

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **044309**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2023.08.15

(21) Номер заявки
201792645

(22) Дата подачи заявки
2016.06.27

(51) Int. Cl. **C09K 8/42** (2006.01)
C09K 8/516 (2006.01)
C09K 8/582 (2006.01)
E21B 33/138 (2006.01)

(54) **СПОСОБЫ ОБРАБОТКИ ПЛАСТА ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ НЕФТЕОТДАЧИ**

(31) **1511218.8**

(32) **2015.06.25**

(33) **GB**

(43) **2018.06.29**

(86) **PCT/EP2016/064895**

(87) **WO 2016/207446 2016.12.29**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ГОЕ-АйПи АС (NO)

(72) Изобретатель:
Равнос Асле (NO)

(74) Представитель:
**Осипов К.В., Хмара М.В., Липатова
И.И., Новоселова С.В., Дощечкина
В.В., Ильмер Е.Г., Пантелеев А.С.
(RU)**

(56) **US-A-3766984**
US-A1-2012073809
WO-A1-2012164285
US-A1-2012285692

(57) Изобретение относится к области повышения нефтеотдачи пласта и предлагает способ образования пробки в углеводородном пласте, включающий введение в пласт состава, содержащего твердые частицы и загуститель, и затем снижение вязкости указанного загустителя, побуждая таким образом указанные твердые частицы образовывать пробку внутри указанного углеводородного пласта. Кроме того, предлагается способ образования пробки в углеводородном пласте, включающий введение в пласт состава, содержащего: (a) микроорганизмы или бесклеточные ферменты; (b) твердые частицы и (c) загуститель, являющийся субстратом для микроорганизмов или бесклеточных ферментов, указанных в п.(a). К тому же, предлагается состав, содержащий: (a) микроорганизмы или бесклеточные ферменты; (b) твердые частицы, полученные из древесины или продукта переработки древесины; и (c) загуститель, являющийся субстратом для микроорганизмов или бесклеточных ферментов, указанных в п.(a).

044309
B1

044309
B1

Изобретение относится к способу обработки углеводородного пласта с целью его подготовки для добычи из него углеводородов, а также к химическим составам, используемым в таких способах. В частности, способы относятся к закупориванию углеводородного пласта для изменения потока закачиваемой жидкости через пласт.

Многие углеводородные пласты проходят этап первичной добычи, на котором бурение добывающей скважины в формации приводит к миграции нефти на поверхность; режимы истечения нефти из пласта обусловлены природными механизмами, действие которых при необходимости усилено насосами. На более позднем этапе срока эксплуатации продуктивного пласта давление падает, и в формацию через нагнетательную скважину может быть закачана жидкость, часто вода, для вытеснения углеводородов, обычно нефти, через формацию в добывающую скважину. Это этап вторичного извлечения нефти. Со временем в некоторых продуктивных пластах, в частности, карбонатных продуктивных пластах, происходит резкое снижение добычи, так как нефть, находящаяся в материнской породе формации, вымывается с трудом. Закачиваемая жидкость проходит по пути наименьшего сопротивления потоку, по каналу потока, также называемому системой связанных трещин или зоной водопоглощения. В случае карбонатного продуктивного пласта речь, как правило, идет о трещине в материнской породе, образованной в результате эрозии мела. Эрозия может быть химической или физической. Эрозия увеличивается за счет давления от закачивания жидкости и повышения скорости ее потока через материнскую породу. Как следствие, водопроницаемость материнской породы ограничена.

Карбонатные породы (мел и известняк) составляют более половины всех углеводородных пластов в мире. Карбонатные продуктивные пласты, как правило, содержат материнскую породу, образующую основное хранилище нефти, и трещины внутри материнской породы. Существует потребность в усовершенствовании способов добычи нефти из карбонатных продуктивных пластов.

Можно рассчитать или смоделировать прохождение закачиваемой жидкости в пласте. Например, известно, что в закачиваемую воду в качестве маркеров добавляют низкорadioактивные изотопы с относительно малым периодом полураспада. Радиация от этих изотопов может быть выявлена в добывающей скважине. Таким образом, можно рассчитать время, которое требуется для прохождения закачиваемой жидкости от нагнетательной скважины до добывающей скважины. В альтернативном варианте в качестве маркерных элементов могут быть использованы специальные химические реагенты, например, нитрат.

Способность закачиваемой жидкости вытеснять нефть называется в условиях эксплуатации эффективностью вытеснения нефти закачиваемой жидкостью. Зоны водопоглощения, образованные доминирующими трещинами между нагнетательной и добывающей скважинами, выступающие в качестве каналов потоков, снижают эффективность вытеснения (фиг. 1). Известно, что эффективность вытеснения нефти закачиваемой жидкостью может быть повышена в случае образования пробки в системе трещин. Пробка может быть частично проницаемой, однако сопротивление потоку увеличивается таким образом, что закачиваемая жидкость вынуждена обтекать пробку и, соответственно, попадать в те части пласта, которые теперь имеют наименьшее сопротивление потоку. Таким образом, эффективность вытеснения нефти закачиваемой жидкостью повышается. В идеале, эффективность вытеснения по сравнению с изначальной эффективностью вытеснения будет повышена, однако, возврат к изначальной эффективности вытеснения всё равно приводит к повышению нефтеотдачи пласта. Образование пробок в средней трети (фиг. 1) расстояния между нагнетательной и добывающей скважинами может повысить эффективность вытеснения по сравнению с изначальной эффективностью вытеснения.

Пробки могут быть выполнены посредством добавления в закачиваемую воду гелеобразующих водорастворимых полимеров. Полимеры могут быть синтетическими, например, полиакриламид, или биологическими. В качестве биополимера используют, например, ксантан, описанный, помимо прочего, в патентных документах США US 4716966, US 4485020, US 4947932 и Великобритании GB 2246586. Патентный документ США US 5028344 описывает использование целлюлозы и модифицированной целлюлозы, а патентный документ США US 5010954 описывает использование гуаровой смолы и карбоксиметилцеллюлозы.

В патентном документе WO 2012/164285 описан способ создания пробки на основе микробной биомассы и преимущества, которые предлагает такая "живая пробка" в отношении управления пробкой. Однако это требует непрерывной подачи биогенных веществ, что может быть дорогостоящей процедурой; при некоторых обстоятельствах целесообразно использовать статическую пробку, не требующую непрерывной подачи биогенных веществ.

При попытке закупоривания продуктивного пласта особенно трудно обеспечить закупорку необходимой зоны; в частности, существует потребность в создании пробки, которая может перемещаться через продуктивный слой к заданному положению. Зачастую нежелательно, чтобы пробка, введенная в продуктивный пласт, имела такую высокую склонность к закупориванию, что блокировала бы трещины, расположенные вблизи точки закачивания. С другой стороны, пробка должна быть выполнена с возможностью выдерживания значительного давления, если предполагается, что она должна стоять прочно и направлять воду в окружающую материнскую породу. В известном уровне техники отсутствуют системы закупоривания, выполненные с возможностью осуществления закупоривания на удалении от нагнетательной скважины, т.е. глубоко в продуктивном пласте.

В настоящей заявке предлагается система закупоривания, удовлетворяющая эти потребности, и в

соответствии с одним аспектом настоящего изобретения предлагается химический состав, содержащий:

(a) микроорганизмы (включая те, которые являются мезофилами, термофилами, экстремальными термофилами или гипертермофилами);

(b) твердые частицы, предпочтительно полученные из древесины или другого целлюлозного материала;

(c) загуститель, являющийся субстратом для микроорганизмов, указанных в п.(a); и при необходимости

(d) питательную среду.

В предпочтительных вариантах осуществления изобретения предлагается химический состав, содержащий:

(a) микроорганизмы, которые:

(i) являются мезофилами, термофилами, экстремальными термофилами или гипертермофилами,

(ii) не могут использовать углеводороды в качестве источника углерода,

(iii) являются автохтонными для углеводородного пласта, и при необходимости

(iv) являются целлюлолитическими или гемицеллюлолитическими;

(b) твердые частицы, предпочтительно полученные из древесины или другого целлюлозного материала;

(c) загуститель, являющийся субстратом для микроорганизмов, указанных в п.(a); и при необходимости

(d) питательную среду.

Обычно предпочтительными являются термофилы, экстремальные термофилы или гипертермофилы.

Химический состав вводят в пласт в виде жидкой суспензии, которая перемещается по каналам потока пласта. В результате взаимодействия компонентов химического состава суспензия преобразуется в массу, которая может эффективно закупоривать одну или большее количество трещин или каналов внутри пласта. Этот переход из подвижной жидкости в закупоривающую массу осуществляется за счет того, что микроорганизмы разлагают загуститель, который служил для снижения общего трения химического состава, позволяя ему проходить в качестве связующего агента и подвижной сжиженной пробки через пласт. Загуститель обеспечивал прохождение потока суспензии через пласт, после его удаления частицы могут быть уплотнены обратным давлением и прижаты к стенкам канала потока, вытесняя жидкость из химического состава и образуя закупоривающую пробку. Полное трение частиц друг о друга и о стенки выдерживает обратное давление; чем длиннее пробка, тем больше сила трения и тем больше усилия, которые может выдерживать пробка.

