическим условиям путем переноса заряда.

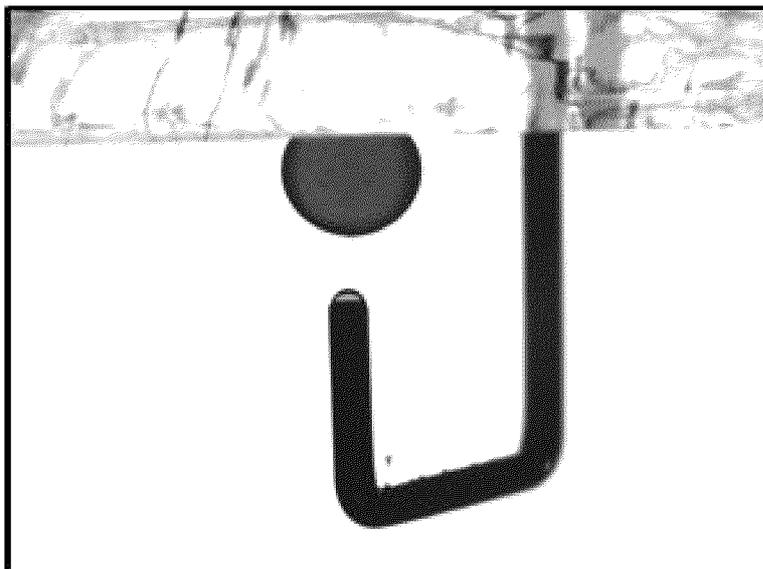
По доверенности



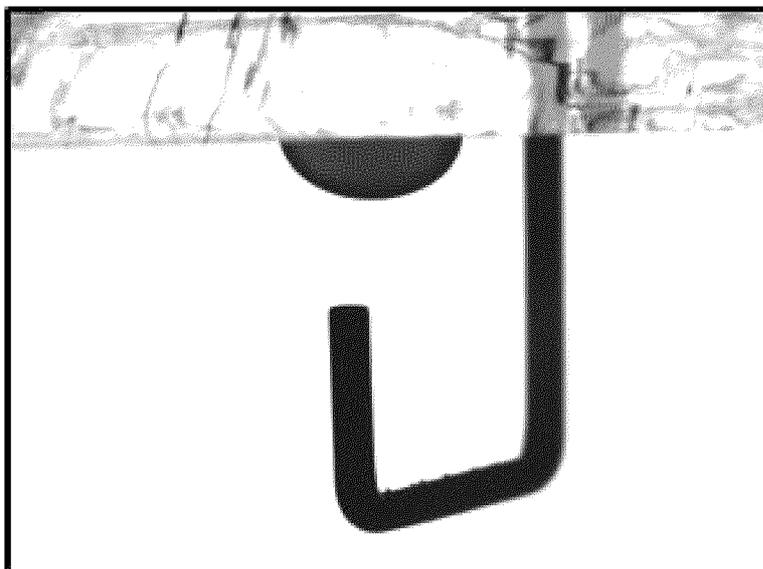
ФИГ. 1А



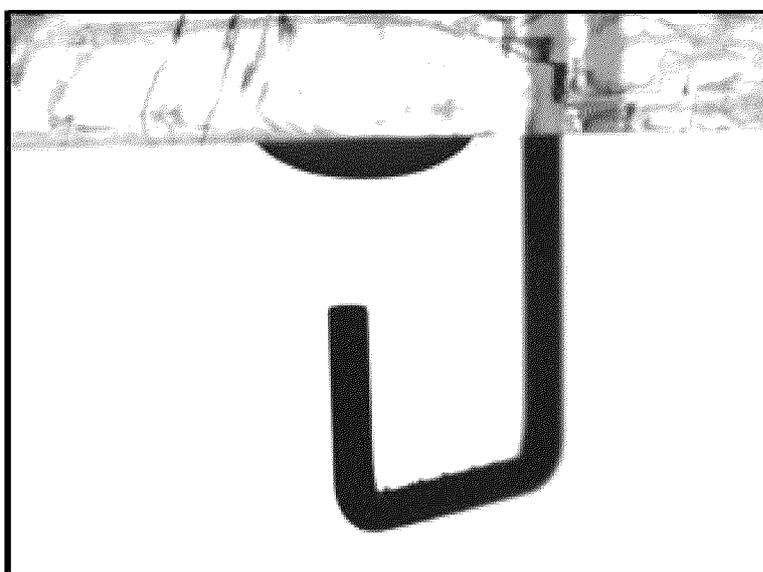
ФИГ. 1В



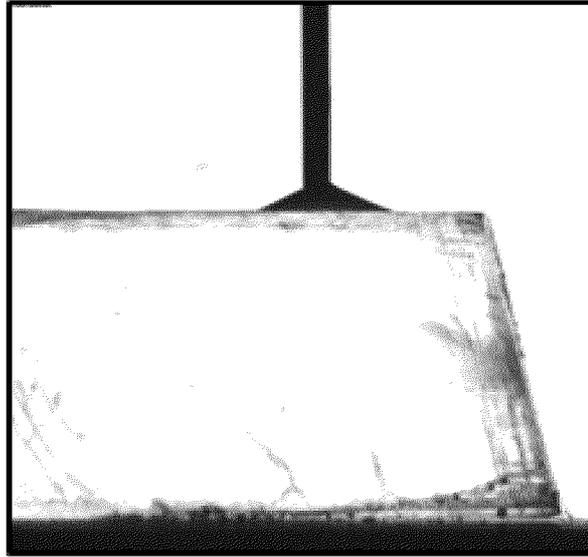
ФИГ. 2А



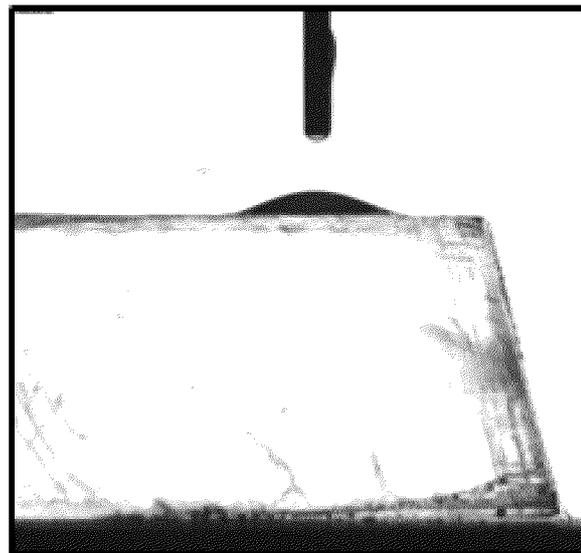
ФИГ. 2В



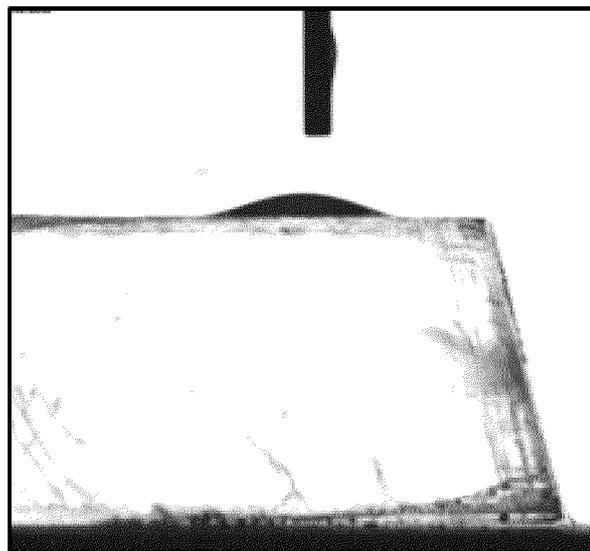
ФИГ. 2С



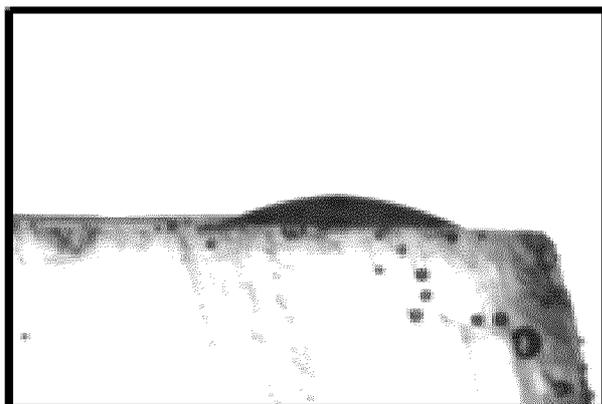
ФИГ. 3А



