ОБЗОРНАЯ СТАТЬЯ

DOI: https://doi.org/10.18599/grs.2023.4.6

УДК 622.276

Потенциал повышения эффективности заводнения на залежах нефти в карбонатных отложениях на месторождениях Республики Татарстан на основе ионно-модифицированной воды

З.Р. Саптарова[1], А.А. Мамонов[2], С.А. Усманов[1], А.А. Лутфуллин[3], В.А. Судаков[1], М.С. Шипаева[1], А.А. Шакиров[1], С.А. Ситнов[1], В.К. Деревянко[1]*

[1]*Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия*

[2]*Университет Ставангера, Ставангер, Норвегия*

[3]*ПАО «Татнефть», Альметьевск, Россия*

В статье представлен обзор по технологии ионно-модифицированного заводнения (low salinity, controlled salinity, Smart water), на сегодняшний день рассматриваемой в качестве одной из перспективных в области разработки залежей нефти в карбонатных коллекторах ввиду ее экономической эффективности и экологической безопасности. Рассмотрены основные механизмы и процессы, лежащие в основе технологии, а также представлены результаты лабораторных исследований, проведенных на керне зарубежных месторождений. Приведены результаты лабораторных исследований, включающие измерение краевого угла смачиваемости и фильтрационные эксперименты на образцах керна залежи нефти в карбонатных коллекторах восточного борта Мелекесской впадины Республики Татарстан. Рассматриваемые в настоящей статье верейские отложения представляют собой неклассический пример объекта испытания для закачки ионно-модифицированной воды, поскольку отличаются низкой пластовой температурой (23 °С), при которой эффективность технологии должна быть заведомо невысокой, в то время как основные исследования за рубежом были проведены для объектов со значительно большими пластовыми температурами. Однако, как показал ряд проведенных исследований, нахождение породы продолжительное время в контакте с ионно-модифицированной водой способствует значительной гидрофилизации ее поверхности, что подтверждается замерами краевого угла смачиваемости. При замере на образцах величина угла составляет порядка 138,3°, а после выдерживания его в ионно-модифицированной воде – 53,45°. Проведение фильтрационного эксперимента показало небольшой прирост коэффициента вытеснения нефти, который составил 9,2%.

Полученные результаты показывают наличие потенциала к повышению нефтеотдачи при закачке Smart water в верейские отложения, хоть и требуют дальнейших исследований для подтверждения механизма воздействия.

Ключевые слова: Smart water, ионно-модифицированное заводнение, карбонатные отложения, смачиваемость, верейский горизонт

Для цитирования: Саптарова З.Р., Мамонов А.А., Усманов С.А., Лутфуллин А.А., Судаков В.А., Шипаева М.С., Шакиров А.А., Ситнов С.А., Деревянко В.К. (2023). Потенциал повышения эффективности заводнения на залежах нефти в карбонатных отложениях на месторождениях Республики Татарстан на основе ионно-модифицированной воды. *Георесурсы,* 25(4), с. 92–105. https://doi.org/10.18599/grs.2023.4.6

Введение

Около половины мировых запасов нефти находится в карбонатных формациях (Aghajanzade et al., 2019; Sagbana et al., 2022; Jackson et al., 2016). В настоящей работе рассматривается карбонатный коллектор верейского возраста восточного борта Мелекесской впадины Республики Татарстан. Верейский горизонт наряду с отложениями башкирского яруса в настоящее время являются объектами первостепенного внимания в связи со значительной выработанностью запасов из нижележащих коллекторов девонской и нижнекаменноугольной систем.

Большинство карбонатных коллекторов (Darvish Sarvestani et al., 2019) относится к гидрофобному типу, при котором вода движется по крупным порам и трещинам и не может проникнуть в мелкие поровые каналы (рис. 1). Поэтому внедрение системы поддержания пластового давления (ППД) с закачкой воды в пласт после первичной стадии разработки месторождения зачастую имеет невысокую эффективность. В среднем нефтеотдача из карбонатов значительно ниже 30% из-за низкой степени гидрофильности системы, наличия трещин, низкой проницаемости и неоднородности свойств пород (Austad, 2013; Afekare et al., 2017; Tafur et al., 2023).

Смачиваемость в системе вода – нефть – порода играет важную роль при разработке месторождений, поскольку напрямую оказывает влияние на величину коэффициента вытеснения нефти (Михайлов и др., 2016; Кузнецов и др., 2011; Моторова, 2017; Abdallah et al., 2007). Под смачиваемостью понимают явление, отражающее тенденцию

* Ответственный автор: Залина Ринатовна Саптарова
e-mail: saptarovazalina@yandex.ru

© 2023 Коллектив авторов

Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License (https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

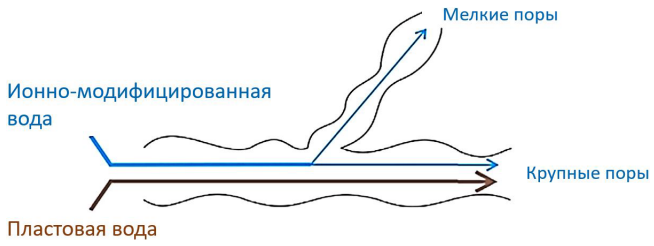

Рис. 1. Улучшение охвата пласта заводнением при закачке ионно-модифицированной воды по (Strand et al., 2016) с изменениями

одной жидкости распространяться или присоединяться к твердой поверхности в присутствии других несмешивающихся жидкостей. В зависимости от этой тенденции коллекторы принято делить на гидрофильные (смачиваемые водой), когда вода заполняет мелкие поры и контактирует с большей частью поверхности, и гидрофобные (не смачиваемые водой), когда нефть заполняет мелкие поры и контактирует с большей частью поверхности. Если нет предпочтительного взаимодействия породы с нефтью и водой, то такую смачиваемость называют нейтральной (промежуточной) (Моторова, 2017). В работе (Treiber, Owens, 1972) выделены следующие диапазоны краевого угла смачиваемости для различных поверхностей: 0–75 °С для гидрофильных, 75–105 °С для промежуточных, 105–180 °С для гидрофобных. Лабораторные испытания по закачке воды в образцы породы, выдержанные в нефти (состаренные с целью приведения к пластовым условиям), показывают, что самый высокий коэффициент нефтеотдачи на пластовой воде наблюдается, если порода обладает гидрофильными свойствами (Abdallah et al., 2007; Иванова и др., 2019; Михайлов и др., 2016). Именно поэтому вопросам изучения смачиваемости пород и способам изменения ее в сторону гидрофилизации уделяется особое внимание.

Для управления смачиваемостью поверхности порового пространства на практике применяются следующие агенты:

• химические (слабо взаимодействующие с поверхностью породы) – к этой группе относятся углеводороды, ароматические и другие соединения, изменяющие смачиваемость горных пород на кратковременный период и не препятствующие быстрому восстановлению свойств поверхности пород;

• вещества, образующие достаточно прочные химические связи с поверхностью породы, – к ним относятся агенты, химически взаимодействующие с поверхностью породы или адсорбирующиеся на ней на достаточно длительный период. Закрепление агентов на породе приводит к изменению смачиваемости ее поверхности и сохранению этого эффекта на продолжительный период времени;

• составы, которы обладают дифильными свойствами и которые в процессе продвижения в пористой среде могут избирательно взаимодействовать с гидрофобной или гидрофильной поверхностью порового пространства. Такие составы могут создаваться, например, на основе нанодисперсных систем на основе кремнезема;

• способы, основанные на изменении свойств закачиваемой воды для снижения степени смачиваемости породы водой (в зарубежной литературе используются термины: low salinity (Al-Attar et al., 2013; Abbasi, Khamechi, 2021; Darvish Sarvestani et al., 2019; Sagbana et al., 2022; Katend, Sagala, 2019; Varfolomeev et al., 2022), Smart water (Rezaeidoust et al., 2009; Austad, 2013; Piñerez Torrijos et al., 2020; Tafur et al., 2023), controlled salinity waterflooding (Jackson et al., 2016)). В данной технологии в случае карбонатных коллекторов осуществляется модификация ионного состава закачиваемой воды посредством либо снижения общей минерализации воды, либо добавления определенных ионов (Ca^{2+}, Mg^{2+}, SO_4^{2-}), что приводит к ионному обмену с породой и повышению ее смачиваемости водой.

Последний метод представляет большой интерес для использования с целью модификации смачиваемости пород (рис. 2) ввиду невысокой стоимости, избирательности воздействия и экологической безопасности. Однако несмотря на то что заводнение по технологиям закачки ионно-модифицированной воды (ИМВ), в том числе Smart water, за рубежом широко распространено, в России это направление является относительно новым (рис. 3).

Для анализа оценки эффективности агента вытеснения (на примере Smart water) необходимо проведение ряда лабораторных исследований, в том числе измерение краевого угла смачивания (КУС) для различных по минералогическому составу пород при пластовых давлениях и температурах; изменение КУС в присутствии агента, изменяющего смачиваемость; фильтрационные эксперименты для оценки коэффициента вытеснения и довытеснения нефти и др.