Предложенный химический состав предназначен для введения в углеводородный пласт и представлен в соответствующих контейнерах, например, контейнерах емкостью по меньшей мере 25 л, предпочтительно по меньшей мере 100 л, более предпочтительно по меньшей мере 500 или 1000 л. Таким образом, химический состав обычно представлен в этих объемах или готов к производству в этих объемах при добавлении воды с образованием требуемой вязкости.

Объем каждого закачивания предложенного химического состава в продуктивный пласт составляет примерно 10-100 м³, предпочтительно 30-70 м³.

Микроорганизмы могут обладать способностью к спорообразованию, и может быть предпочтительно включать их в химический состав, закачиваемый в продуктивный пласт, в виде спор.

В предпочтительном варианте осуществления изобретения микроорганизмы не могут использовать углеводороды (т.е. подземные запасы нефти и газа) в качестве источника углерода, т.е. предпочтительно не могут поддерживать свой собственный рост исключительно в углеводородах как в источнике углерода. Однако, как показано в примерах, хотя микроорганизмы, как правило, не растут в нефти, ее присутствие может и не быть токсичным для них. В целом, микроорганизмы не разрастаются за пределами среды сжиженной пробки.

Для осуществления изобретения существенное значение имеет взаимодействие между микроорганизмами и загустителем, а именно, тот факт, что микроорганизмы могут разлагать загуститель и, предпочтительно, загуститель может выступать как единственный или основной источник углерода для микроорганизмов. Как описано более подробно ниже, загуститель также служит для снижения трения и действует в качестве носителя, обеспечивая возможность перемещения всего химического состава по каналам потока в пласте.

Микроорганизмы могут разлагать загуститель и предпочтительно являются сахаролитическими (например, полисахаролитическими) или лигноцеллюлолитическими, более предпочтительно целлюлолитическими или гемицеллюлолитическими.

Таким образом, загуститель предпочтительно является полисахаридом или его производным или производным лигнина. Загуститель обычно является полимером для того, чтобы иметь физические свойства, позволяющие ему выполнять функцию носителя. Низкомолекулярный загуститель, такой как глицерол, может быть использован вместе с высокомолекулярным разлагаемым полимером. Основные полимерные загустители, как правило, имеют средневесовой молекулярный вес в диапазоне 50000-500000.

Загуститель обычно имеет высокий молекулярный вес с тем, чтобы обеспечивать высокую вязкость и ма-

лое трение (действуя в качестве смазки) до тех пор, пока он не будет разложен. Помимо высокомолекулярного компонента может быть использован обеспечивающий дополнительную вязкость субстрат, например, глицерол.

Целлюлолитические и гемицеллюлолитические микроорганизмы могут расти на целлюлозе и/или гемицеллюлозе. Большинство целлюлолитических организмов являются также гемицеллюлолитическими. В предпочтительном варианте осуществления изобретения микроорганизмы могут использовать целлюлозу и/или гемицеллюлозу в качестве единственного источника углерода. Кроме того, на практике они могут использовать другие источники углерода, в частности, производные и продукты разложения этих сложных полисахаридов, такие как карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ). Термин "гемицеллюлоза" охватывает широкий ряд гетерополисахаридов, полисахариды обычно являются разветвленными и аморфными и могут содержать множество различных сахаров-мономеров, например, ксилозу, маннозу, галактозу, арабинозу. Целлюлоза, напротив, состоит только из мономеров глюкозы.

В предпочтительном варианте осуществления изобретения микроорганизмы являются бактериями. Предпочтительные бактерии в соответствии с изобретением включают целлюлолитические бактерии *Clostridium thermocellum* и *Acidothermus cellulolyticus*. Различные пласты имеют разные температуры, и микроорганизмы могут быть выбраны соответствующим образом; *A. cellulolyticus* разрастается при более высоких температурах, чем *C. thermocellum*, и поэтому больше подходит для более горячих пластов. *C. thermocellum* является особенно предпочтительным, а штамм, известный как JW20 (ATCC 31549) - самым предпочтительным. Еще одни подходящие бактерии описаны Сиссонсом и др. в журнале "Прикладная и экомикробиология", апрель 1987 г., с. 832-838 (Sissons et al., Applied and Environmental Microbiology, Apr. 1987, p. 832-838), в частности, штамм, обозначенный TP8.T и зарегистрированный под именем *Caldicellulosiruptor saccharolyticus* (ATCC 43494).

Другие подходящие целлюлолитические бактерии включают: *Caldocellulosiruptor saccharolyticus*, *Caldocellulosiruptor lactoaceticus*, *Caldocellulosiruptor kristjanssonii*, *Anaerocellum thermophilum*, *Butyrivibrio fibrisolvens*, *Ruminococcus flavefaciens*, *Ruminococcus succinogenes*, *Ruminococcus albus*, *Eubacterium cellulolyticum*, *Clostridium acetobutylicum*, *Clostridium chartatabidum*, *Clostridium cellulovorans*, *Clostridium herbivorans*, *Clostridium cellulosi*, *Clostridium cellobioparum*, *Clostridium papyrosolvens*, *Clostridium josui*, *Clostridium cellulolyticum*, *Clostridium aldrichii*, *Clostridium stercorarium*, *Clostridium thermocellum*, *Clostridium cellulofermentans*, *Clostridium celerescens*, *Clostridium thermopapyrolyticum*, *Clostridium thermocopriae*, *Clostridium sp. C7*, *Bacteroides sp. P-1*, *Bacteroides cellulosolvens*, *Acetivibrio cellulolyticus*, *Acetivibrio cellulosolvens*, *Thermoactinomyces sp. YX*, *Caldibacillus cellulovorans*, *Bacillus circulans*, *Acidothermus cellulolyticus*, *Cellulomonas biasotea*, *Cellulomonas cartae*, *Cellulomonas cellasea*, *Cellulomonas cellulans*, *Cellulomonas fimi*, *Cellulomonas flavigena*, *Cellulomonas gelida*, *Cellulomonas iranensis*, *Cellulomonas persica*, *Cellulomonas uda*, *Curtobacterium falcumfaciens*, *Micromonospora melonosporea*, *Actinoplanes aurantiaca*, *Streptomyces reticuli*, *Streptomyces albuguseolus*, *Streptomyces aureofaciens*, *Streptomyces cellulolyticus*, *Streptomyces flavogriseus*, *Streptomyces lividans*, *Streptomyces nitrosporeus*, *Streptomyces olivochromogenes*, *Streptomyces rochei*, *Streptomyces thermovulgaris*, *Streptomyces viridosporus*, *Thermobifida alba*, *Thermobifida fusca* (*Thermomonospora*), *Thermobifida cellulolytica*, *Thermomonospora curvata*, *Microbispora bispora*, *Fibrobacter succinogenes*, *Sporocytophaga myxococcoides*, *Cytophaga sp.*, *Flavobacterium johnsoniae*, *Achromobacter piechaudii*, *Xanthomonas sp.*, *Cellvibrio vulgaris/fulvus*, *Cellvibrio gilvus*, *Cellvibrio mixtus*, *Pseudomonas fluorescens (cellulosa)*, *Pseudomonas mendocina*, *Мухобактер sp. AL-1*.

Микроорганизмы могут быть для удобства выращены в ферментаторах. Может потребоваться транспортировка и/или закачивание бактерий в виде спор. Хранение микроорганизмов в охлажденном состоянии и/или регулирование водородного показателя pH может поддерживать их в виде спор.

В предпочтительном варианте осуществления изобретения твердые частицы получены из твердой древесины, например, *Corylus*, предпочтительно *Corylus avellana* (орешник), *Pinus* (сосна), *Betula* (берёза) и *Quercus* (дуб). Древесина - это лигноцеллюлозный материал, находящийся между сердцевиной и корой дерева или кустарника. В альтернативном варианте осуществления изобретения твердые частицы могут быть получены из продукта переработки древесины, например, древесноволокнистая плита, древесностружечная плита, древесноволокнистая плита средней плотности и т.п. Такие продукты, как правило, содержат фрагменты древесины и полимерное связующее вещество, такое как смола, причем эти продукты обычно изготавливают при высоких температурах под давлением.

Твердые частицы могут при уплотнении образовывать пробку в трещине, обладающую сопротивлением давлению, создаваемому закачиваемой жидкостью, достаточным для направления закачиваемой жидкости в материнскую породу вокруг трещины или канала. Таким образом, частицы в соответствии с настоящим изобретением, присутствующие в воде или другой маловязкой окружающей среде, могут образовывать пробку, которая препятствует прохождению потока жидкости через углеводородный пласт.

Твердые частицы могут быть получены из нецеллюлозных полимерных материалов, как природного происхождения, так и синтетического или химического. В настоящей заявке описаны функциональные требования к твердым частицам, и можно выбрать соответствующие материалы, обеспечивающие эти характеристики. Деформируемые полимерные частицы могут быть получены, например, из полиакриламида. Такими частицами могут быть наночастицы.