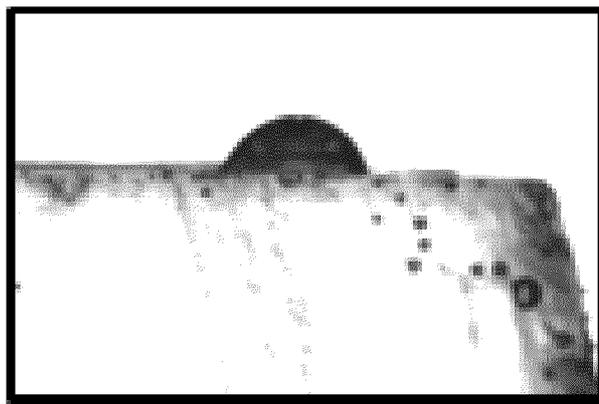
ФИГ. 3В



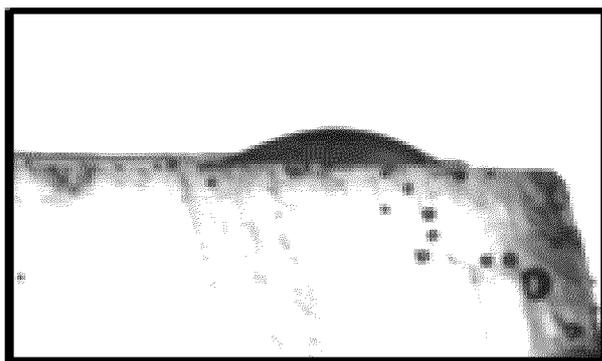
ФИГ. 3С



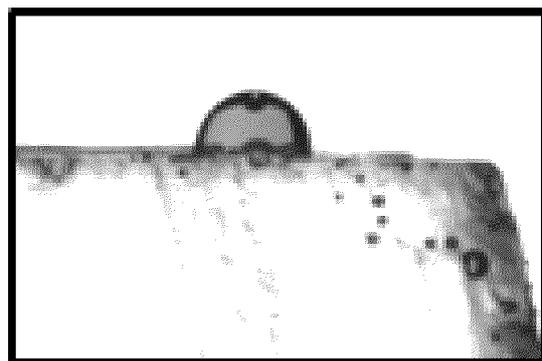
ФИГ. 4А



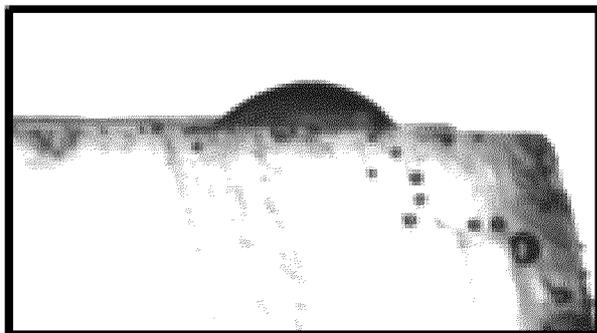
ФИГ. 4D



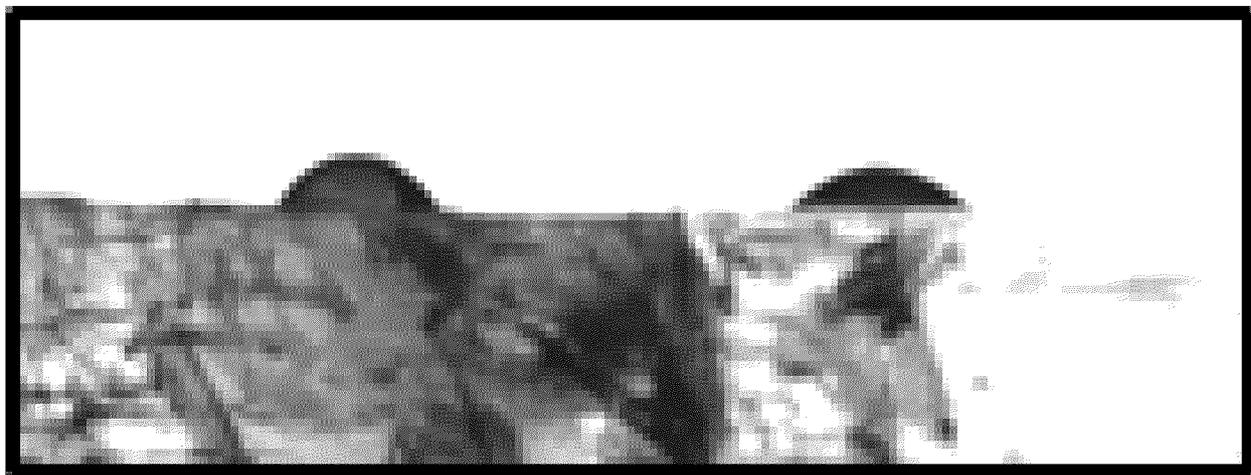
ФИГ. 4В



ФИГ. 4Е



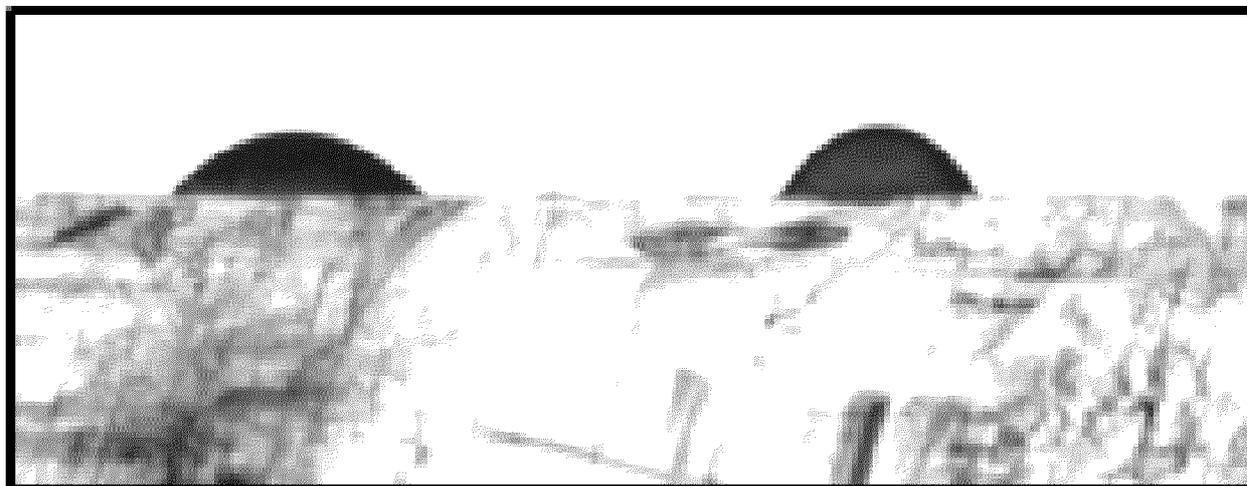
ФИГ. 4С



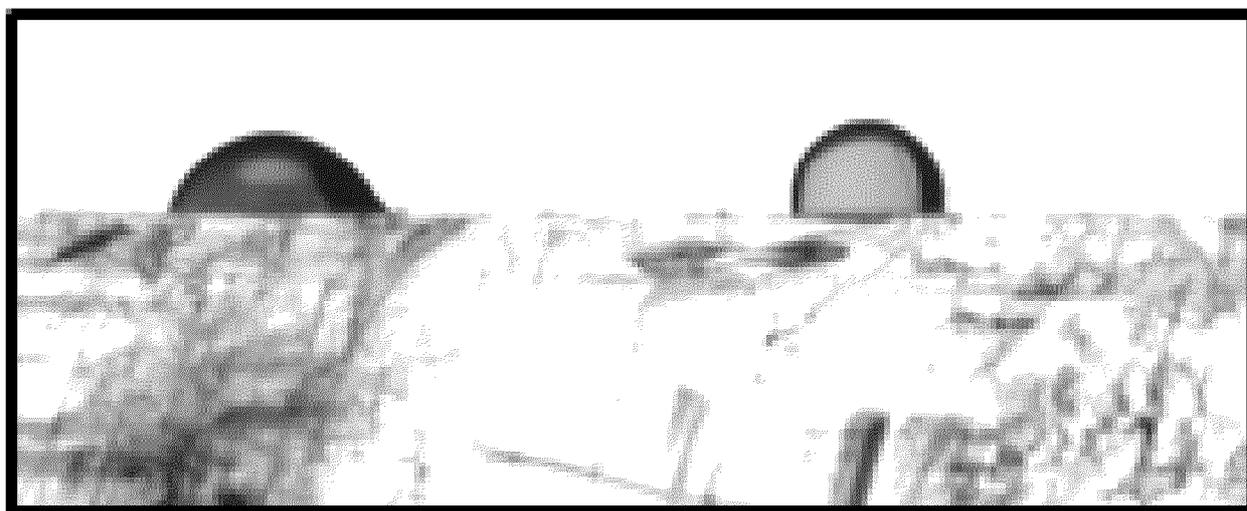
ФИГ. 5А



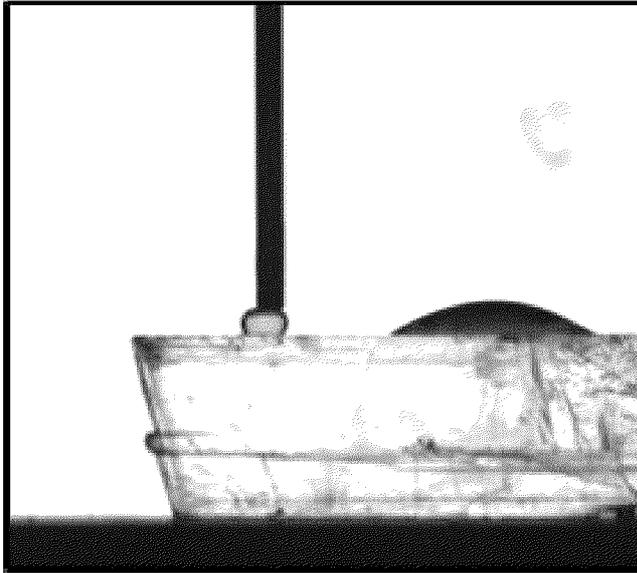
ФИГ. 5В