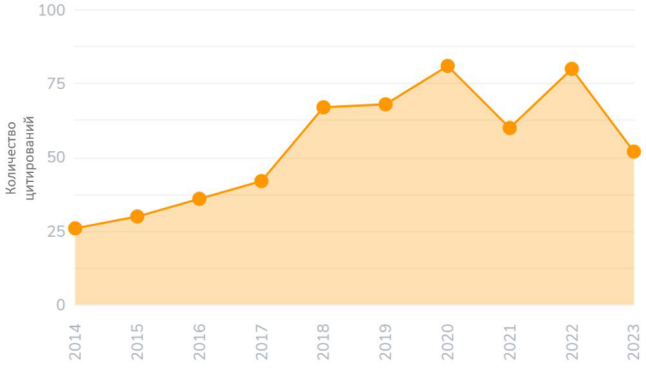

Рис. 2. Рост числа цитирования статей по тематике Smart water согласно результатам запроса на сайте https://www.wizdom.ai/topic/smartwater/6829919

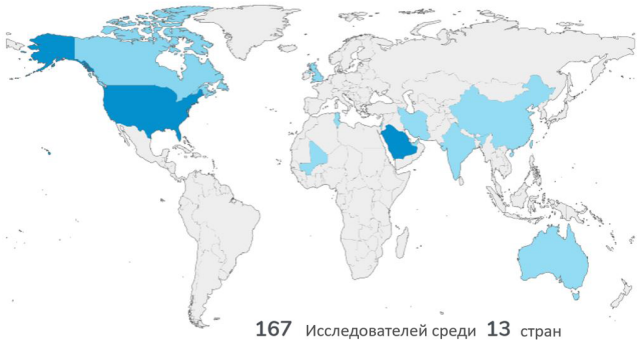

Рис. 3. Распространенность исследований по тематике Smart water в разрезе стран согласно результатам запроса на сайте. Более темный оттенок синего соответствует большему объему проведенных исследований. https://www.wizdom.ai/topic/smartwater/6829919

Целью настоящей работы является оценка эффективности рассматриваемой технологии на довытеснение нефти путем проведения специальных лабораторных исследований керна для оценки применимости Smart water для увеличения коэффициента вытеснения нефти за счет изменения смачиваемости матрицы в гидрофобных карбонатных породах верейского возраста Волго-Уральского региона и включает решение следующих задач:

1. подготовка керна (выбуривание образцов, экстракция, старение);
2. проведение комплекса исследований на образцах горных пород и пробах пластовых флюидов (стандартные исследования, анализ шлифов, РФА-анализ, SARA-анализ, компонентный анализ пластовой воды);
3. проверка восстановления смачиваемости образцов путем замеров краевого угла смачивания на каждом этапе подготовки керна;
4. замеры КУС при выдерживании образцов в Smart water;
5. проведение фильтрационных исследований.

Механизм действия Smart water в карбонатных коллекторах

Распространенный подход при контролируемом заводнении в карбонатных коллекторах заключается в переходе с закачки пластовой воды на морскую. В некоторых случаях используется разбавление пластовой/морской воды или корректировка концентрации одного или нескольких двухвалентных ионов Ca^{2+}, Mg^{2+} или SO_4^{2-} (Jackson et al., 2016; Tafur et al., 2023).

Основным результатом воздействия технологии Smart water является изменение смачиваемости породы в сторону более гидрофильного состояния и улучшение способности к капиллярной пропитке. Карбонатные породы обладают положительным зарядом поверхности, и поэтому начальная смачиваемость определяется в основном адсорбцией отрицательно заряженных компонентов нефти (для карбонатных пород в определении смачиваемости поверхности основную роль играют кислотные компоненты нефтяной фазы – карбоксилаты $RCOO^-$, присутствие которых в нефти характеризуется кислотным числом AN (Austad, 2013)). С химической точки зрения, изменение смачиваемости связано с десорбцией изначально адсорбированных полярных компонентов нефти за счет закачки в пласт воды с отличным от пластовой воды ионным составом (Austad, 2013; Tafur et al., 2023).

В основе изменения смачиваемости зачастую выделяют несколько механизмов, рассмотренных далее: многокомпонентный ионный обмен (MIE), растворение минералов и расширение двойного электрического слоя (ДЭС) (Sagbana et al., 2022).

По первому механизму MIE в процессе изменения смачиваемости карбонатных пород основную роль играют активные ионы Ca^{2+}, Mg^{2+} и SO_4^{2-}. Измерения *z*-потенциала показали, что данные ионы являются потенциал-определяющими для карбонатных пород и способны к адсорбции на их поверхности (Rezaeidoust et al., 2009). Механизм изменения смачиваемости представлен на рис. 4.

В случае, когда ионами, оказывающими воздействие на смачиваемость породы, выступают Ca^{2+} и SO_4^{2-}, сульфат-ионы адсорбируются на поверхности карбонатной

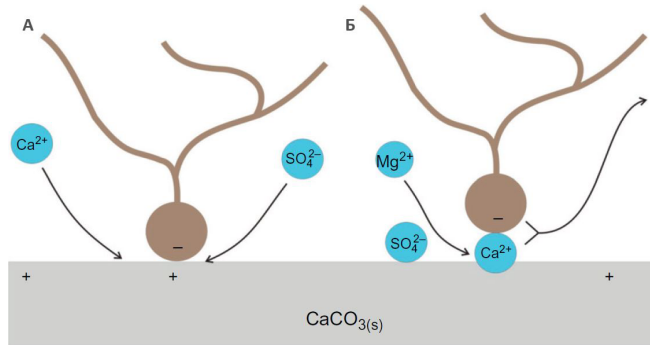

Рис. 4. Схематическая модель предполагаемого механизма изменения смачиваемости, вызванного Smart water: (А) активны Ca^{2+} *и* SO_4^{2-}*; (Б) активны* Mg^{2+} *и* SO_4^{2-} *(Rezaeidoust et al., 2009)*

породы, и тем самым снижают ее положительный заряд. В свою очередь, это приводит к тому, что больше ионов Ca^{2+} из воды притягивается к поверхности породы вследствие уменьшения электростатического отталкивания, и ионы кальция могут реагировать с карбоксильным материалом нефти, тем самым вытесняя его с поверхности, в соответствии с реакцией (Rezaeidoust et al., 2009):

$$RCOO^- – Ca–CaCO_3(s) + Ca^{2+} + SO_4^{2-} = RCOO^- – Ca^+ + Ca – CaCO_3(s) + SO_4^{2-}.$$

При этом сульфат-ионы действуют как важный катализатор, обеспечивающий увеличение концентрации ионов кальция у поверхности породы.

В случае же, когда основными ионами, ответственными за изменение смачиваемости, выступают Mg^{2+} и SO_4^{2-}, предполагается, что ионы Mg^{2+} способны вытеснить ионы Ca^{2+}, которые связались с карбоксильной группой нефти у поверхности породы. Аналогично сульфат-ионы выступают в этом случае катализатором реакции. Реакция замещения описывается уравнением (Rezaeidoust et al., 2009):

$$RCOO^- – Ca–CaCO_3(s) + Mg^{2+} + SO_4^{2-} = RCOO^- – Ca^+ + Mg – CaCO_3(s) + SO_4^{2-}.$$

Активность потенциал-определяющих ионов зависит от температуры пласта и концентрации других ионов в воде. Процесс становится более эффективным с увеличением температуры (выше 100 °C) (Rezaeidoust et al., 2009). Данный факт также отмечается и в других работах (Austad, 2013; Sagbana et al., 2022; Tafur et al., 2023). Снижение эффективности при более низких температурах объясняется тем, что ионы магния в таком случае становятся менее активными и «предпочитают» парные взаимодействия с сульфат-ионами, а с молекулами нефти не вступают в реакцию.

Таким образом, основными условиями для смены смачиваемости карбонатной породы в сторону гидрофилизации являются:

- закачиваемая вода должна содержать сульфат-ионы в дополнение к ионам кальция или магния или к их совокупности;
- высокая температура, выше 90 °C (Rezaeidoust et al., 2009).

В работе (Austad, 2013) также отмечается, что положительным фактором, повышающим успешность применения Smart water, является присутствие ангидрита в составе матрицы породы, поскольку в этом случае

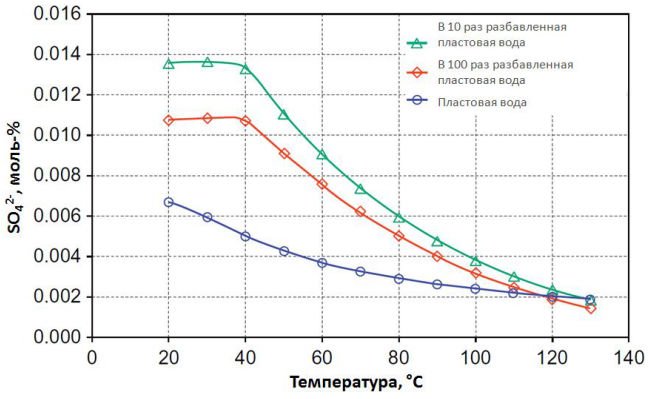

Рис. 5. Растворение $CaSO_4$ *при погружении в различные среды в зависимости от температуры смоделировано в OLI (Austad, 2013)*

минералы ангидрита будут выступать в качестве источника поступления SO_4^{2-} в среду при контакте породы с водой с измененным составом, причем растворимость снижается с повышением температуры.

Растворение минералов. В обзоре (Sagbana et al., 2022) предполагается, что изменение смачиваемости карбонатных пород в результате прокачки ИМВ связано с растворением кальцита, входящего в состав карбонатных коллекторов, в водной среде. Это можно объяснить тем, что при прокачке воды с повышенным относительно пластовой содержанием сульфат-ионов существовавшее ранее равновесие среды «пластовая вода – нефть – порода» нарушается, что выражается в образовании и выпадении осадка $CaSO_4$, что, в свою очередь, приводит к дефициту ионов кальция в среде. Образовавшийся дефицит ионов кальция начинает восполняться за счет растворения карбонатных пород и сопровождается освобождением адсорбированных на породе молекул нефти. Рассматриваемое явление, с одной стороны, способно привести к улучшению фильтрационных свойств породы, с другой к снижению проницаемости породы в результате осаждения $CaSO_4$.

Так, в работе (Abbasi, Khamehchi, 2021) проведен анализ изменения проницаемости карбонатных пород при закачке низкоминерализованной воды и воздействии двух конкурирующих между собой процессов – осаждения минеральных отложений и растворения горных пород. В исследовании разработана динамическая модель потока воды с переменным ионным составом, учитывающая геохимические реакции в среде порода – минерализованный раствор (пластовая вода) – нагнетаемая (низкоминерализованная) вода, в т.ч. процессы осаждения/растворения (используя моделирование в PHREEQC), и позволяющая разделять вклад различных механизмов изменения проницаемости при закачке низкоминерализованной воды. Отмечено, что механизм осаждения является доминирующим в ранний период заводнения при одновременной закачке пластовой и разбавленной воды, тогда как при их последовательной закачке он не проявляется из-за отсутствия значительного смешения вод различной минерализации.