Еще одним типом подходящих твердых частиц являются так называемые частицы Угельштада, по-

лученные в соответствии со способом № 2 или более предпочтительно со способом № 3, "Процессом Угельштада", который представляет собой двухэтапный процесс набухания на основе полимерных затравочных частиц. Затравочные частицы активизируют (обеспечивают их набухание) при помощи растворителя, который затем удаляют, обеспечивая высокие уровни поглощения мономеров. Этот процесс очень гибкий и позволяет регулировать размер, плотность и деформируемость частиц с целью получения типа частиц, необходимого для использования в соответствии с настоящим изобретением (Угельштад и др., журнал *Adv. Colloid Interface Sci.* 13, 101 (1980); Угельштад и др., журнал *J. Polym. Sci.* 72, 225 (1985) и Угельштад и др., журнал *Makromol. Chem. Suppl.* 10/11, 215 (1985)). Эти частицы обычно имеют диаметр 1-100 мкм и могут иметь среднеквадратичное отклонение диаметра около 1% (т.е. менее 2%).

Химический состав, как правило, содержит 25-70% твердых частиц по объему, предпочтительно 35-50%, более предпочтительно 40-45%.

Диаметр твердых частиц составляет предпочтительно от 0,05 до 4 или 5 мм, более предпочтительно от 0,2 до 1 мм. Хотя они могут быть и меньшего размера, например, наночастицы, которые имеют диаметр 50-10000 нм, например, 100-1000 нм. Предпочтительный диаметр частицы зависит от диаметра (ширины) трещины, подлежащей закупориванию, например, трещина шириной 13 мм хорошо закупоривается частицами диаметром 0,5 мм. Для получения информации о ширине трещины в материнской породе могут быть использованы маркерные элементы. Частицы в любом представленном химическом составе обычно являются по существу однородными, насколько позволяет способ производства. В предпочтительном варианте осуществления изобретения частицы являются по существу сферическими в нежатом состоянии. В некоторых вариантах применения диаметр частиц предпочтительно составляет 0,2-0,5 мм.

В предпочтительном варианте предложенные частицы способны деформироваться под давлением (в отличие, например, от частиц горной породы, которые являются недеформируемыми), что содействует их возможности уплотняться и закупоривать пласт посредством сил, воздействующих на уплотненные частицы и через них на стенки трещины. В частности, частицы диаметром более 0,1 мм обычно являются деформируемыми. Пробка на основе частиц может пропускать воду до тех пор, пока деформация в овальную форму и уплотнение частиц не приведут по существу к полной герметизации трещины/канала. Таким образом, термин "деформируемый" в контексте изобретения следует понимать в смысле возможности образования пробки в пласте после уплотнения и возможности выдерживания видов давлений, описанные в настоящей заявке. Частицы могут иметь сердцевину, которая является твердой, по существу недеформируемой, и наружный слой, который является деформируемым и составляет, например, 10-30%, к примеру, 20%. Как описано в настоящей заявке, это может быть удобно осуществлено за счет предварительного размягчения древесных частиц или за счет слоистой конструкции при производстве частиц Угельштада.

Как еще описано в настоящей заявке, частицы обычно имеют по существу одинаковый размер, и их высота, как правило, примерно равна ширине, так что они имеют сферическую или по существу сферическую форму или кубическую форму, например, кубическую форму со скругленными углами, предпочтительно сферическую или по существу сферическую форму. Термин "диаметр" следует понимать с учетом этих форм частиц.

Может потребоваться, например, при закупоривании трещин шириной более 1 мм, в частности, более 2 или 3 мм, использование двух разных типов твердых частиц. Первый тип имеет диаметр более 0,05 мм, обычно более 0,1 или 0,2 мм, и является деформируемым. В предпочтительном варианте осуществления изобретения они имеют плотность, сходную с плотностью воды (пресной воды или морской воды - с минерализацией 35 г/л), например, плотность, составляющую 80-120% от плотности чистой воды, предпочтительно 90-110%. В предпочтительном варианте такие частицы выполнены из древесины и имеют соответствующие характеристики, описанные в настоящей заявке. Как еще описано в настоящей заявке, частицы обычно имеют по существу одинаковый размер, и их высота, как правило, примерно равна ширине, так что они имеют сферическую или по существу сферическую форму или кубическую форму, например, кубическую форму со скругленными углами, предпочтительно сферическую или по существу сферическую форму. Частицы, как правило, имеют диаметр менее 5 мм, предпочтительно менее 3 мм.

Второй тип частиц, который может быть введен в пласт вслед за первым типом, но который предпочтительно вводят одновременно с ним, имеет меньший диаметр. Эти частицы по меньшей мере в четыре раза меньше, чем частицы первого типа, предпочтительно по меньшей мере в пять раз меньше, чем частицы первого типа, например, в 5-30 или 10-20 раз меньше. Эти частицы могут быть деформируемыми, но не обязательно, так что в качестве таких частиц может быть использован песок. В предпочтительном варианте осуществления изобретения они имеют плотность, сходную с плотностью воды (пресной воды или морской воды - с минерализацией 35 г/л), например, плотность, составляющую 80-120% от плотности чистой воды, предпочтительно 90-110%. Опять же, в предпочтительном варианте частицы обычно имеют по существу одинаковый размер, и их высота, как правило, примерно равна ширине, так что они имеют сферическую или по существу сферическую форму или кубическую форму, например, кубическую форму со скругленными углами, предпочтительно сферическую или по существу сфериче-

скую форму. Эти частицы, как правило, имеют диаметр меньше 0,2 мм, предпочтительно меньше 0,05 мм, наиболее предпочтительно меньше 0,025 мм и могут быть предпочтительно частицами Угельштада. Диаметр этих частиц обычно превышает 1 мкм.

В альтернативном варианте осуществления изобретения для образования пробки может быть использована одна совокупность мелких частиц. Их диаметр составляет менее 0,1 мм, предпочтительно менее 0,05 мм, например, от 1 мкм до 50 мкм. Эти частицы предпочтительно являются деформируемыми, но не обязательно. Частицы обычно имеют по существу одинаковый размер, и их высота, как правило, примерно равна ширине, так что они имеют сферическую или по существу сферическую форму или кубическую форму, например, кубическую форму со скругленными углами, предпочтительно сферическую или по существу сферическую форму. В предпочтительном варианте эти частицы являются частицами Угельштада.

В альтернативном варианте осуществления изобретения одна совокупность очень мелких твердых частиц может быть использована в виде коллоидного раствора, обычно эти частицы имеют диаметр 1-1000 нм, но могут быть и еще меньше. Частицы распределены внутри загустителя (представляющего собой дисперсионную среду). Разложение загустителя приводит к уплотнению диспергированных твердых частиц и образованию пробки, как описано в настоящей заявке. Коллоидные растворы могут быть особенно подходящими при закупоривании песчаных продуктивных пластов.

Совокупность или "тип" твердых частиц состоит из по существу идентичных частиц, и, таким образом, в химическом составе может быть представлен первый тип частиц одного размера вместе со вторым типом частиц, который по меньшей мере в 3 раза, а предпочтительно в 5 раз, крупнее. Под размером, в целом, подразумевают диаметр. Химический состав может содержать более двух типов твердых частиц, но обычно содержит только один или два типа.

В карбонатных продуктивных пластах имеются трещины переменной ширины. Зная размеры трещины, можно рассчитать длину пробки, которую нужно изготовить, и соответствующий объем предложенного химического состава, закачиваемого в пласт. Закупоривание по существу возможно благодаря трению между частицами и стенками, а также между самими частицами; автор изобретения обнаружил, что более длинная пробка (в направлении заводнения) может выдерживать более высокое давление.

Настоящее изобретение также подходит для использования с целью закупоривания песчаных продуктивных пластов и, более конкретно, водяных каналов, находящихся в пласте, при этом применимы те же самые принципы. Соединяющиеся поровые каналы внутри песчаника могут быть закупорены с образованием пробки. Кроме того, вблизи нагнетательной скважины могут находиться микроскопические трещины, закупоривание которых повышает эффективность вытеснения.

Как описано более подробно в примерах, частицы могут быть образованы посредством стандартных процессов флюидизации. Это может приводить к насыщению частиц, что является желательным для выравнивания их плавучести в воде, так как окружающая среда пласта является большей частью водной. Кроме того, процесс флюидизации позволяет получать однородные частицы известного размера, в частности, для контроля максимального диаметра частиц.

В предпочтительном варианте осуществления изобретения предложенные частицы обладают впитывающей способностью, так что они могут иметь плотность, примерно (например, в пределах 10%, предпочтительно в пределах 5% плотности чистой воды) равную плотности воды, после их погружения. В альтернативном варианте они имеют плотность, примерно (например, в пределах 10%, предпочтительно в пределах 5% плотности чистой воды) равную плотности воды, если они не обладают способностью впитывать воду. Химический состав является предпочтительно водным, а частицы являются предпочтительно насыщенными. В зависимости от того, соленая или пресная вода использована в химическом составе, плотность частиц может быть слегка отрегулирована, чтобы сделать поправку на более высокую плотность соленой/морской воды.