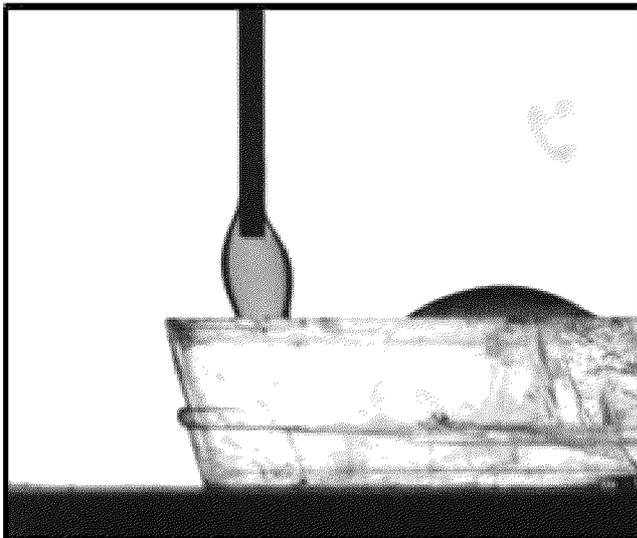
ФИГ. 6А



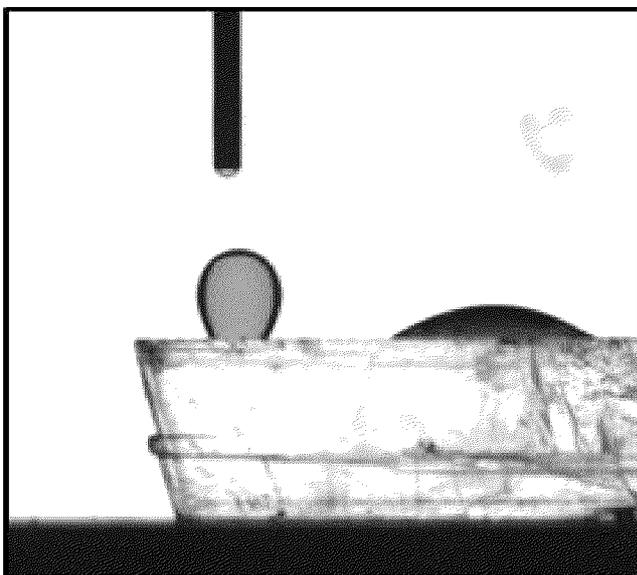
ФИГ. 6В



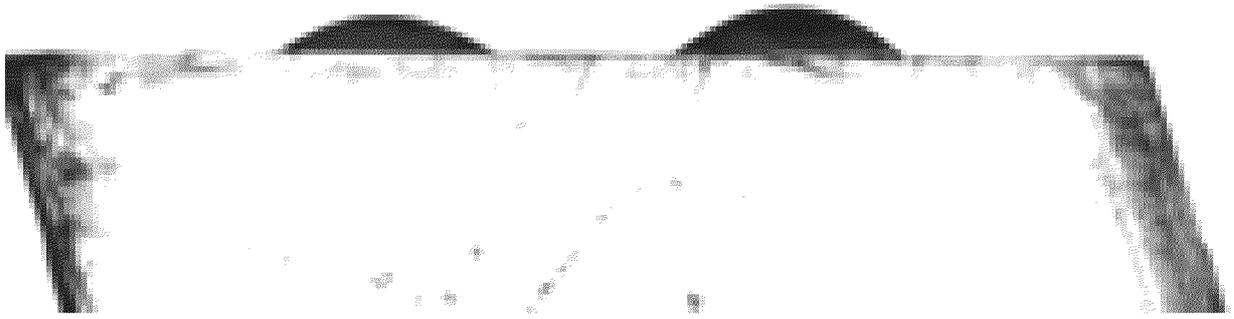
ФИГ. 7А



ФИГ. 7В



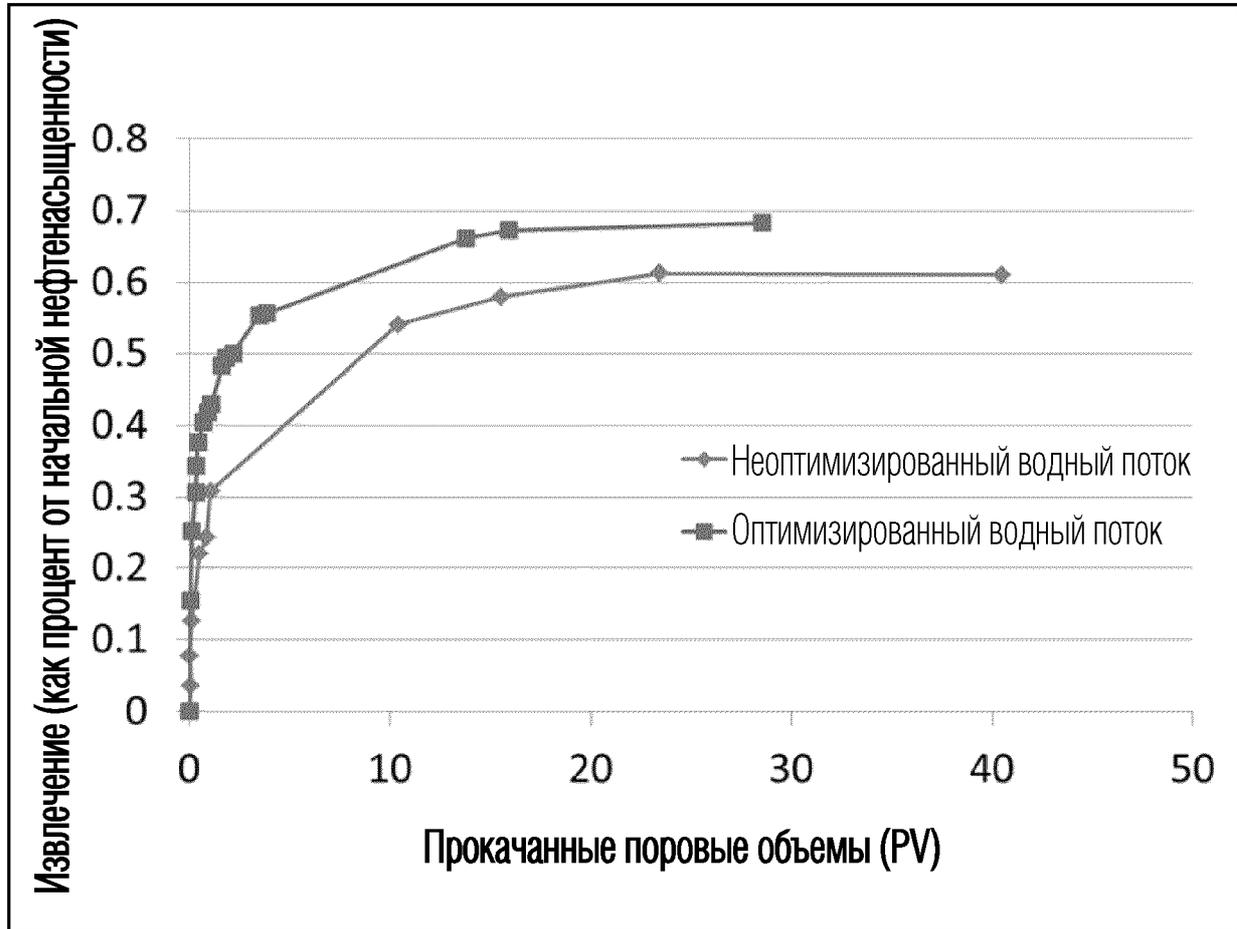
ФИГ. 7С



ФИГ. 8А



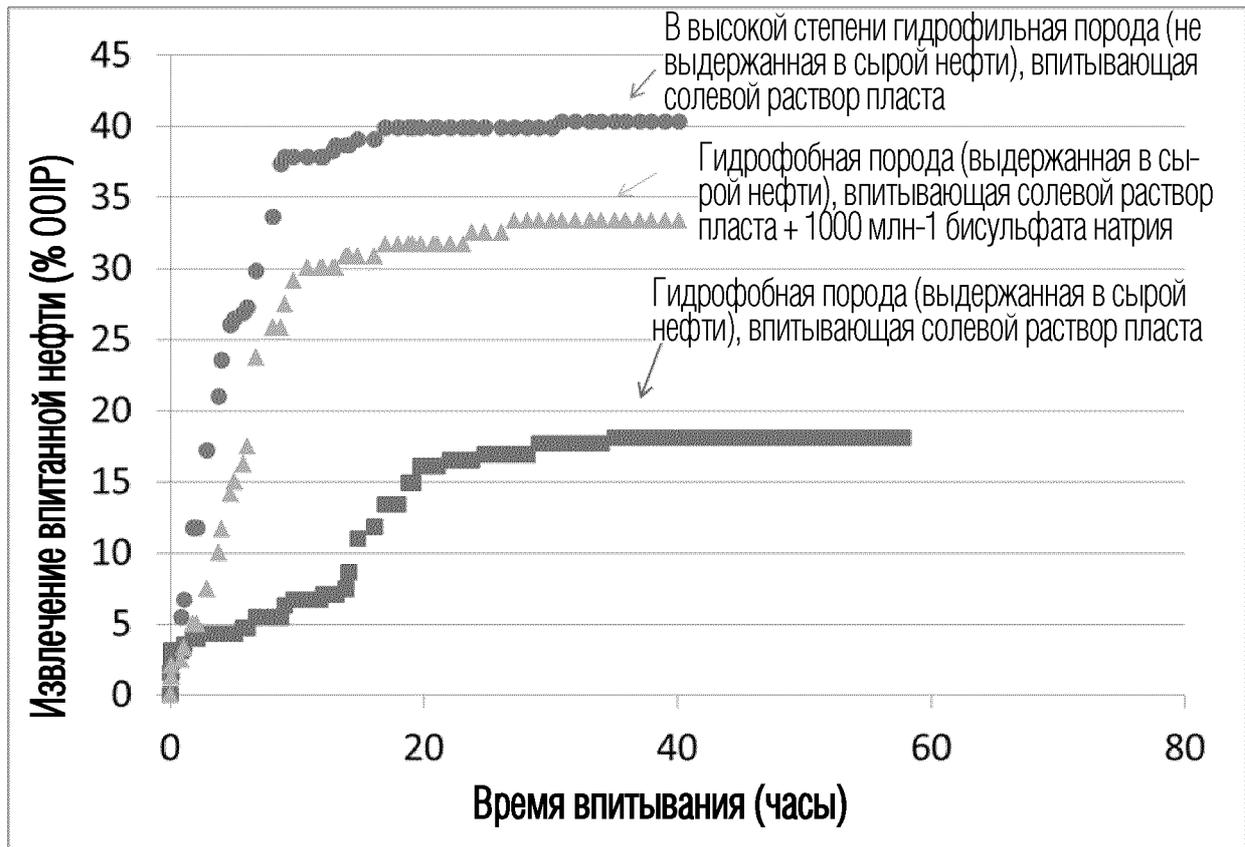
ФИГ. 8В



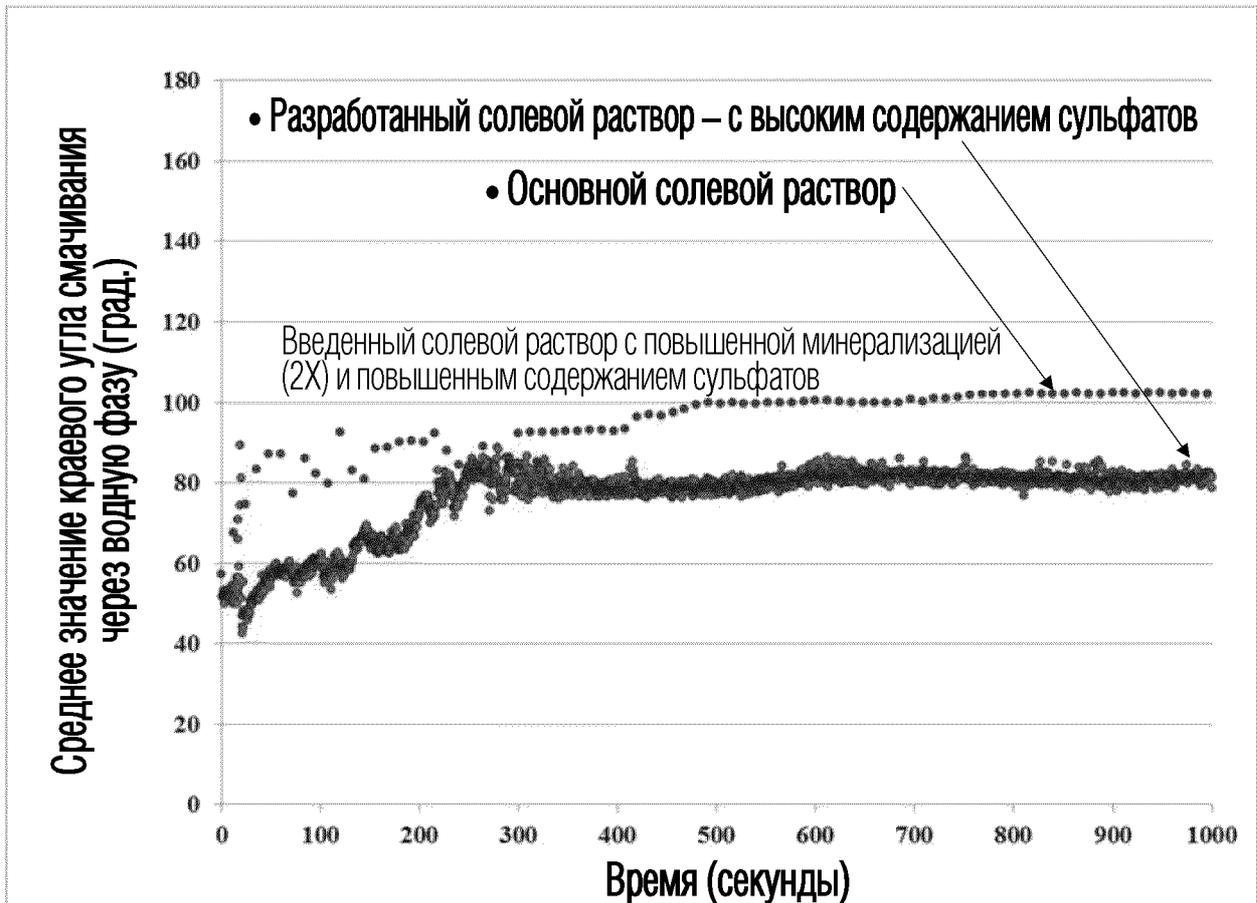
ФИГ. 9



ФИГ. 10



ФИГ. 11



ФИГ. 12

**ОТЧЕТ О ПАТЕНТНОМ ПОИСКЕ**  
(статья 15(3) ЕАПК и правило 42 Патентной инструкции к ЕАПК)