По третьему механизму изменение смачиваемости объясняется расширением двойного электрического слоя (ДЭС): чем выше минерализация воды, тем компактнее ионы располагаются у поверхности породы. Со снижением минерализации адсорбированные компоненты нефти становятся слабо удерживаемыми поверхностью породы (Sagbana et al., 2022; Katende, Sagala, 2019).

z-Потенциал является мерой электрического потенциала в диффузной (внешней) части ДЭС, изменяет электростатические силы, действующие между поверхностью породы и полярными функциональными группами нефти в соответствии с теорией Дерягина – Ландау – Фервея – Овербека. *z*-Потенциал кальцита зависит от концентрации адсорбированных ионов Ca^{2+}, Mg^{2+} и CO_3^{2-} во внутреннем слое ДЭС (слое Штерна). При высоких концентрациях Ca^{2+} и/или Mg^{2+}, типичных для пластовых вод, *z*-потенциал поверхности кальцита положителен. Снижение концентрации Ca^{2+} и/или Mg^{2+} либо выборочно, либо путем объемного разбавления может инвертировать полярность, приводя к отрицательному *z*-потенциалу. Добавление SO_4^{2-} также может вызвать более отрицательный *z*-потенциал.

Примеры лабораторных исследований эффективности закачки Smart water

В работе (Al-Attar et al., 2013) проводились исследования по сравнению эффективности закачки различных вод на вытеснение нефти из образцов керна месторождения Бу-Хаса (Bu Hasa) в Абу-Даби:

• UER, представляющая собой техническую воду минерализацией 197 357 ppm, которую использовали в качестве агента закачки на месторождении в течение многих лет;

• SIM – пластовая вода, которая также использовалась для закачки продолжительное время, минерализация составляет 243 155 ppm. В отличие от воды UER, характеризуется относительно бóльшим содержанием ионов кальция и меньшим сульфат-ионов;

• SW – морская вода Персидского залива минерализацией 40 980 ppm. Отличается более низким содержанием ионов кальция относительно UER и идентичным с ней количеством сульфат-ионов;

• дистиллированная вода (табл. 1).

В проведенных исследованиях концентрацию воды постепенно снижали для нахождения оптимальной, а затем варьировали концентрацию сульфат-ионов и ионов кальция с целью проверки их воздействия на эффективность вытеснения.

В результате экспериментально на основе измерения КУС методом «лежачей капли» подтверждено, что снижение минерализации нагнетаемой воды способствует изменению смачиваемости в сторону промежуточной, а также дополнительному вытеснению нефти – для воды типа

Тип	мг/л								Общая минерализация, мг/л
	Ca^{++}	K^+	Mg^{++}	Na^+	CO_3	HCO_3^{2-}	Cl^-	SO_4^{2-}	
SIM	20,808	–	3,047	68,214	–	0,119	150,617	0,350	243,155
UER	14,033	–	3,024	57,613	–	0,244	122,023	0,420	197,357
SW	0,600	–	1,56	13,900		0,200	24,300	0,420	40,980

Табл. 1. Типы вод, представленных в (Al-Attar et al., 2013)

UER снижение минерализации до 5 000 ppm позволило повысить извлечение нефти с 63% до 84,5%, дальнейшее снижение до 1000 ppm, в т.ч. закачка дистиллированной воды показали более худший результат относительно 5 000 ppm. Для SIM наибольшая эффективность, наоборот, получена при 1 000 ppm, при этом нужно отметить, что закачка дистиллированной воды способствовала более высокому вытеснению относительно неразбавленной воды SIM. В третьем случае для морской воды, разбавленной до 5 000 ppm, и дистиллированной воды получены приближенные результаты (60,2/62,2/60,5% соответственно), таким образом, в случае использования модификаций морской воды значительного прироста при разбавлении не наблюдалось.

Кроме того, повышение в 4 раза содержания сульфат ионов в воде UER с минерализацией 5 000 ppm способствовало повышению нефтеотдачи до 87,2%, однако дальнейшее увеличение сульфат-ионов снижало эффективность нефтевытеснения, что свидетельствует о том, что присутствие сульфат-ионов благоприятно сказывается на результате, однако существует предельное оптимальное значение. При этом повышение содержания кальций ионов однозначно ухудшает вытеснение нефти.

В статье (Yu et al., 2007) рассмотрена динамика изменения КУС, измеренного методом плененного пузырька при заполнении камеры дистиллированной водой, синтетической морской водой (SSW) с нормальным содержанием сульфат-ионов, а также водой с повышенным в 4 раза количеством сульфат-ионов (SSW-4S) при различных температурах и временах выдерживания образцов. В качестве породы использовались кальцитовые пластинки (исландский шпат) и мел. Результаты показывают, что КУС первоначально находится в диапазоне смачивания нефтью (гидрофобная поверхность), а затем уменьшается в зависимости от времени, в течение которого образцы подвергались воздействию сульфатсодержащей воды. Углы смачивания уменьшались одинаково как для дистиллированной воды (DW), так и для сульфатсодержащей воды при температурах ниже 100 °C, причем чем ниже температура, тем хуже снижение КУС, т.е. процесс изменения смачиваемости поверхности выражен хуже. Однако при 130 °C краевые углы уменьшаются больше для кристаллов кальцита, окруженных водой, содержащей сульфат-ионы, чем для кристаллов, подвергшихся воздействию только дистиллированной воды (DW) (рис. 6).

В работе (Jackson et al., 2016) фильтрационные эксперименты проводятся на образцах керна, состаренных в четырех различных нефтях (A, B, C, D, табл. 2), отличающихся величиной *z*-потенциала на границе вода – нефть – последние три характеризуются отрицательным *z*-потенциалом на границе вода – нефть, а нефть A – положительным.

В свою очередь, закачка низкоминерализованной воды также способствует возникновению отрицательного *z*-потенциала на границе вода – порода. В результате получено, что при смене агентов вытеснения в последовательности пластовая вода (FMB) – морская вода (SW) – разбавленная в 20 раз морская вода (20dSW) коэффициент вытеснения растет только в случае проведения эксперимента на кернах, состаренных в нефтях B, C, D, а для нефти A ффект от переключения вод отсутствует.

Таким образом, для успешного оптимального состава для низкоминерализованного заводнения необходимо учитывать *z*-потенциал как на границе порода-вода, так и на границе вода – нефть. Так, если граница раздела нефть-вода заряжена отрицательно (B, C, D), модификация состава закачиваемой воды для получения более отрицательного *z*-потенциала на поверхности минерала приводит к повышению нефтеотдачи. Для этого случая подходит традиционный подход разбавления пластовой и/или морской воды. Однако если поверхность раздела нефть – вода заряжена положительно, состав нагнетаемой воды необходимо изменить, чтобы получить более положительный *z*-потенциал на поверхности минералов. Этого можно добиться за счет увеличения концентрации ионов Ca^{2+} или Mg^{2+}. Те исследования, в которых не удалось обнаружить улучшение нефтеотдачи при использовании традиционного подхода (разбавления) или какого-либо другого изменения в составе воды, для получения более

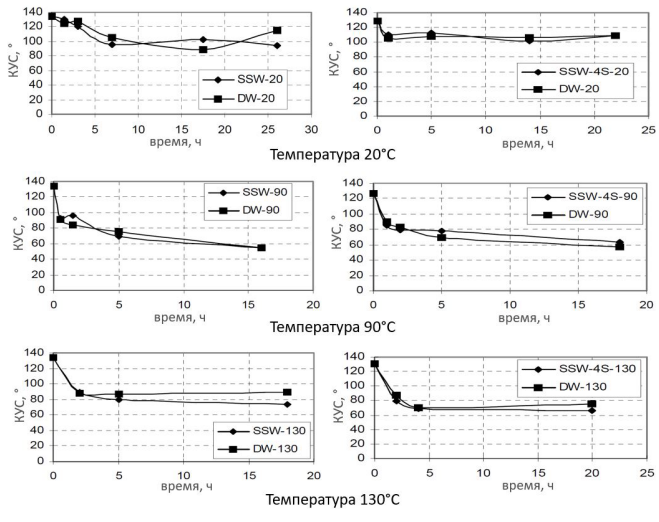

Рис. 6. Изменение КУС на поверхности кальцита от времени выдерживания в синтетической морской воде (SSW), дистиллированной воде (DW), воде с повышенным содержанием сульфат-ионов (SSW-4S) при различных температурах среды (Yu et al., 2007)

Тип нефти	Кислотное число (AN)	Основное число (BN)	Асфальтены, %
A	0,15	0,8	0,05
B	0,2	1,77	2,9
C	0,05	0,4	0,1
D	0,2	1,2	2,3

Табл. 2. Характеристики нефтей, используемых в (Jackson et al., 2016)

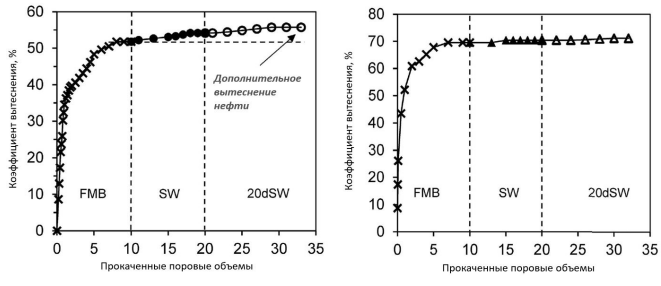

Рис. 7. Результаты фильтрационных экспериментов по вытеснению нефти (слева – образец состарен в нефти D, справа – в нефти A) (Jackson et al., 2016)

отрицательных минеральных поверхностей, возможно, имели дело с положительным *z*-потенциалом на границе раздела нефть – вода, который не был учтен.

Исследования воздействия Smart water на эффективность нефтевытеснения не ограничиваются проведением лабораторных экспериментов. Так, в работе (Yousef et al., 2012) говорится о первом успешном применении рассматриваемой технологии в карбонатных отложениях на месторождении компании Saudi Aramco, которое показало в результате снижение остаточной нефтенасыщенности на 7 единиц по сравнению с закачкой немодифицированной морской воды. Примеры других успешных применений технологии – это месторождение Экофиск (меловой коллектор) и Волхалл в Норвегии (Austad, 2013).