В более общем смысле частицы имеют плавучесть/плотность, сходную с плотностью воды (пресной воды или морской воды, с минерализацией 35 г/л), например, плотность, составляющую 80-120% от плотности чистой воды, предпочтительно 90-110%. Химический состав является водным, и желательно иметь примерное равновесие плотности между твердыми частицами и остальным составом (который большей частью представляет собой загуститель и воду) с тем, чтобы частицы ни поднимались на поверхность состава, ни опускались на дно. Выравнивание позволяет избежать этого и обеспечить эффективный поток через пласт даже при более низких скоростях потока (например, при скорости примерно 1 м в день).

Частицы предпочтительно имеют не гладкую поверхность, что повышает их закупоривающую способность. Не привязываясь к теории, следует лишь отметить, что эта повышенная способность к закупориванию обусловлена повышенным трением частиц. В некоторых предпочтительных вариантах осуществления изобретения частицы имеют поверхность, содержащую микроскопические волоски. Такое приращение шероховатости поверхности частицы может быть осуществлено посредством кислотной обработки, например, путем воздействия соляной кислоты в течение нескольких часов или даже дней (например, в течение по меньшей мере 10 ч). Альтернативные процессы обработки включают крафт-процесс (использующий гидроксид натрия и сульфид натрия); натронный процесс ("щелочное прокачивание" с ис-

пользованием гидроксида натрия); процессы парового взрыва, которые могут использовать кислотный пар; и ферментативное расщепление или разложение микроорганизмами. В случае древесных частиц или частиц продуктов переработки древесины эти процессы удаляют часть лигнина, находящегося в стенках клеток, и образуют отверстия, что обнажает целлюлозные волокна. Это обеспечивает возможность разложения самих частиц предпочтительными микроорганизмами, находящимися в химическом составе, что приводит к дополнительному приданию шероховатости их поверхностям в пласте. Таким образом, тенденция к образованию пробки может быть повышена, когда химический состав находится внутри пласта и после того, как он достиг целевой зоны. Чрезмерное разложение частиц можно контролировать посредством уменьшения подачи других важных биогенных веществ микроорганизмам, в противном случае другие биогенные вещества могут быть поданы в закачиваемую жидкость.

Закачиваемая жидкость обычно представляет собой пресную воду или соленую воду, которую закачивают в пласт через нагнетательную скважину. Соленая вода может включать пресную воду, в которую добавлены соли, смесь морской воды и пресной воды, природную слабоминерализованную воду и неразбавленную морскую воду. Закачиваемая жидкость может быть дегазирована, в нее могут быть добавлены биоциды, или она может быть подвергнута воздействию радиации для снижения в нем числа микроорганизмов. В предпочтительном варианте осуществления изобретения закачиваемая жидкость менее минерализована, чем морская вода, минерализация может составлять 3,5-6% или менее 4%, возможно, менее 3%. Закачиваемая жидкость может содержать биогенные вещества, например, питательную среду для микроорганизмов.

Питательная среда в предложенном химическом составе предназначена для поддержания роста микроорганизмов внутри химического состава, хотя достаточный источник углерода может быть представлен загустителем. Она может содержать один или большее количество соответствующих источников азота, источников фосфора, источников калия, источников маркерных элементов и витамины, известные в данной области техники. В Примерах описаны соответствующие компоненты питательной среды, включая соли и минералы, в частности, находящиеся в среде Фрайера, которая представляет собой подходящую питательную среду. Дополнительные характеристики питательной среды могут быть добавлены к закачиваемой жидкости для снабжения микроорганизмов в химическом составе дополнительными биогенными веществами. Биогенные вещества могут содержать дополнительные источники углерода, но предпочтительно не содержат.

Загуститель может создавать необходимую физическую матрицу для связывания химического состава, т.е. действует в качестве связки или носителя для твердых частиц и микроорганизмов, позволяя сжиженной пробке оставаться невредимой при транспортировке частиц. Использование загустителей, в частности, целлюлозных загустителей, хорошо известно специалистам в данной области техники, например, для улучшения перемещения бурового шлама в процессе флюидизации. Кроме того, в некоторых вариантах осуществления изобретения химический состав может содержать сшивающий агент, который помогает удерживать вместе твердые частицы и бактерии и облегчает прохождение потока химического состава к месту закупоривания. Кроме того, сшивающий агент может обладать способностью к разложению бактериями и, как правило, сшивает молекулы загустителя. В альтернативном варианте молекулы загустителя, такие как полисахаридные цепи, например, цепи КМЦ, могут быть сшиты посредством поперечных межмолекулярных связей без необходимости в дополнительном сшивающем компоненте как таковом. Сшивание за счет образования поперечных межмолекулярных связей может быть осуществлено, например, при помощи полиамина, йодида хлорметилпиридила или посредством облучения. Подходящие способы поперечного сшивания целлюлозы и производных целлюлозы описаны в патентных документах US 5304620 и US 6734298.

Загуститель обычно является либо растворимым в воде, либо образует в ней суспензию. В весовом отношении загуститель может быть представлен в растворе/суспензии (обычно с водой или соляным раствором) в диапазоне 150-10000 промилле, обычно 300-5000 промилле.

Загустители предпочтительно являются полисахаридами и наиболее предпочтительно целлюлозой и ее производными. Такие производные включают полимеры, состоящие из глюкопиранозных мономеров, в которых некоторые или все (обычно некоторые) гидроксильные группы -ОН заменены группами -OR, где R может быть, к примеру, алкилом, гидроксиалкилом или частью карбоновой кислоты, и, как правило, R-группы представляют собой C₁₋₅-группы, а предпочтительно C₁₋₃-группы. Производные, включающие части карбоновой кислоты, могут находиться в виде соли, такой как карбоксиметилцеллюлоза натрия. Предпочтительные примеры производных целлюлозы включают карбоксиметилцеллюлозу (КМЦ), полианионную целлюлозу в целом, метилцеллюлозу или гидроксипропилцеллюлозу, гидроксипропилцеллюлозу, этилцеллюлозу, нитроцеллюлозу, гидроксипропилцеллюлозу и гидроксипропилметилцеллюлозу. При наличии КМЦ и других подобных производных целлюлозы дополнительный сшивающий агент, как правило, не требуется.

Производные целлюлозы, такие как КМЦ и другие полианионные целлюлозы, отличаются длиной цепи и степенью замещения глюкопиранозных мономеров. Молекулы КМЦ несколько короче в среднем, чем молекулы природной целлюлозы с неравномерной дериватизацией, демонстрируя области высокого и низкого замещения. Это замещение является большей частью 2-О- и 6-О-сцепленным, но также может

быть 2,6-ди-О-, 3-О-, 3,6-ди-О-, 2,3-ди-О- или 2,3,6-три-О-сцепленным. Оказывается, что процесс замещения является в некоторой степени совместным (в пределах остатков), а не случайным процессом, обеспечивая немного более высокие, чем расчетные, незамещенные и трехзамещенные области. Молекулы КМЦ являются наиболее растянутыми (палочковидными) при низких концентрациях, а при более высоких концентрациях молекулы накладываются друг на друга и закручиваются в спираль, а затем при высоких концентрациях запутываются с образованием термообратимого геля. Увеличение ионной силы и уменьшение величины рН снижают вязкость, так как обеспечивают большее сворачивание полимера в спираль.

Подходящие полианионные целлюлозные загустители имеют CAS-номер 9004-32-4, например, как выпускаемые компанией Kelco Oil Field Group загустители под названием CELPOL®R, CELPOL®SLX и CELPOL®RX.

Другим предпочтительным целлюлозным полимером является Exilva микрофибриллированная целлюлоза, которая имеет более высокое, чем обычно, число доступных гидроксильных групп, обеспечивая высокую влагопоглощающую способность. Этот продукт образует суспензию в воде, и рекомендуется его тщательно перемешивать после разбавления для обеспечения хорошего разделения волоконцев и недопущения оседания продукта. Для стабилизации суспензии Exilva может быть использован водорастворимый полимер, такой как КМЦ, ксантановая смола или гуар. Этот продукт выпускает норвежская компания Wogegaard.

Другими подходящими полисахаридными загустителями являются смолы, такие как смолы, образованные микроорганизмами, например, диутановая смола и ксантановая смола. Соответствующие смолы имеют свои CAS-номера: CAS 11138-66-2, 125005-87-0 и 595585-15-2, например, GEOVIS®XT и XAN-VIS®, выпускаемые компанией Kelco Oil Field Group. Подходящие бактерии для разложения ксантановой и других смол известны в данной области техники, например, *Peanibacillus alginolyticus* XL-1, *Verrucomicrobium* sp. GD, *Vacillus* sp. GL1, *Vacillus* sp. YJ1, *Cornynebacterium*. Ксантан сначала может быть разложен на ацетат и пропионат, затем могут быть использованы сульфатовосстанавливающие бактерии (СВБ) для дальнейшего метаболизма этих продуктов разложения ксантиана.