Номер евразийской заявки:

**202190110**

**А. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ:**

**C09K 8/58 (2006.01)**  
**E21B 43/20 (2006.01)**

Согласно Международной патентной классификации (МПК)

**Б. ОБЛАСТЬ ПОИСКА:**

Просмотренная документация (система классификации и индексы МПК)  
C09K 8, E21B 43

Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (название базы и, если, возможно, используемые поисковые термины)  
ЕАПАТИС, Esp@cenet, PatSearch, Google Patents, PATENTSCOPE

**В. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ**

Категория*	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
X	US 2014/034306 A1 (SOUTHWICK JEFFREY GEORGE ) 06.02.2014, описание стр.1-2.	1-31
X	US 4813483 A (ZIEGLER VICTOR M) 21.03.1989, описание кол.2-16, формула изобретения, фиг. 1-14.	1-31
X	US 4852652 A (KUEHNE DONALD L) 01.08.2014, описание кол.2-5.	1-31
A	RU 2540733 C2 (БП КОРПОРЕЙШН НОРТ АМЕРИКА ИНК.) 20.02.2013.	1-31
A	RU 2524227 C2 (ШЛЮМБЕРЖЕ ТЕХНОЛОДЖИ Б.В.) 27.07.2014.	1-31

последующие документы указаны в продолжении

\* Особые категории ссылочных документов:

«А» - документ, определяющий общий уровень техники

«D» - документ, приведенный в евразийской заявке

«E» - более ранний документ, но опубликованный на дату подачи евразийской заявки или после нее

«O» - документ, относящийся к устному раскрытию, экспонированию и т.д.

«P» - документ, опубликованный до даты подачи евразийской заявки, но после даты испрашиваемого приоритета"

«Т» - более поздний документ, опубликованный после даты приоритета и приведенный для понимания изобретения

«X» - документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий новизну или изобретательский уровень, взятый в отдельности

«Y» - документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий изобретательский уровень в сочетании с другими документами той же категории

«&» - документ, являющийся патентом-аналогом

«L» - документ, приведенный в других целях

Дата проведения патентного поиска: **01/07/2021**

Уполномоченное лицо:

Заместитель начальника отдела механики,  
физики и электротехники

 Д.Ф. Крылов