Исследования по перспективам применения ИМВ для карбонатных коллекторов начали проводиться и на отечественных месторождениях, чему посвящены работы (Гришин и др., 2015; Резаи Кучи, Губайдуллин, 2018; Rezaei Koochi et al., 2020; Varfolomeev et al., 2022). Так, в (Резаи Кучи, Губайдуллин, 2018; Rezaei Koochi et al., 2020; Varfolomeev et al., 2022) рассматриваются вопросы комбинирования теплового воздействия и ИМВ при разработке высоковязких карбонатных коллекторов Аканского месторождения. В (Гришин и др., 2015) отдельное внимание уделяется важному аспекту технологии ионно-модифицированного заводнения – совместимости пластовой и ионно-модифицированных вод. Отмечается, что в фильтрационном эксперименте на водонасыщенном керне при длительной выдержке образца с ИМВ после прокачки ее в объеме 0,5 поровых объемов наблюдалось существенное снижение проницаемости для жидкости (порядка 60%) ввиду выпадения осадка при контакте ИМВ с пластовой водой, что может использоваться для изоляции промытых зон.

Подготовка материалов

Для проведения исследований использовался керн одной из залежей нефти в карбонатных коллекторах восточного борта Мелекесской впадины Республики Татарстан.

Выбуривание образцов

Выбуривание образцов произведено без участия смачивающих агентов. Важно отметить, что для охлаждения коронки и цилиндрического образца использован поток воздуха, создаваемый компрессором, для уменьшения пыли применен мощный промышленный пылесос вместо водопроводной воды, которая в различных регионах имеет разный солевой состав, проходит различные виды очистки (хлорирование, озонирование и др.) и, следовательно, способна исказить естественную смачиваемость образцов (Rezaeidoust et al., 2009).

Отобранные цилиндры отторцованы с двух сторон для получения шляпок – образцов для исследования КУС (2 шт). Шляпки толщиной более 8 мм распилены на четвертинки, что увеличило их количество для определения КУС (рис. 8). Распиловка производилась на торцовочном станке при помощи специализированного алмазного отрезного круга с зернистостью 25 мкм.

В процессе отбора керна и выбурки цилиндров для проведения лабораторных исследований естественная смачиваемость образцов может значительно меняться.

Рис. 8. Шляпки, распиленные на четвертинки, для проведения измерения КУС

Несмотря на то что буровые компании внедряют новые технологии по отбору изолированного керна, задача его предохранения от воздействия бурового раствора по-прежнему остается нерешенной. Изменение начальных свойств смачиваемости породы происходит в результате как ее взаимодействия с буровым раствором в момент разбуривания долотом из-за действия опережающего проникновения фильтрата бурового раствора при прохождении через долото в керноприемную трубу, так и разгазирования нефти и пластовой воды, находящейся в порах, с последующей адсорбцией тяжелых компонентов нефти, солей, приводящей к гидрофобизации поверхности породы (Кузнецов и др., 2011). Поэтому до начала измерений восстанавливают смачивающие свойства образца, чтобы они стали такими же, как в естественных условиях залегания. Такая процедура называется состариванием образцов, она включает этапы экстракции и непосредственно старения, т.е. выдерживания образцов в нефти. В настоящей работе подготовка проводилась по методике ГОСТ 26450.0-85. Кроме того, существуют другие методики подготовки керна, основанные на максимальном сохранении породой начальной смачиваемости путем прокачки неполярного гептана, керосина и низкоминерализованной воды, в которых не растворяются асфальтены (Piñerez Torrijos et al., 2020).

Экстракция

Экстракцию проводили по ГОСТ 26450.0-85, в аппарате Сокслета до полной очистки (критерий завершения экстракции – прозрачный раствор в Сокслете в течение двух суток, не флюоресцирующий в ультрафиолетовом свете экстракт). В качестве растворителя использовали спиртобензольную смесь в соотношении 1:2 с добавлением хлороформа согласно ГОСТ 26450.0-85. По окончании экстракции образцы выветривали от спиртобензола в сушильном шкафу до достижения постоянного веса с погрешностью 0,01 г. Длительность экстракции для цилиндров составляла более 1 месяца, для шляпок – около 3 недель.

Старение

Образцы насыщали пластовой воды согласно ГОСТ 26450.1-85, затем помещали в центрифугу для создания остаточной водонасыщенности. При моделировании остаточной водонасыщенности центрифугированием образцы донасыщают керосином под вакуумом, после чего образцы помещают в сатуратор, и производится процедура

донасыщения с использованием изовискозной модели нефти. В процессе подготовки керна важно восстановить адсорбцию полярных органических компонентов на поверхности породы, поэтому образцы длительное время остаются в нефти под давлением: в течение 1,5 недель для шляпок и 2 месяцев для цилиндров. Для отслеживания изменения смачиваемости на всех этапах подготовки шляпок проводили измерения КУС при пластовых и атмосферных условиях методами плененного пузырька (captive bubble) в системе пластовая вода – нефть – порода и «лежачей капли» (sessile drop) в системе воздух – вода – порода соответственно. Для рассматриваемых отложений пластовые условия соответствуют температуре 23 °С, давлению 100 бар.

Методика исследований (КУС и фильтрационные эксперименты)

Определение IFT и КУС в атмосферных и пластовых (термобарических) условиях на образце породы при визуальном наблюдении за поведением материалов проводится с использованием прибора DSA 100 и камеры высокого давления EUROTECHNICA (максимально рабочее давление 69,0 МПа и максимальная температура 200 °С) (рис. 9).

Замер КУС при атмосферных условиях

Определение КУС методом «лежачей капли» (рис. 10) ведется дважды. Повторный замер проводится после того, как с образцов убирается капля жидкости при помощи фильтровальной бумаги, споласкивания их дистиллированной водой и последующей сушке в печи в течение суток.

Замер КУС при пластовых условиях

Определение КУС на границе раздела фаз жидкость – жидкость – порода методом плененного пузырька предполагает конструкционные изменения системы дозирования капли: в данном случае игла фиксируется внизу системы и дозировка пузырька газа или второй жидкости меньшей плотности осуществляется снизу вверх (рис. 11).

Рис. 9. Фото прибора DSA 100 и камеры высокого давления EUROTECHNICA

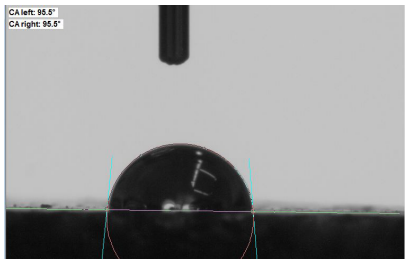

Рис. 10. Пример замера КУС методом лежачей капли

Подготовленный образец породы фиксируется в кернодержателе таким образом, чтобы была видна граница поверхности. Параллельно включается обогрев камеры давления. Камера закрывается, продувается несколько раз инертным газом (азот 99,95%), затем заполняется жидкостью (пластовой водой и в некоторых случаях раствором кремнезема) выше границы смачивания образца породы, причем с применением специального механизма происходит «задавливание» жидкости для достижения требуемого давления. Далее, в течение определенного времени происходит выдержка для достижения установленной температуры всей испытуемой системы. Затем включается запись измерения и происходит дозировка пузырька второй жидкости меньшей плотности (пластовой нефти) в камеру. В режиме онлайн, а также на видеозаписи происходит автоматическое определение КУС с применением готовых методов: метод Юнга – Лапласа, метод касательных, метод эллипса и др.

Описание фильтрационной установки

Исследования по определению коэффициента вытеснения нефти проводили на фильтрационной установке, представленной на рис. 12.

Система подачи агента закачки включает в себя прецизионный плунжерный насос высокого давления марки ЛН-400 (точность поддержания расхода 0,5% от текущего значения), дозирующий воду с постоянной скоростью на вход в поршневые контейнеры, наполненные подготовленными к закачке агентами; систему трубок, соединяющих контейнеры и кернодержателя Хасслера с образцами керна.

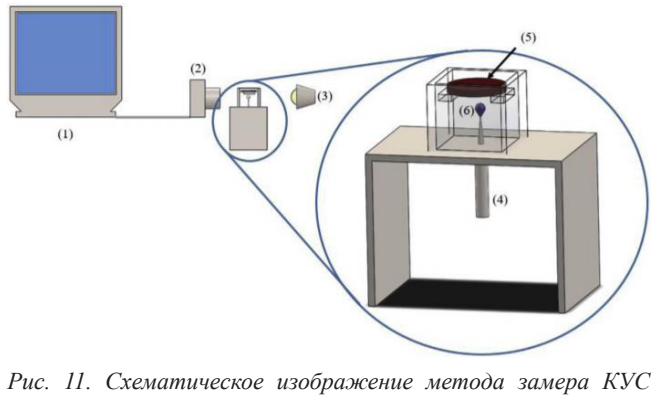

Рис. 11. Схематическое изображение метода замера КУС методом плененного пузырька: (1) компьютер, (2) цифровая камера, (3) источник света, (4) шприц и игла, (5) капля нефти

Рис. 12. Фильтрационная установка для проведения экспериментов по вытеснению нефти

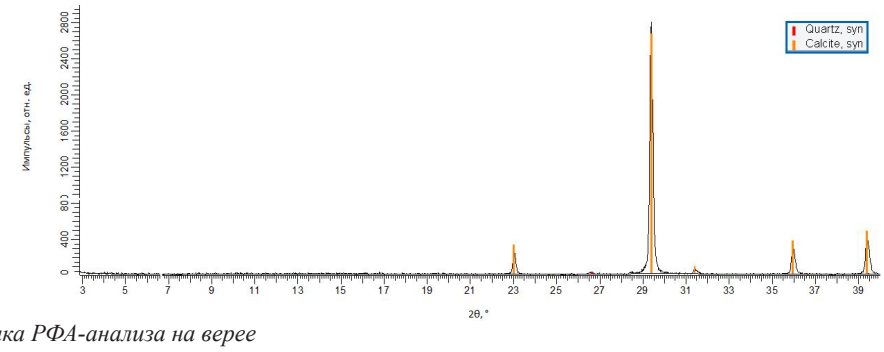

Рис. 13. Пример графика РФА-анализа на верее

Система сбора флюида состоит из регулятора обратного давления (EQUILIBAR Back Pressure Regulator), который обеспечивает поддержание пластового давления в модели и вывод флюида в приемную пробирку. Прецизионные датчики давления (КОРУНД-ДИ-001М-553 ДИ 0…25 МПа, допускаемая приведенная основная погрешность ±0,1%) установлены на входе и выходе из модели пласта и отражают изменение давления в режиме реального времени. Для поддержания пластовой температуры во время эксперимента используется сушильный шкаф ШС-1200.