Как было упомянуто ранее, предпочтительные микроорганизмы в химическом составе могут разлагать производные целлюлозы с образованием дисахаридов и в конечном итоге водорода, двуокиси углерода, этанола, ацетата и лактата. Именно разложение загустителя вызывает переход от жидкотекучей суспензии к твердой пробке уплотненных частиц. Эта взаимосвязь между ферментативными способностями микроорганизмов и загустителем является основной в настоящем изобретении.

Среда Фрайера является особенно подходящим источником для обеспечения солей и минералов питательной среды. Загуститель, например, КМЦ является единственным или основным источником углерода в химическом составе. Питательная среда (вместе с загустителем) служит для поддержания роста микроорганизмов в течение достаточно длительного времени для осуществления разложения загустителя и преобразования жидкотекучей суспензии (сжиженной пробки) в твердую пробку. Среда Фрайера с КМЦ в качестве источника углерода обеспечивает соответствующую смесь загустителя и питательной среды.

Загуститель должен подходить в качестве загустителя в среде углеводородного пласта и действовать как источник углерода для микроорганизмов. Роль загустителей хорошо известна в области нефтеизвлечения, и в данном случае этот компонент должен, в частности, выполнять функцию смазки, обеспечивая перемещение химического состава в виде сжиженной пробки через пласт. При наличии загустителя создается высоковязкую среду, но химический состав может перемещаться внутри пласта. После разложения загустителя вязкость химического состава снижается (например, до вязкости, схожей с вязкостью воды), однако, трение между самими частицами, а также между частицами и стенками материнской породы увеличено таким образом, что может быть осуществлено закупоривание.

В предпочтительном варианте осуществления изобретения загуститель обеспечивает химический состав вязкостью по меньшей мере 2 сП, например, 5-15 сП, предпочтительно примерно 10 сП, при введении в скважину, который, однако, может иметь и более высокую вязкость, например, по меньшей мере 5 или 10 сП, возможно более 15 или 20 сП. При этой вязкости химический состав может перемещать твердые частицы, микроорганизмы и любые дополнительные питательные среды через трещины. После того, как микроорганизмы разрушают загуститель, вязкость химического раствора снижается, например, до менее чем 3 или 2 сП, предпочтительно до примерно 1 сП; это приводит к образованию твердой пробки (вода имеет вязкость 1 сП при температуре 20°C).

В соответствии с еще одним аспектом изобретения предлагается пробка, образуемая в углеводородном пласте, которая содержит твердые частицы, как определено в настоящей заявке, и при необходимости микроорганизмы, как определено в настоящей заявке, в случае необходимости в виде спор.

В качестве альтернативы микроорганизмам в химическом составе может быть целесообразно использовать ферменты, обладающие возможностью переваривания загустителя. Ферменты, как правило, представляют собой сахаролитические или лигноцеллюлолитические ферменты, предпочтительно ферменты, которые могут переваривать целлюлозу, включая производные целлюлозы, такие как карбоксиметил-

целлюлоза. Такие ферменты известны обычно как целлюлазы и способны гидролизировать 1,4-бета-D-гликозидную связь, находящуюся, помимо прочего, в целлюлозе и гемицеллюлозе. Ферменты могут выдерживать разные условия по сравнению с микроорганизмами, в частности, они могут выносить более высокие температуры, что может сделать их предпочтительными для определенных продуктивных пластов. Кроме того, они могут быть активными при более экстремальных значениях минерализации, давления и т.п.

Таким образом, еще в одном аспекте настоящего изобретения предлагается химический состав, содержащий:

(a) бесклеточный фермент;

(b) твердые частицы, предпочтительно полученные из древесины или другого целлюлозного материала; и

(c) загуститель, являющийся субстратом для бесклеточного фермента, указанного в п.(a).

В дополнительном аспекте настоящего изобретения предлагается химический состав, содержащий:

(a) микроорганизмы или бесклеточные ферменты;

(b) твердые частицы, полученные из древесины или продукта переработки древесины; и

(c) загуститель, являющийся субстратом для микроорганизмов или бесклеточных ферментов, указанных в п.(a).

В вышеприведенных химических составах фермент(ы) представлен в очищенном или частично очищенном виде, иными словами, не связан с живыми клетками (ни внутриклеточно, ни прикрепленным к мембране интактной клетки или стенке клетки.)

Твердые частицы и загуститель представлены, как описано выше, в контексте химических составов, содержащих микроорганизмы.

Соответствующие ферменты производятся грибами, бактериями и простейшими и могут быть получены от бактерий, которые сами используются в предложенных химических составах, например, *Clostridium thermocellum*, предпочтительно штамм JW20. В предпочтительных вариантах осуществления изобретения в химический состав включены более 1 фермента, например, 2-4 фермента, осуществляющие разложение целлюлозного материала.

В некоторых вариантах осуществления изобретения может быть предложена целлюлаза как часть мультиферментного комплекса, называемого целлюлосомой. Целлюлосомы производятся многими целлюлолитическими микроорганизмами, например, *C. thermocellum*, *C. cellulolyticum* и *C. cellulovorans*.

Соответствующие целлюлазы, которые могут быть использованы по отдельности, вместе или как часть целлюлосомы, включают: эндоцеллюлазы, экзоцеллюлазы или целлобиогидролазы, целлобиазы или бета-глюкозидазы, окислительные целлюлазы или фосфорилазы целлюлозы. Примеры включают эндо-1,4-бета-D-глюканазу (бета-1,4-глюканаза, бета-1,4-эндоглюкангидролаза, эндоглюканаза D, 1,4-(1,3,1,4)-бета-D-глюкан-4-глюканогидролаза), карбоксиметилцеллюлазу (КМ целлюлаза), авицеллазу, целлюдекстриназу, целлюлазу А, целлюлозин AP, щелочную целлюлазу, целлюлозу А 3, 9.5 целлюлазу и панцеллазу SS. КМ целлюлаза является особенно предпочтительной.

Подходящие ферменты являются каталитическими в скважинных условиях, в частности, сами ферменты можно считать термофильными или даже гипертермофильными. Например, выдерживающими температуру, превышающую 70°C, предпочтительно превышающую 80 или 90°C, при необходимости превышающую 100°C. Могут быть использованы природные ферменты, модифицированные с целью их адаптации к скважинным условиям.

В другом аспекте настоящего изобретения предлагается способ обработки углеводородного пласта с целью его подготовки к добыче из него углеводородов, включающий введение в пласт предложенного химического состава.

Любой углеводородный пласт может быть обработан в соответствии с настоящим изобретением, но предпочтительными являются карбонатные продуктивные пласты. Кроме того, предпочтительными являются нефтесодержащие пласты.

В альтернативном варианте осуществления изобретения предлагается способ образования пробки в углеводородном пласте, включающий введение в пласт предложенного химического состава. Предлагается способ образования пробки в углеводородном пласте, включающий введение в пласт химического состава, содержащего:

(a) микроорганизмы или бесклеточные ферменты;

(b) твердые частицы и

(c) загуститель, являющийся субстратом для микроорганизмов или бесклеточных ферментов, указанных в п.(a).

Эти способы могут дополнительно включать введение в пласт закачиваемой жидкости для перемещения химического состава к заданной области внутри пласта. Предпочтительные характеристики, определения и т.п., описанные выше в отношении твердых частиц, микроорганизмов и загустителя предложенного химического состава, относятся также и к этим способам и используемым в них компонентам.

Продуктивный пласт, как правило, представляет собой пласт, в котором уже велась добыча углеводородов, и, в частности, который уже прошел этап вторичного извлечения методом повышения нефтеотдачи пласта (ПНП). Это может быть карбонатный или песчаный продуктивный пласт. Эти способы, как

правило, применяют в пластах, которые уже были подвергнуты заводнению закачиваемой жидкостью, например, водой. Закачиваемую жидкость обычно также добавляют после введения химического состава для перемещения жидкотекучего химического состава в пласт. Закачиваемая жидкость может содержать биогенные вещества для бактерий, находящихся в химическом составе, например, фосфаты и другие соли, витамины и минералы, а также при необходимости дополнительные источники углерода для бактерий, например, целлюлозу, КМЦ или целлобиозу.

В предпочтительных вариантах осуществления изобретения закупоривание осуществляют без введения дополнительных биогенных веществ, в частности, источника углерода, для микроорганизмов. Иными словами, необязательно поддерживать пробку непрерывной подачей биогенных веществ, так как закупоривание осуществляют посредством твердых частиц, а не биомассы.

Таким образом, предложенные способы предпочтительно включают следующие этапы:

(i) введение в пласт предложенного химического состава и

(ii) введение в пласт закачиваемой жидкости для перемещения химического состава к заданной области внутри пласта.

В типичной схеме продуктивного пласта закачиваемая жидкость проходит от нагнетательной скважины через продуктивный пласт и выходит (или частично выходит) через добывающую скважину. Конечно, нужно, чтобы закачиваемая жидкость также вытесняла нефть из продуктивного пласта в добывающую скважину.