Информация об объекте исследования

Рентген-фазовый анализ (РФА) состава пород выполнен для 16 образцов, отобранных равномерно по всему имеющемуся керновому материалу (табл. 3, рис. 13).

В результате исследований можно сделать вывод о том, что рассматриваемые образцы представляют собой практически чистый кальцит без признаков присутствия доломита и ангидрита, которые в условиях низкой пластовой температуры могли бы служить дополнительным источником поступления сульфат-ионов как катализаторов изменения смачиваемости поверхности.

SARA-анализ пластовой нефти

Данный метод позволяет определить групповой состав нефти, путем разделения дегазированной нефти на насыщенные углеводороды, ароматические соединения, смолы и асфальтены по их растворимости и полярности.

Рассматриваемая нефть, как видно из табл. 4, содержит значительное количество смол и асфальтенов, содержащих полярные органические компоненты, а также характеризуется повышенным кислотным числом, что указывает на ее повышенную способность изменять смачиваемость поверхности породы с гидрофильной на гидрофобную.

Компонентный анализ пластовой воды

В табл. 5 представлены результаты анализа пластовой воды, согласно которым можно сделать вывод о ее очень высокой минерализации, большом содержании, как двухвалентных, так и моновалентных ионов с преобладанием последних, которое указывает на наличие потенциала к изменению смачиваемости поверхности породы при прокачке Smart water как воды с резко отличающимся от пластовой составом.

Результаты

Результаты замера КУС на исходных образцах

Для определения влияния экстракции и старения на изменение свойств смачиваемости горных пород первым этапом проведены замеры КУС на исходных образцах (шляпках после выпиловки) для определения естественной смачиваемости. Далее полученные значения углов используются в качестве базы для сравнения с замерами после следующих этапов подготовки керна. Результаты представлены на рис. 14, где КУС 1 соответствует замеру при атмосферных условиях (а.у.) на исходных образцах, КУС 2 – повторному замеру после сушки, КУС п.у. – замеру при пластовых условиях.

По результатам измерений установлено, что среднее значение КУС при а.у. на исходных шляпках составляет 94,1° и отклонение от среднего в основном меньше 15°, при п.у. – 126,8° и отклонение от среднего значительнее, достигает порядка 40° для некоторых образцов. Результаты при атмосферных условиях показывают, что, согласно классификации (Treiber, Owens, 1972), порода характеризуется нейтральным типом смачиваемости, а при пластовых – гидрофобным, т.к. КУС составляет более 105°.

Минералогический состав (масс.%)				
Кварц	Кальцит	Доломит	Пирит	Галит
1	99	0-1	0-1	-

Табл. 3. Сводная таблица результатов РФА-анализа

	Ед. измерен.	
Насыщенные УВ	масс. %	27,4
Ароматические соединения		38,3
Смолы		25,8
Асфальтены		8,5
Кислотное число (AN)	мгKOH/г	0,12
Щелочное число (BN)		2,73
Плотность	г/см³	0,926
Кинематическая вязкость	сСт	112,4

Табл. 4. Результаты SARA-анализа проб нефти

	Ед. измерен.	
HCO_3^-	мг/л	146,45
SO_4^{2-}		976,08
Cl^-		154251
Ca^{2+}		14028
Mg^{2+}		3040
$(Na+K)^+$		78751,13
Минерализация	мг/л	251193
Плотность	г/см^3	1,157
pH (при 23°C)		6,94

Табл. 5. Результаты компонентного анализа пластовой воды

Рис. 14. Результаты замеров КУС на исходных образцах

Результаты замера КУС на экстрагированных образцах

Для устранения результатов воздействия на керн бурового раствора в процессе бурения проводили экстрагирование образцов. Чтобы оценить влияние экстракции на смачиваемость, выбраны несколько образцов для определения КУС при атмосферных и пластовых условиях.

Шляпки для измерения КУС при а.у. после экстракции определены таким образом, чтобы равномерно охватить весь отобранный интервал кернового материала (хотя бы одна шляпка с каждого ящика). Кроме того, учитывали наличие измерений КУС при а.у. на исходных образцах для того, чтобы иметь возможность сравнить замеры КУС до и после экстракции.

Экстрагированные образцы перед измерениями КУС при а.у. помещали на 20 ч в сушильный шкаф при температуре 105 °С, затем в эксикатор над силикагелем для охлаждения до комнатной температуры. Далее каждый образец по отдельности доставали из эксикатора и производили замер.

Результаты замеров КУС как при атмосферных, так и при пластовых условиях на образцах показывают, что порода после экстракции стала гидрофильной (угол менее 75°) (табл. 6).

Результаты замера КУС на состаренных образцах

После экстракции отобранные образцы подвергли процедуре восстановления смачиваемости путем выдерживания их в пластовых флюидах. Снова проведены аналогичные замеры КУС при пластовых условиях.

Образцы перед измерениями помещали в емкости с нефтью, поэтому перед тем, как отправить их в камеру, их промокали бумагой. После того как образец установлен, камера заполнялась соответствующей отфильтрованной пластовой водой. Затем около 2 мин. система находилась в покое для установления равновесия. Для проведения замеров методом плененного пузырька на образец добавляли около 3 мл нефти (3 капли).

Сравнение значений КУС до и после процедуры старения образцов показало, что расхождение для 5 образцов из выборки составляет менее 15° (за исключением 16 г), следовательно, их смачиваемость восстановилась (табл. 7).

Номер образца	КУС п.у. исходные	КУС п.у. После старения	Дельта, °
1	123,7	128,0	4,3
8	132,1	146,4	14,3
16	103,7	139,3	35,6
24	152	156,7	4,7
32	148,1	159,4	11,3

Табл. 7. Результаты замера КУС после старения

Результаты замеров КУС до и после выдерживания в Smart water

Замеры КУС проводили методом плененного пузырька до и после выдерживания их в Smart water. Состав ИМВ подбирали совместно с исследовательской группой университета Ставангера (Норвегия) на основе методики с учетом минералогического состава породы, компонентного состава пластовой воды, SARA-анализа и характеристик нефти, а также хроматографического теста на образцах керна (Mjos et al., 2018). Время выдерживания составляет 1 и 4 дня. Подобранный состав воды представляет собой соли $MgCl_2$ и $CaSO_4$ в концентрации по 20 ммоль/л.

Результаты замеров на образцах верейского горизонта представлены в табл. 8.

Отобранные образцы (по 1–2 шляпки) соответствуют 3 группам по проницаемости (табл. 9), часть из которых

Номер образца	КУС 2 а.у. Исходные, °	КУС а.у., °			КУС п.у. Исходные, °	КУС п.у., °
		КУС 1	КУС 2	КУС среднее		
1	87,7	77,8	67,2	72,5		
3					139,2	66,3
8	92,6	61,8	55,6	58,7		
16	96,4	56,3	60,9	58,6		
24	91,9	47,8	39,9	43,9		
27					121,2	61,0
32	105,2	68,3	74	71,2		

Табл. 6. Результаты замера КУС после экстракции на образцах

Номер образца	Кпр, мД	КУС базовый, °	КУС 1 день, °	Дельта 1 день, °	КУС 4 дня, °	Дельта 4 дня, °
5	884,7	148,3	106,2	42,1		
9	824,1	141,0	99,65	41,35		
28	193,1	139,6	110,3	29,3		
6	895,5	138,9			43,9	95
23	791,4	141,8			93,5	48,3
29	185	138,3			47,0	91,3
32	300	120,3			29,4	90,9
Среднее		138,3	105,4	37,6	53,45	81,38

Табл. 8. Результаты замеров КУС на Smart water

Группа по проницаемости	Выдерживание в Smart water Коэффициент проницаемости	
	1 день	4 дня
900-1000 мД	5 884,7	6 895,5
700-900 мД	9 824,1	23 791,4
300-500 мД	32 300	
менее 200 мД	28 193,1	29 185

Табл. 9. Выборка образцов для замера КУС на Smart water

выдерживалась в Smart water в течение суток, а другая часть – 4 дня.

В результате снижение КУС после выдерживания в течение суток в Smart water составляет в среднем 37,6°, что соответствует промежуточному типу смачиваемости. Через 4 дня значение дельты КУС существенно увеличивалось (81,38°), порода становится гидрофильной. Примеры замеров через 1 и 4 дня представлены на рис. 15.

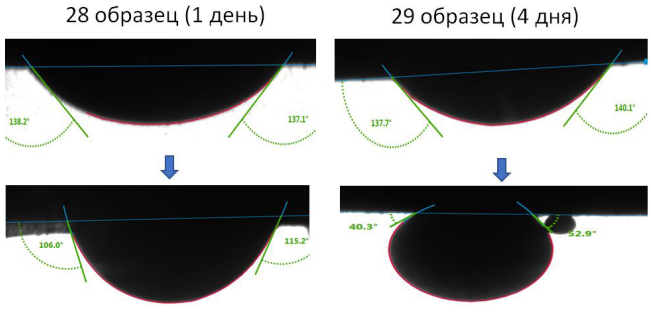

Рис. 15. Пример изменения КУС на образцах, выдержанных в Smart water (1 день, 4 дня)

Основные схемы проведения фильтрационных экспериментов на Smart water

При проведении фильтрационных экспериментов с участием Smart water реализована одна основная схема – закачка Smart water после прокачки пластовой воды (третичный режим) (табл. 10).

Подготовка образцов для проведения фильтрационных исследований

Для определения исследуемых характеристик применяли составную модель, монтируемую из трех отдельных цилиндрических образцов (30×30 мм) с ненарушенной структурой. Длина составной модели составляет 9 см.

Порядок компоновки составного образца определяли так, чтобы по направлению вытеснения нефти водой каждый последующий образец имел меньшую проницаемость (слева направо) согласно ОСТ 39-195-86 п.3.2.2 (табл. 11).

Схема закачки	Описание
3	Вытеснение пластовой водой до выхода на полку по нефти (не менее 3 PV (поровых объемов)) +Довытеснение SW ($MgCl_2$ 20 ммоль/л, $CaSO_4$ 20 ммоль/л) до выхода на полку по нефти (не менее 3 PV)

Табл. 10. Схемы проведения фильтрационных экспериментов при участии Smart water

Результаты фильтрационных экспериментов по закачке Smart water

Динамика изменения коэффициентов вытеснения нефти и депрессии давления во время проведения исследований представлены на рис. 16, 17 и в табл. 12.

В итоге имеем: коэффициент вытеснения составляет 28,9%, коэффициент довытеснения – 9,2%.

Как видно из графика по вытеснению нефти (рис. 16), в процессе фильтрационного эксперимента закачка Smart water сопровождается повышением нефтевытеснения при отсутствии перепада давления после прокачки порядка 3 п.о., и, вероятно, такой отложенный эффект может объясняться взаимодействием ИМВ с породой, а именно изменением ее смачиваемости. Наблюдаемые же пики вытеснения нефти при прокачке пластовой воды, сопровождающиеся скачками на графике перепада давления, по всей видимости, не связаны с изменениями смачиваемости, скорее объясняются перераспределением фильтрационных потоков.

Закачка Smart water как третичный метод увеличения нефтеотдачи показала наличие потенциала к дополнительному вытеснению, даже несмотря на более низкие пластовые температуры, в отличие от многих примеров зарубежных экспериментов (Darvish Sarvestani et al., 2019; Yousef et al., 2010; Austad, 2013). Полученное в ходе эксперимента довольно существенное довытеснение нефти, предположительно, может быть связано с существенным нарушением равновесия среды, инициированным прокачкой воды, отличающейся от пластовой по минерализации в 50 раз (251,2 и 4,6 г/л), а также с отсутствием в составе одновалентных солей, препятствующих реализации указанных ранее механизмов многокомпонентного ионного обмена, растворения минералов и расширения двойного электрического слоя и приводящих к изменению смачиваемости поверхности породы. Нахождение породы продолжительное время в контакте с ИМВ способствует, как показали эксперименты, значительной гидрофилизации ее

Порядок компоновки составной керновой модели	Средние значения параметров		
	Открытая пористость, %	Эффективная пористость, %	Проницаемость по газу, 10^{-3} мкм^2
	13,9-14,8 14,3	10,8-12,6 11,6	884,7-1124,3 987

Табл. 11. Характеристика составных керновых моделей для проведения фильтрационных экспериментов с закачкой Smart water

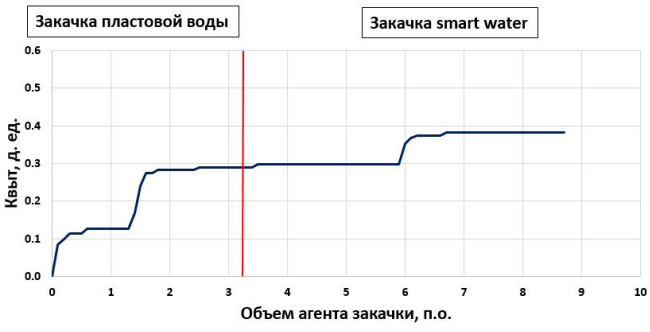

Рис. 16. График $К_{выт}$ при закачке Smart water после пластовой воды

поверхности, что подтверждается замерами краевого угла смачиваемости – при замере на образцах величина угла составляет порядка 138,3°, а после выдерживания его в ИМВ – 53,45°.

Выводы

Таким образом, можно заключить, что основным процессом, лежащим в основе технологии Smart water, является изменение смачиваемости в сторону гидрофилизации, достигаемой, по разным данным, за счет многокомпонентного ионного обмена в среде, растворения минералов, расширения двойного электрического слоя, а также изменения *z*-потенциала среды, действие которых должно усиливаться в условиях более высоких температур и присутствия бóльшего количества сульфатионов в среде.

Рассмотренные в настоящей статье отложения представляют собой не классический пример объекта для закачки Smart water ввиду значительно более низкой температуры пласта (23 °С), однако проведенные исследования по замерам КУС подтвердили факт изменения смачиваемости поверхности в результате переключения с пластовой на ИМВ, отличающуюся в 50 раз по общей минерализации и содержанию одновалентных ионов (в последней они отсутствуют). Гидрофилизация поверхности вызвала дополнительное вытеснение нефти, составившее по результатам фильтрационных экспериментов 9,2%, что показывает наличие потенциала к изменению смачиваемости и в более низкотемпературных условиях, соответствующих карбонатному коллектору верейского возраста восточного борта Мелекесской впадины Республики Татарстан. Однако требуются дальнейшие исследования для подтверждения механизма воздействия, в т.ч. и основанные на различных подходах к состариванию керна.

Финансирование/Благодарности

Работа выполнена за счет средств Программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета (ПРИОРИТЕТ-2030).

Авторы выражают благодарность рецензенту за тщательную оценку и ценные предложения, которые способствовали повышению качества и ясности статьи.

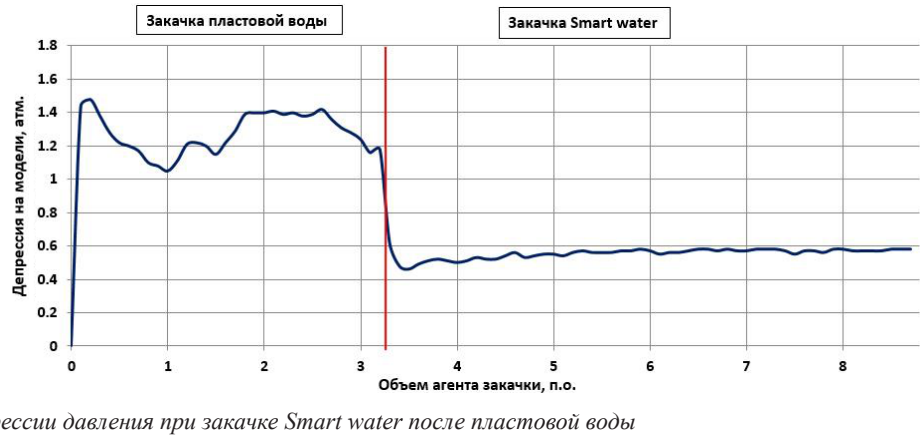

Рис. 17. График депрессии давления при закачке Smart water после пластовой воды

Параметры составного образца		Объем, см^3			Коэффициент вытеснения нефти, %	Коэффициент довытеснения нефти, %
Пористость средняя, %	Проницаемость средняя, 10^{-3} мкм^2	Пор (пустот) $V_п$	Извлеченной из образца нефти	Доизвлеченной из образца нефти		
14,3	987	8,98	2,05	0,65	28,9	9,2

Табл. 12. Результаты фильтрационных экспериментов при закачке Smart water

Литература

Гришин П.А., Ковалев К.М., Фомкин А.В. (2015). Перспективы применения ионно-модифицированной воды для заводнения карбонатных коллекторов. *Нефтяное хозяйство*, (10), с. 98–101.

Иванова А.А., Митюрев Н.А., Шилобреева С.Н., Черемисин А.Н. (2019). Обзор экспериментальных методов исследования смачивающих свойств пород нефтяных коллекторов. *Физика Земли*, (3), с. 135–149. https://doi.org/10.31857/S0002-333720193135-149

Кузнецов А.М., Кузнецов В.В., Богданович Н.Н. (2011). О сохранении естественной смачиваемости отбираемого из скважин керна. *Нефтяное хозяйство*, (1), с. 21–23.

Михайлов Н.Н., Моторова К.А., Сечина Л.С. (2016). Геологические факторы смачиваемости пород-коллекторов нефти и газа. *Neftegaz.ru*, (3). https://magazine.neftegaz.ru/articles/prikladnaya-nauka/626760-geologicheskie-faktory-smachivaemosti-porod-kollektorov-nefti-i-gaza/

Моторова К.А. (2017). Микроструктурная смачиваемость коллекторов нефти и газа. Дис. канд. геол.-минерал. н. М.: РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, 167 с.

Резаи Кучи М., Губайдуллин Ф.А. (2018). Применение ионно-модифицированной воды для увеличения нефтеотдачи из низкопроницаемых карбонатных коллекторов. *Нефтяная провинция,* (2), с. 100–109. https://doi.org/10.25689/NP.2018.2.100-109

Abbasi S., Khamehchi E. (2021). Investigation of permeability decline due to coupled precipitation/dissolution mechanism in carbonate rocks during low salinity co-water injection. *Energy Reports*, 7(2021), pp. 125–135. https://doi.org/10.1016/j.egyr.2020.11.169

Abdallah W., Buckley J.S., Carnegie A., Edwards J., Herold B., Fordham E. (2007). Fundamentals of wettability. *Oilfield Review*, 19(2), pp. 44–61.