Заданной областью внутри пласта является область, в которой необходимо образовать пробку. Это может быть конкретная область, например, на определенном расстоянии внутри каналов потока, где было проведено моделирование или другие исследования, но не обязательно, и заданная область может пониматься только в самых общих чертах. Давление, создаваемое закачиванием жидкости, побуждает химический состав, который может быть выполнен в форме суспензии, попадать в пласт по каналам потока, например, по трещинам в карбонатном продуктивном пласте. По мере разложения загустителя способность химического состава течь снижается, и это сопротивление нарастает до тех пор, пока канал потока/трещина не оказывается закупоренной; частицы принудительно перемещаются в направлении потока и образуются пробка из уплотненных частиц.

Обычно процесс закупоривания сначала блокирует более крупные, доминирующие трещины или каналы (наиболее доминирующие каналы перемещают наибольший объем воды и, таким образом, переносят доминирующую сжиженную пробку, содержащую частицы), и это приводит к образованию новой схемы заводнения, в которой новые трещины или каналы становятся доминирующими, и этот процесс может занимать около 1-2 недель. Затем процесс может быть повторен, имея целью новые доминирующие трещины или каналы. В случае необходимости процесс может быть повторен несколько раз для обеспечения достаточного закупоривания с целью повышения нефтеотдачи пласта.

Как правило, чем крупнее трещина, тем большего размера частицы требуются для эффективного закупоривания, например, трещина шириной 13 мм может быть наиболее эффективно закупорена частицами диаметром 0,5 мм, и по мере повторения процесса размер вводимых частиц обычно уменьшают при последующих введениях. В целом, диаметр частиц составляет 1-10% ширины трещины, предпочтительно 3-8%, но может быть и больше, например, до 30 или 20% ширины трещины.

За счет введения пробок (например, пробок в доминирующих и менее доминирующих трещинах или каналах) в материнскую породу можно направить закачиваемую жидкость в новые зоны и, таким образом, не только устранить снижение эффективности вытеснения, но и изменить форму зоны вытеснения для обеспечения доступа и извлечения нефти из новых областей.

Зная скорость потока, проходящего через пласт от нагнетательной скважины к добывающей скважине, можно управлять расположением пробки. Преобразование жидкотекучей пробки в твердую пробку может быть инициировано или усилено посредством прекращения закачивания жидкости или посредством увеличения или уменьшения ее потока.

Как было описано в настоящей заявке, ключевым моментом настоящего изобретения является переход от подвижной жидкости, в которой загуститель переносит твердые частицы, к закупоривающей массе твердых частиц. Этот переход происходит за счет разложения загустителя, которое, как описано в настоящей заявке, может быть осуществлено микроорганизмами или ферментами. Однако, принцип является более общим, и, таким образом, в дополнительном аспекте настоящего изобретения предлагается способ образования пробки в углеводородном пласте, включающий введение в пласт химического состава, содержащего загуститель, описанный в настоящей заявке, и твердые частицы, описанные в настоящей заявке, и затем снижение вязкости указанного загустителя, побуждая таким образом указанные твердые частицы образовывать пробку внутри указанного углеводородного пласта. Если иное не ясно из контекста, предпочтительные и дополнительные характеристики ранее описанных аспектов изобретения относятся также и к этому аспекту. Например, данный аспект изобретения может свободно включать этап введения закачиваемой жидкости в пласт для перемещения химического состава к заданной области внутри пласта перед снижением вязкости загустителя. Вязкость, как правило, снижают за счет разложения загустителя, которое представляет собой преобразование высокомолекулярного полимера в низкомолекулярный полимер, который имеет вязкость, сходную с вязкостью воды, и больше не может предот-

вращать уплотнение твердых частиц с образованием пробки. Как и во всех аспектах, будучи введенным в пласт, загуститель может перемещать твердые частицы, но после разложения поток твердых частиц стихает и происходит закупоривание.

Не привязываясь к теории, считается, что разложение загустителя начинается в переднем участке сжиженной пробки и, таким образом, закупоривание начинается с переднего конца. На этом этапе сжиженная/твердая пробка всё еще является проницаемой для воды, но частицы накапливаются и конденсируются с переднего конца в обратном направлении, обеспечивая увеличение обратного давления. Обратное давление прижимает заднюю часть пробки к более твердой передней части. Со временем сжиженная пробка трансформируется в массу частиц и больше не является в значительной степени водопроницаемой. Твердые частицы могут составлять примерно 40-45% общего объема сжиженной пробки, и, таким образом, при разложении загустителя длина сжиженной пробки уменьшается, и образуется уплотненная пробка. После этого пробка выполняет функцию запорного клапана.

Целью применения пробки является обеспечение увеличения перепада давления через нее, в результате чего происходит вытеснение закачиваемой жидкости из канала потока в материнскую породу, что вытесняет нефть из материнской породы. Пробки в соответствии с настоящим изобретением могут выдерживать перепад давления величиной по меньшей мере 2000 фунт/дюйм² ($1,38 \times 10^7$ Па), предпочтительно по меньшей мере 4000 фунт/дюйм² ($2,76 \times 10^7$ Па), более предпочтительно по меньшей мере 6000 фунт/дюйм² ($4,14 \times 10^7$ Па). Как указано в настоящей заявке, чем длиннее пробка в направлении заводнения, тем больший перепад давления она может выдержать. Эта зависимость носит практически линейный характер. В качестве примера, давление на пробку со стороны нагнетания может составлять около 14000 фунт/дюйм² ($9,65 \times 10^7$ Па), а давление на пробку со стороны добычи может составлять примерно 6000 фунт/дюйм² ($4,14 \times 10^7$ Па).

Длина пробки может быть измерена в метрах, в предпочтительном варианте осуществления изобретения пробки имеют длину больше 5 м, предпочтительно больше 10 м, более предпочтительно больше 25 м, например, 50-100 м. Вообще говоря, более мелкие частицы больше всего подходят для более длинных пробок, например, диаметр $\leq 0,5$ мм, предпочтительно $\leq 0,2$ мм, для пробки длиной более 1,5 м. Расстояние между стенками трещины, подлежащей закупориванию, также имеет важное значение, таким образом, если требуется пробка длиной 10 м или больше, твердые частицы в химическом составе должны быть в 1000 раз меньше, чем ширина трещины.

Предлагается способ извлечения нефти из углеводородного пласта, включающий введение закачиваемой жидкости в указанный пласт, содержащий пробку из твердых частиц, как описано в настоящей заявке, и извлечение нефти из указанного пласта.

Кроме того, предлагается способ извлечения нефти из углеводородного пласта, включающий образование пробки в указанном пласте посредством осуществления способа образования пробки, описанного в настоящей заявке, введение закачиваемой жидкости в указанный пласт и извлечение нефти из указанного пласта. Как было упомянуто ранее, закачиваемую жидкость используют для вытеснения нефти из пласта в добывающую скважину, и закупоривание каналов потока может повысить нефтеотдачу пласта за счет направления закачиваемой жидкости в новые области.

Предложенный химический состав может быть свободно приготовлен посредством смешивания компонентов, описанных выше; следовательно, посредством смешивания микроорганизмов, при необходимости в виде спор, твердых частиц и загустителя, при необходимости вместе со сшивающим агентом и/или питательной средой. К смеси может быть добавлена вода, и/или загуститель может быть смешан с водой и другими компонентами, добавленными к нему. Такой способ приготовления составляет еще один аспект настоящего изобретения. Смешивание твердых частиц с жидкими компонентами может быть осуществлено посредством флоидизации с образованием суспензии. Температурой и уровнем pH приготовленного химического состава можно управлять, в частности, для транспортировки химического состава, когда необходимо приостановить разложение загустителя микроорганизмами.

В предпочтительных вариантах осуществления изобретения для снижения плавучести частиц, полученных из древесины или сходных целлюлозных материалов, частицы или материал, из которого они выполнены, погружают в воду для их насыщения. Насыщенные частицы из древесины или продуктов переработки древесины являются предпочтительными. Это приводит к увеличению плотности частиц, которая приближается к плотности воды.

Изобретение дополнительно описано в нижеследующих неограничительных Примерах и представлено на чертежах, на которых:

фиг. 1 - изображает диаграмму, демонстрирующую, каким образом образование доминирующих трещин между нагнетательной скважиной и добывающей скважиной приводит к снижению эффективности вытеснения через материнскую породу;

фиг. 2 - изображает схему экспериментальных исследований, выполняемых в смоделированной в меловом образце трещине. Эти экспериментальные исследования описаны в примере 11, и продемонстрировано повышение давления, создаваемого в меловой трещине вследствие образования пробки из древесных частиц. Кроме того, экспериментальные исследования продемонстрировали облегченное пере-

мещение деревянных частиц через меловую трещину, когда указанные частицы находились во взвешенном состоянии в загустителе (ксантане);

фиг. 3 - изображает графики, описывающие зависимость давления (мбар) от скорости потока воды (мл/мин) через трещину в меловом образце при отсутствии пробки (верхний график) и при наличии пробки, выполненной из круглых деревянных частиц диаметром 1 мм (нижний график). После образования деревянной пробки был достигнут коэффициент снижения подвижности (КСП) величиной 861;

фиг. 4 - изображает график, описывающий снижение вязкости ксантана в течение трех дней при выдерживании ксантана при температуре 30°C в бескислородных условиях с анаэробными разлагающими ксантан бактериями. При разложении ксантана наблюдается сопутствующее увеличение роста бактериальных клеток;

фиг. 5 - представляет собой фотографии, показывающие, что мутность полимера Exilva (микрофибриллированная целлюлоза) уменьшается (соответствуя уменьшению вязкости) при выдерживании с бактериями *Clostridium thermocellum* (СТ). В бутылках слева направо показаны Exilva + СТ, Exilva (отстоявшийся) и диспергированный Exilva;

фиг. 6 - представляет схематическое изображение устройства для экспериментального исследования двухкомпонентной пробки (описанной в примере 14). На верхнем рисунке изображен впускной канал частиц и растворителя (загустителя). Эта впускная структура позволяет легко регулировать соотношение загустителя и массы деревянных частиц в процессе проведения экспериментальных исследований. На нижнем рисунке схематически изображена экспериментальная установка для исследования формирования двухкомпонентной пробки, состоящей из более крупных частиц, перемешанных с более мелкими частицами. Более мелкие частицы могут быть введены одновременно с более крупными частицами, или в качестве сжиженной пробки вторичных частиц;

фиг. 7 - представляет график зависимости давления (мбар) от времени (с) при скорости потока 20 мл/мин для двухкомпонентной пробки, выполненной из частиц диаметром 1 мм и частиц диаметром $\leq 0,2$ мм. Проведенное испытание показало, что исследованная двухкомпонентная пробка может выдерживать давление 11400 мбар (1,14 МПа) и выше.

Пример 1. Разложение карбоксиметилцеллюлозы бактериями *Clostridium thermocellum*.

Бактерии.

Clostridium thermocellum (СТ), штамм JW20; ATCC 31549.

Питательная среда.

Бактерии СТ были культивированы в соответствии с методикой, описанной Фрайером и др. в журнале "Прикладная и экомикробиология", 1988 г., том 54, № 1, с. 204-211 (Freier et al., Applied and Environmental Microbiology [1988] vol 54, No. 1, p. 204-211), но в присутствии карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) в качестве источника углерода. Используемым продуктом КМЦ был CELPOL®RX, высоковязкая полианионная целлюлоза (CAS-номер 9004-32-4), выпускаемая компанией Kelco Oil Field Group.

В частности, культуральная питательная среда содержала (на 1 л деионизированной воды):

1,5 г K_2HPO_4 ,

4,2 г $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$,

0,5 г NH_4Cl ,

0,5 г $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$,

0,09 г $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,

0,03 г CaCl_2 ,

0,5 г NaHCO_3 ,

2 г дрожжевого экстракта,

0,5 мл витаминного раствора. Витаминный раствор содержал (на 1 л дистиллированной воды) 40 мг биотина, 100 мг п-аминобензойной кислоты, 40 мг фолиевой кислоты, 100 мг кальциевой соли пантотеновой кислоты, 100 мг никотиновой кислоты, 2 мг витамина B12, 100 мг гидрохлорида тиамина, 200 мг гидрохлорида пиридоксина, 100 мг тиоктовой кислоты и 10 мг рибофлавина,

5 мл минерального раствора. Минеральный раствор содержал (на 1 л дистиллированной воды) 1,5 г нитрилоуксусной кислоты, 3 г $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0,5 г $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 1 г NaCl , 0,1 г $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0,1 г $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,1 г CaCl_2 (безводный), 0,1 г $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 50 мг NiCl_2 , 10 мг $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 10 мг $\text{AlK}_2(\text{SO}_4)_3$ (безводный), 10 мг борной кислоты, 10 мг $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 10 мг $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и 1 мг Na_2SeO_3 (безводный),

1% карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ).

Эксперименты по выращиванию.

Культура бактерий СТ была засеяна и выращена во фляге, содержащей вышеприведенную питательную среду (называемую в настоящей заявке средой Фрайера), как описано в упомянутой работе Фрайера с соавт., в течение 5 дней.

Подход Фрайера к культивированию СТ был модифицирован использованием колб, содержащих 3 различные фракции нефти. Один комплект колб содержал 90% нефти, другой комплект колб содержал 50% нефти, и последний комплект колб содержал 10% нефти. Оставшаяся жидкость содержала среду

Фрайера с КМЦ 1% концентрации. Колбы, содержащие 100% среду Фрайера с КМЦ (1%) были представлены в качестве контрольных колб. Колбы встряхивали каждые 3 часа в течение дня. Через 1 неделю колбы открыли.

Этанол образовался в концентрациях, соответствующих объему и концентрации питательной среды, содержащей КМЦ, указывая на разложение КМЦ.

Нефть не оказала ингибирующего действия на культуру. Культура не продемонстрировала рост и метаболизм в пределах нефтяной фракции. Был сделан вывод, что питательная среда была эффективно удалена при высокой концентрации нефти благодаря тому, что нефть и вода нерастворимы. Кроме того, был сделан вывод, что культура не может использовать углеводороды в качестве источника углерода.

Исследование вязкости.

Среда, собранная после вышеописанного разложения, была добавлена в стеклянный цилиндр, и было измерено время, которое потребовалось свинцовому шарикю, чтобы опуститься на дно через жидкость. Эксперимент был повторен с чистой водой вместо питательной среды и с образцом питательной среды, который не был засеян бактериями СТ.

Среда, подверженная воздействию бактерий СТ, как описано выше, обеспечила перемещение (ускорение, время и максимальную скорость) свинцового шарика через нее, аналогичное его перемещению в чистой воде. С другой стороны, среда, которая не контактировала с бактериями СТ, демонстрирует значительное сопротивление прохождению шарика.

Проводя данное исследование, больше невозможно было определить наличие КМЦ в образце, контактировавшем с СТ.

Эти экспериментальные исследования показали, что большую часть КМЦ разлагают бактерии СТ, и результирующая вязкость аналогична вязкости чистой воды.

Пример 2. Получение деревянных частиц.

Куски дерева (*Corylus avellana*) были подвергнуты воздействию наждачной бумаги (различная зернистость бумаги приводит к образованию частиц разного размера) для получения частиц диаметром приблизительно 200 мкм, 500 мкм или 1-2 мм.

Пример 3. Эксперименты по закупориванию деревянными и песчаными частицами.

Деревянные частицы диаметром 0,5 мм и 1-2 мм, полученные, как описано в примере 2, были введены с водой в прозрачный шланг диаметром 15 мм и длиной 150 см с клапаном поточного типа. После заполнения шланга был обеспечен медленно растущий перепад давления посредством нагнетания воды с одного конца шланга для создания обратного давления величиной 8 бар (0,8 МПа). На пробку надавливали для того, чтобы она стала более плотной, и пробка выдерживала обратное давление до тех пор, пока оно не достигло максимального значения. Длину пробки можно было регулировать посредством добавления объема частиц, и были образованы длины, равные 10 и 15 см. Прежде чем было достигнуто максимальное обратное давление, пробка начала перемещаться в направлении потока, причем частицы слиплись вместе, и пробка скользила вдоль шланга. Встряхивание шланга имело тенденцию к освобождению пробки, обеспечивая ее дальнейшее скольжение. Более крупные (1-2 мм) частицы обеспечивали больший поток воды через пробку.

Эксперименты были повторены с песчаными частицами. Они оказались намного менее эффективными при закупоривании, и частицы не слипались вместе при продвижении пробки по шлангу. Когда была образована пробка размером 25 мм, наблюдался закупоривающий эффект, но ее легко было освободить встряхиванием. Результаты этих испытаний сведены в табл. 1, расположенную ниже.

Таблица 1

Частица			Диаметр шланга (мм)	Размер пробки (мм)	Макс. перепад давления (бар (МПа))	Наблюдения
Качество	Форма	Размер (мм)				
Деревянная частица	Скругленная	0,5	15	10/15	8 (0,8)	"10": Давление скольжения <8 бар (0,8 МПа) "15": Давление скольжения >8 бар (0,8 МПа) Целостность пробки сохранена
Деревянная частица	Скругленная	1-2	15	10/15	8 (0,8)	"10": Давление скольжения <8 бар (0,8 МПа)

						"15": Давление скольжения >8 бар (0,8 МПа) Целостность пробки сохранена
Песок	Скругленная	<1	15		8 (0,8)	Целостность пробки отсутствует до 25 бар (2,5 МПа)

Пример 4. Кислотная обработка частиц.

Частицы, полученные, как описано в примере 2, были подвержены воздействию концентрированной соляной кислоты в течение 15 ч, и затем был использован щелочной промывочный раствор для увеличения уровня pH и установления стабильного pH величиной примерно 7. Для удаления кислоты могла быть использована одна лишь вода.