Afekare D., Radonjic M. (2017). From Mineral Surfaces and Coreflood Experiments to Reservoir Implementations: Comprehensive Review of Low Salinity Water Flooding (LSWF). *Energy Fuels*, 31(12), pp. 13043–13062. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b02730

Aghajanzade M.R., Ahmadi P., Sharifi M., Riazi M. (2019). Wettability Alteration of Oil-Wet Carbonate Reservoir using Silica-Based Nanofluid: An Experimental Approach. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, (178), pp. 700–710. https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.03.059

Al-Attar H.H., Mahmoud M.Y., Zekri A.Y., Almehaideb R., Ghannam M. (2013). Low-salinity flooding in a selected carbonate reservoir: experimental approach. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 3, pp. 139–149. https://doi.org/10.1007/s13202-013-0052-3

Austad T. (2013). Chapter 13 – Water-Based EOR in Carbonates and Sandstones: New Chemical Understanding of the EOR Potential Using "Smart water". Sheng J.J. (Ed.). *Enhanced Oil Recovery Field Case Studies*, Gulf Prof. Publ., pp. 301–335. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-386545-8.00013-0

Darvish Sarvestani A., Ayatollahi S., Bahari Moghaddam M. (2019). Smart water flooding performance in carbonate reservoirs: an experimental approach for tertiary oil recovery. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology,* 9, pp. 2643–2657. https://doi.org/10.1007/s13202-019-0650-9

Piñerez Torrijos I.D., Mamonov A., Strand S., Puntervold T. (2020). The role of polar organic components in dynamic crude oil adsorption on sandstones and carbonates. *CT&F – Ciencia, Tecnología & Futuro*, 10(2), pp. 5–16. https://doi.org/10.29047/01225383.251

Jackson M., Al-Mahrouqi D., Vinogradov J. (2016). Zeta potential in oil-water-carbonate systems and its impact on oil recovery during controlled salinity water-flooding. *Scientific Reports*, (6), 37363. https://doi.org/10.1038/srep37363

Katende A., Sagala F. (2019). A Critical review of Low Salinity Water Flooding: Mechanism, Laboratory and Field Application. *Journal of Molecular Liquids*, 278, pp. 627–649. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.01.037

Koochi M., Varfolomeev M., Shakirov A. (2020). Ion Modified Water Flooding in Low-Permeable Carbonates of Bashkirsky Formation in Russia-Tatarstan. E*uropean Association of Geoscientists & Engineers*, Saint Petersburg, 2020, pp. 1–5. https://doi.org/10.3997/2214-4609.202053185

Mjos J.E., Strand S., Puntervold T., Gaybaliyev H. (2018). Effect of Initial Wetting on Smart water Potential in Carbonates. *SPE EOR Conference at Oil and Gas West Asia*, Muscat, Oman, March 2018. SPE-190414-MS. https://doi.org/10.2118/190414-MS

Rezaeidoust A., Puntervold T., Strand S., Austad T. (2009). Smart water as Wettability Modifier in Carbonate and Sandstone: A Discussion of Similarities/Differences in the Chemical Mechanisms. *Energy & Fuels*, 23(9), pp. 4479–4485. https://doi.org/10.1021/ef900185q

Sagbana P.L., Sarkodie K., Nkrumah W.A. (2022). A critical review of Carbonate reservoir wettability modification during low salinity waterflooding. *Petroleum,* 9(3), pp. 317–330. https://doi.org/10.1016/j.petlm.2022.01.006

Strand S., Puntervold T., Austad T. (2016). Water based EOR from Clastic Oil Reservoirs by Wettability Alteration: A Review of Chemical Aspects. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 146, pp. 1079–1091. https://doi.org/10.1016/j.petrol.2016.08.012

Tafur N., Mamonov A., Khan M.A.I., Soto A., Puntervold T., Strand S. (2023). Evaluation of Surface-Active Ionic Liquids in Smart water for Enhanced Oil Recovery in Carbonate Rocks. *Energy & Fuels*, 37(16), pp. 11730–11742. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.3c01488

Treiber L.E., Owens W.W. (1972). A Laboratory Evaluation of the Wettability of Fifty Oil-Producing Reservoirs. *SPE Journal,* 12(6), pp. 531–540. https://doi.org/10.2118/3526-PA

Varfolomeev M., Rezaei Koochi M., Yuan Ch., Khayrtdinov R., Mustafin A., Glukhov M., Kadyrov R., Sudakov V., Usmanov S. (2022). Feasibility of Ion-Modified Water for Low Salinity Water Flooding: A Case Study for Ultra-High-Salinity Carbonate Reservoir in Akanskoe Oilfield Tatarstan, Russia. *SPE Conference at Oman Petroleum & Energy Show*, Muscat, Oman, March 2022. https://doi.org/10.2118/200046-MS

Yousef A.A., Al-Saleh, S., Al-Kaabi A., Al-Jawfi M. (2010). Laboratory Investigation of Novel Oil Recovery Method for Carbonate Reservoirs. *Canadian Unconventional Resources and International Petroleum Conference,* Calgary, Alberta, Canada, October 2010. https://doi.org/10.2118/137634-MS

Yousef A.A., Liu J., Blanchard G., Al-Saleh S., Al-Zahrani T., Al-Zahrani R., Al-Tammar H., Al-Mulhim N.(2012). SmartWater Flooding: Industry's First Field Test in Carbonate Reservoirs. *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, San Antonio, Texas, USA, October 2012. https://doi.org/10.2118/159526-MS

Yu L., Standnes D., Skjæveland S. (2007). Wettability Alteration of Chalk by Sulphate Containing Water, Monitored by Contact Angle Measurement. *International Symposium of the Society of Core Analysts*, Calgary, Canada, September 2007. https://jgmaas.com/SCA/2007/SCA2007_01.pdf

Сведения об авторах

Залина Ринатовна Саптарова – инженер, НОЦ «Моделирование ТРИЗ», Казанский (Приволжский) федеральный университет

Россия, 420008, Казань, ул. Большая Красная, д. 4

e-mail: saptarovazalina@yandex.ru

Александр Артурович Мамонов – научный сотрудник, Университет Ставангера

Норвегия, Ставангер, 4033

Сергей Анатольевич Усманов – старший преподаватель, Институт геологии и нефтегазовых технологий, Казанский (Приволжский) федеральный университет

Россия, 420008, Казань, ул. Большая Красная, д. 4

Азат Абузарович Лутфуллин – кандидат техн. наук, заместитель начальника департамента разработки месторождений, ПАО «Татнефть»

Россия, 423450, Альметьевск, ул. Ленина, д. 75

Владислав Анатольевич Судаков – директор, НОЦ «Моделирование ТРИЗ», заместитель директора по инновационной деятельности, Институт геологии и нефтегазовых технологий, Казанский (Приволжский) федеральный университет

Россия, 420008, Казань, ул. Кремлевская, д. 18

Мария Сергеевна Шипаева – технический директор, ООО «Геоиндикатор»; инженер, НОЦ «Моделирование ТРИЗ», Казанский (Приволжский) федеральный университет

Россия, 420008, Казань, ул. Большая Красная, д. 4

Артур Альбертович Шакиров – генеральный директор, ООО «Геоиндикатор»; заместитель директора, НОЦ «Моделирование ТРИЗ», Казанский (Приволжский) федеральный университет

Россия, 420008, Казань, ул. Большая Красная, д. 4

Сергей Андреевич Ситнов – кандидат хим. наук, старший научный сотрудник, Институт геологии и нефтегазовых технологий, Казанский (Приволжский) федеральный университет

Россия, 420008, Казань, ул. Большая Красная, д. 4

Вадим Константинович Деревянко – инженер, Институт геологии и нефтегазовых технологий, Казанский (Приволжский) федеральный университет

Россия, 420008, Казань, ул. Большая Красная, д. 4

Статья поступила в редакцию 10.08.2023;
Принята к публикации 02.11.2023;
Опубликована 30.12.2023

IN ENGLISH

REVIEW ARTICLE

Potential for improving the efficiency of carbonate oil deposits waterflooding with the use of controlled salinity technology (Smart water) at fields of Tatarstan Republic

Z.R. Saptarova[1], A.A. Mamonov[2], S.A. Usmanov[1], A.A. Lutfullin[3], V.A. Sudakov[1], M.S. Shipaeva[1,4], A.A. Shakirov[1,4], S.A. Sitnov[1], V.A. Derevyanko[1]*

[1]*Kazan Federal University, Kazan, Russian Federation*
[2]*University of Stavanger, Stavanger, Norway*
[3]*Tatneft PJSC, Almetyevsk, Russian Federation*
[4]*Geoindicator LLC, Kazan, Russian Federation*
[*]*Corresponding author: Zalina R. Saptarova, e-mail: saptarovazalina@yandex.ru*

Abstract. The article provides an overview of ion-modified waterflooding technology, also known as low salinity, controlled salinity, or Smart water. This technology is currently considered one of the most promising approaches in the development of oil deposits in carbonate reservoirs due to its economic efficiency and environmental safety.

The article discusses the main mechanisms and processes underlying ion-modified waterflooding and presents the results of laboratory studies conducted on core samples from foreign oil deposits. It includes an analysis of several studies, including contact angle measurements and core flooding experiments on core samples from oil deposits in carbonate reservoirs on the eastern side of the Melekess depression in the Republic of Tatarstan.

It is important to note that the Vereyian deposits explored in this article are not a typical example of test objects for ion-modified water injection. This is because they are characterized by a low reservoir temperature of 23 °C, which suggests that the efficiency of the technology would likely be lower compared to studies conducted abroad, where reservoir temperatures were significantly higher. For example, Darvish Sarvestani et al. studied reservoir conditions at 90 °C, Yousef et al. – reservoir temperature of 100 °C, and Austad et al. examined the Ekofisk field at 130 °C and the Volhall field at 90 °C in Norway.

However, as several studies have indicated, prolonged contact between rock samples and ion-modified water contributes to significant hydrophilization of the rock surface, as confirmed by contact angle measurements. The contact angle decreases from approximately 138.3° to 53.45° after exposure to ion-modified water.

Additionally, the core flooding experiment demonstrated a slight increase in the oil displacement coefficient, reaching 9.2%.

These findings suggest the potential for enhanced oil recovery by injecting Smart water into the Vereyian sediments, although further research is required to confirm the underlying mechanism.

Keywords: Smart water, carbonate rock, wettability, Vereyian horizon

Acknowledgements

This paper has been supported by the Kazan Federal University Strategic Academic Leadership Program (PRIORITY-2030).

Recommended citation: Saptarova Z.R., Mamonov A.A., Usmanov S.A., Lutfullin A.A., Sudakov V.A., Shipaeva M.S., Shakirov A.A., Sitnov S.A., Derevyanko V.K. (2023). Potential for improving the efficiency of carbonate oil deposits waterflooding with the use of controlled salinity technology (Smart water) at fields of Tatarstan Republic. *Georesursy = Georesources*, 25(4), pp. 92–105. https://doi.org/10.18599/grs.2023.4.6

References

Abbasi S., Khamehchi E. (2021). Investigation of permeability decline due to coupled precipitation/dissolution mechanism in carbonate rocks during low salinity co-water injection. *Energy Reports*, 7(2021), pp. 125–135. https://doi.org/10.1016/j.egyr.2020.11.169

Abdallah W., Buckley J.S., Carnegie A., Edwards J., Herold B., Fordham E. (2007). Fundamentals of wettability. *Oilfield Review*, 19(2), pp. 44–61.

Afekare D., Radonjic M. (2017). From Mineral Surfaces and Coreflood Experiments to Reservoir Implementations: Comprehensive Review of Low Salinity Water Flooding (LSWF). *Energy Fuels*, 31(12), pp. 13043–13062. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b02730

Aghajanzade M.R., Ahmadi P., Sharifi M., Riazi M. (2019). Wettability Alteration of Oil-Wet Carbonate Reservoir using Silica-Based Nanofluid: An Experimental Approach. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, (178), pp. 700–710. https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.03.059

Al-Attar H.H., Mahmoud M.Y., Zekri A.Y., Almehaideb R., Ghannam M. (2013). Low-salinity flooding in a selected carbonate reservoir: experimental approach. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 3, pp. 139–149. https://doi.org/10.1007/s13202-013-0052-3

Austad T. (2013). Chapter 13 – Water-Based EOR in Carbonates and Sandstones: New Chemical Understanding of the EOR Potential Using "Smart water". Sheng J.J. (Ed.). *Enhanced Oil Recovery Field Case Studies*, Gulf Prof. Publ., pp. 301–335. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-386545-8.00013-0

Darvish Sarvestani A., Ayatollahi S., Bahari Moghaddam M. (2019). Smart water flooding performance in carbonate reservoirs: an experimental approach for tertiary oil recovery. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology,* 9, pp. 2643–2657. https://doi.org/10.1007/s13202-019-0650-9

Grishin P.A., Kovalev K.M., Fomkin A.V. (2015). Prospects of the ion modified water application for the carbonate reservoirs flooding. *Neftyanoe khozyaistvo = Oil industry,* (10), pp. 98–101. (In Russ.)

Ivanova A.A., Mitiurev N.A., Shilobreeva S.N., Cheremisin A.N. (2019). Experimental Methods for Studying the Wetting Propertiesof Oil Reservoirs: A Review. *Fizika Zemli = Physics of the Earth*, (3), pp. 135–149. (In Russ.) https://doi.org/10.31857/S0002-333720193135-149

Jackson M., Al-Mahrouqi D., Vinogradov J. (2016). Zeta potential in oil-water-carbonate systems and its impact on oil recovery during controlled salinity water-flooding. *Scientific Reports*, (6), 37363. https://doi.org/10.1038/srep37363

Katende A., Sagala F. (2019). A Critical review of Low Salinity Water Flooding: Mechanism, Laboratory and Field Application. *Journal of Molecular Liquids*, 278, pp. 627–649. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.01.037

Koochi M., Varfolomeev M., Shakirov A. (2020). Ion Modified Water Flooding in Low-Permeable Carbonates of Bashkirsky Formation in Russia-Tatarstan. E*uropean Association of Geoscientists & Engineers*, Saint Petersburg, 2020, pp. 1–5. https://doi.org/10.3997/2214-4609.202053185

Kuznetsov A.M., Kuznetsov V.V., Bogdanovich N.N. (2011). On the question of preserving natural wettability of a well core. *Neftyanoe khozyaistvo = Oil industry*, (1), pp. 21–23. (In Russ.)

Mikhailov N.N., Motorova K.A., Sechina L.S. (2016). Geological factors of wettability of oil and gas reservoir rocks. *Neftegaz. ru*, (3). https://magazine.neftegaz.ru/articles/prikladnaya-nauka/626760-geologicheskie-faktory-smachivaemosti-porod-kollektorov-nefti-i-gaza/ (In Russ.)

Mjos J.E., Strand S., Puntervold T., Gaybaliyev H. (2018). Effect of Initial Wetting on Smart water Potential in Carbonates. *SPE EOR Conference at Oil and Gas West Asia*, Muscat, Oman, March 2018. SPE-190414-MS. https://doi.org/10.2118/190414-MS

Motorova K.A. (2017). Microstructural wettability of oil and gas reservoirs. Cand. geol. and min. sci. diss. Moscow: Gubkin Russian State University of Oil and Gas, 167 p. (In Russ.)

Piñerez Torrijos I.D., Mamonov A., Strand S., Puntervold T. (2020). The role of polar organic components in dynamic crude oil adsorption on sandstones and carbonates. *CT&F – Ciencia, Tecnología & Futuro*, 10(2), pp. 5–16. https://doi.org/10.29047/01225383.251

Rezaei Koochi M., Gubaydullin F.A (2018). Application of ion-modified water to enhance oil recovery from low-permeability carbonate reservoirs. *Neftyanaya provintsiya*, (2), pp. 100–109. (In Russ.) https://doi.org/10.25689/NP.2018.2.100-109

Rezaeidoust A., Puntervold T., Strand S., Austad T. (2009). Smart water as Wettability Modifier in Carbonate and Sandstone: A Discussion of Similarities/Differences in the Chemical Mechanisms. *Energy & Fuels*, 23(9), pp. 4479–4485. https://doi.org/10.1021/ef900185q

Sagbana P.L., Sarkodie K., Nkrumah W.A. (2022). A critical review of Carbonate reservoir wettability modification during low salinity waterflooding. *Petroleum,* 9(3), pp. 317–330. https://doi.org/10.1016/j.petlm.2022.01.006

Strand S., Puntervold T., Austad T. (2016). Water based EOR from Clastic Oil Reservoirs by Wettability Alteration: A Review of Chemical Aspects. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 146, pp. 1079–1091. https://doi.org/10.1016/j.petrol.2016.08.012

Tafur N., Mamonov A., Khan M.A.I., Soto A., Puntervold T., Strand S. (2023). Evaluation of Surface-Active Ionic Liquids in Smart water for Enhanced Oil Recovery in Carbonate Rocks. *Energy & Fuels*, 37(16), pp. 11730–11742. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.3c01488

Treiber L.E., Owens W.W. (1972). A Laboratory Evaluation of the Wettability of Fifty Oil-Producing Reservoirs. *SPE Journal,* 12(6), pp. 531–540. https://doi.org/10.2118/3526-PA

Varfolomeev M., Rezaei Koochi M., Yuan Ch., Khayrtdinov R., Mustafin A., Glukhov M., Kadyrov R., Sudakov V., Usmanov S. (2022). Feasibility of Ion-Modified Water for Low Salinity Water Flooding: A Case Study for Ultra-High-Salinity Carbonate Reservoir in Akanskoe Oilfield Tatarstan, Russia. *SPE Conference at Oman Petroleum & Energy Show*, Muscat, Oman, March 2022. https://doi.org/10.2118/200046-MS

Yousef A.A., Al-Saleh, S., Al-Kaabi A., Al-Jawfi M. (2010). Laboratory Investigation of Novel Oil Recovery Method for Carbonate Reservoirs. *Canadian Unconventional Resources and International Petroleum Conference,* Calgary, Alberta, Canada, October 2010. https://doi.org/10.2118/137634-MS

Yousef A.A., Liu J., Blanchard G., Al-Saleh S., Al-Zahrani T., Al-Zahrani R., Al-Tammar H., Al-Mulhim N.(2012). SmartWater Flooding: Industry's First Field Test in Carbonate Reservoirs. *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, San Antonio, Texas, USA, October 2012. https://doi.org/10.2118/159526-MS

Yu L., Standnes D., Skjæveland S. (2007). Wettability Alteration of Chalk by Sulphate Containing Water, Monitored by Contact Angle Measurement. *International Symposium of the Society of Core Analysts*, Calgary, Canada, September 2007. https://jgmaas.com/SCA/2007/SCA2007_01.pdf

About the Authors

Zalina R. Saptarova – Engineer, Hard-to-Recover Reserves Simulation Research and Educational Center, Institute of Geology and Petroleum Technology, Kazan Federal University

4 Bolshaya Krasnaya str., Kazan, 420111, Russian Federation

Alexander A. Mamonov – Researcher, University of Stavanger, Stavanger, Norway

Norway, Stavanger, 4033

Sergey A. Usmanov – Deputy Director, Hard-to-Recover Reserves Simulation Research and Educational Center, Institute of Geology and Petroleum Technology, Kazan Federal University

4 Bolshaya Krasnaya str., Kazan, 420111, Russian Federation

Azat A. Lutfullin – Cand. Sci. (Engineering), Deputy Head of the Department of Field Development, Tatneft PJSC

75 Lenin st., Almetyevsk, 423450, Russian Federation

Vladislav A. Sudakov – Deputy Director of the Institute for Innovations, Director of Hard-to-Recover Reserves Simulation Research and Educational Center, Institute of Geology and Petroleum Technology, Kazan Federal University

4 Bolshaya Krasnaya str., Kazan, 420111, Russian Federation

Maria S. Shipaeva – Technical Director, Geoindikator LLC; Engineer, Hard-to-Recover Reserves Simulation Research and Educational Center, Institute of Geology and Petroleum Technology, Kazan Federal University

4 Bolshaya Krasnaya str., Kazan, 420111, Russian Federation

Artur A. Shakirov – General Director, Geoindikator JSC; Deputy Director, Hard-to-Recover Reserves Simulation Research and Educational Center, Institute of Geology and Petroleum Technology, Kazan Federal University

4 Bolshaya Krasnaya str., Kazan, 420111, Russian Federation

Sergey A. Sitnov – Cand. Sci. (Chemistry), Senior Research Assistant, Institute of Geology and Petroleum Technology, Kazan Federal University

29, build. 1, Kremlevskaya st., Kazan, 420008, Russian Federation

Vadim K. Derevyanko – Engineer, Institute of Geology and Petroleum Technology, Kazan Federal University

4 Bolshaya Krasnaya str., Kazan, 420111, Russian Federation

Manuscript received 10 August 2023;
Accepted 2 November 2023; Published 30 December 2023