Частицы были добавлены в среду Фрайера, как описано в примере 1, но без источника углерода (КМЦ отсутствует), и подвергнуты воздействию СТ. Бактерии атаковали и частично разложили частицы.

Частицы были изучены под микроскопом. Обработанные частицы были намного более деформированными и "ворсистыми" или "пушистыми", чем частицы, не подвергнутые кислотной обработке.

Стенки клеток дерева содержат лигнин и целлюлозу. Вышеописанная кислотная обработка разъедает слой лигнина, делая целлюлозные участки доступными для разложения целлюлолитическими бактериями, такими как СТ.

Пример 5. Промышленное производство частиц.

Оборудование для флюидизации (Агрегат для флюидизации компании National Oil Well), применяемое в нефтяном бурении для обработки грубых осколков породы, может быть использовано для обработки древесины с целью получения частиц, подходящих для использования в настоящем изобретении. Древесина проходит через дробилку с водой под высоким давлением, и примерно через 10 мин суспензию просеивают через сито требуемого размера. Эти сетчатые фильтры эффективно отсортировывают более крупные частицы, которые не могут пройти через фильтр и отправляются на повторное дробление. Получающиеся в результате частицы могут иметь диаметр в пределах 200 мкм. Частицы являются достаточно однородными и твердыми, но насыщенными.

Пример 6. Схема места залегания.

Характеристики примерного карбонатного углеводородного пласта.

Объем трещины	100 баррелей (1м ³ = 6,29 баррелей)
Расстояние от нагнетательной скважины до добывающей скважины:	2000 футов (609,6 м)
Объем закачиваемой жидкости:	20000 баррелей в день
Скорость потока:	30 мин
Макс. перепад давления:	6000 фунт/дюйм ² (4,14×10 ⁷ Па)
Расчетная ширина трещиноватой структуры:	1-5 мм

Под скоростью потока понимается время, которое требуется жидкости на прохождение через пласт от нагнетательной скважины до добывающей скважины. Этот примерный пласт, который может быть обработан в соответствии с настоящим изобретением, демонстрирует очень высокую скорость потока, что указывает на разветвленную систему развитых трещин.

Под максимальным перепадом давления понимается максимальная разность давлений, которое необходимо создать на пробке.

При необходимости трещины могут быть предварительно обработаны соляной кислотой для увеличения сопротивления стенок трещин, т.е. с целью увеличения потенциала для трения.

Суспензию из частиц, бактерий и т.д. закачивают в систему нагнетательной скважины. Гидравлическое усилие продвигает эту суспензию дальше в систему трещин за счет противодействия закачиваемой воды. Суспензия вытесняет всю щелочную воду.

Бактерии атакуют любую чистую целлюлозу и карбоксиметилцеллюлозу в суспензии. Целлюлоза внутри частиц разлагается, только если частицы специально предварительно обработаны с этой целью.

Пример 7. Дополнительные испытания с целью исследования эффектов закупоривания в моделирующих песочных пластах и шлангах.

Керамические частицы.

Были использованы длинные прозрачные шланги диаметром 13 мм в качестве эквивалентов увеличенной системы соединяющихся пор. Частицы различных размеров были залиты через шланги в виде сжиженных пробок для наблюдения за тем, смогут ли частицы образовать твердые пробки. Частицы имели одинаковый размер и форму и были выполнены из твердой керамики. Объем введенных частиц был эквивалентен пробке длиной 8 см. Испытательная система могла поддерживать обратное давление, оказываемое на пробку, величиной 15 бар (1,5 МПа).

Были проведены испытания для частиц следующих размеров:

- 1) $\varnothing < 0,5$ мм,
- 2) $\varnothing = 1-2$ мм,
- 3) $\varnothing > 5$ мм.

Наблюдения:

пробки не образовались.

Деревянные частицы.

Аналогичное испытание было проведено для пропитанных водой частиц такого же размера, выполненных из древесины - ель. В случае частиц размером $\varnothing < 0,5$ мм и $\varnothing > 5$ мм формирование пробок не наблюдалось. Однако пробки были образованы в случае использования частиц размером $\varnothing = 1-2$ мм. Пробка была вымыта из шланга обратным давлением, превышающим 8 бар (0,8 МПа).

Все испытания, включая незакупоривающие, были повторены 10 раз и продемонстрировали одинаковый результат.

Исследование механизмов образования пробок деревянными частицами:

Были применены схемы испытаний, аналогичные вышеописанным, с деревянными частицами. Структура частиц была изучена через прозрачный шланг, показывающий, что частицы слегка деформировались, изначально они имели круглую форму и были пропитаны водой.

Обратное давление, приложенное к деревянным частицам, привело к образованию овальной формы с немного мягкой поверхностью.

По сравнению с поверхностью керамических частиц поверхность деревянных частиц явно продемонстрировала потенциал для более высокого поверхностного трения. Исследование поверхности деревянных частиц под микроскопом выявило наличие маленьких волоконцев, в некоторой степени похожих на волоски, на поверхности частицы, тогда как керамическая частица была гладкой.

Эффективное закупоривание зависит от диаметра частицы (относительно диаметра шланга/трещины), ее способности подвергаться деформации и поверхностного трения частиц.

Испытание в моделирующем песчаном пласте.

Был установлен моделирующий песчаный пласт длиной 10 см и диаметром 5 см, содержащий гранулы песка диаметром 1 мм, и добавлены пропитанные деревянные частицы диаметром 0,05 мм. Размер частиц был выбран в соответствии с относительным размером выхода пор. Поры образованы в виде серии сообщающихся пустот между частицами, причем размер пор и, следовательно, выход пор зависят от размера/диаметра частиц. Система сначала была заполнена водой, и после заводнения в воду были добавлены частицы. Частицы немедленно заблокировали поры, т.е. не проникли в слой песка и не образовали пробку.

Было проведено еще одно испытание с использованием моделирующего песчаного пласта большего диаметра и гальки размером 10-17 мм. Галька сформировала систему увеличенных пор, образующую канал внутри моделирующего пласта. Вокруг гальки был набит песок, чтобы создать один канал через моделирующий пласт.

Было начато заводнение с вязкостью 10 сП, и частицы были закачаны через систему. Был осуществлен ряд заводнений с различной вязкостью (снижаемой на 2 сП с каждым последующим заводнением). Система начала закупориваться при вязкости ниже 4 сП. В качестве агента для управления вязкостью была использована растворенная в воде карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ).

Пример 8. Исследование снижения вязкости.

Clostridium thermocellum JW20 представляет собой пример бактерии, обладающей ферментативными способностями к разложению карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) и полианионной целлюлозы (ПАЦ). Продукт КМЦ был использован для повышения вязкости несущей текучей среды. Было добавлено 5% для повышения вязкости воды до 10 сП. Перед добавлением в воду КМЦ туда был добавлен раствор биогенных веществ, эквивалентный 1% по объему. Биогенными веществами является состав на основе среды Фрайера, в котором целлобиоза заменена КМЦ в соотношении 1:1 по объему.

Измерения вязкости показывают, что вязкость текучей среды изменилась с 10 сП до 1,5 сП.

Пример 9. Блокирование систем соединяющихся пор.

Схема проведения испытания была аналогична схеме исследования моделирующего песочного пласта, описанной в примере 7, и было проведено заводнение несущей текучей средой, включающей модифицированную среду Фрайера с КМЦ, СТ и деревянными частицами, составляющими 35% от объема жидкости. Химический состав был закачан в моделирующий песочный пласт и заперт там на 2 недели. Система была заполнена чистой водой, давление закачивания пришлось повысить до 12 бар (1,2 МПа), чтобы возобновить заводнение системы.

После открытия моделирующего песочного пласта было обнаружено, что частицы заблокировали систему соединяющихся пор.

Исследование демонстрирует, что можно вводить частицы в песчаный пласт посредством закачиваемой воды, перемещать их и размещать там на постоянной основе. Эта операция возможна, если вязкая текучая среда может перемещать частицы, и если вязкость может быть снижена действием микроорга-

низмов, в результате чего частицы скапливаются в порах. Подобная операция резко снижает проницаемость моделирующего песочного пласта.

Пример 9. Исследование длины пробки.

Была подготовлена схема проведения испытания, аналогичная описанной в примере 7, с использованием деревянных частиц размером 1-2 мм, и были получены одинаковые результаты. Затем длина пробки была увеличена до 15 см, и обратное давление величиной 15 бар (1,5 МПа) было превышено перед тем, как пробка была вытеснена из шланга (испытание было повторено 6 раз с одинаковым результатом).

Пример 10. Испытание шланга другой формы.

Испытание, описанное в примере 7, было повторено с использованием шланга длиной 100 см и диаметром 5 см, которому была придана форма овала (шириной 1,3 см и длиной 7,15 см). Закупоривание произошло при тех же условиях, что и в примере 7.

Пример 11. Экспериментальное исследование меловой трещины.

В образце, полученном из природного остинского мела, была выполнена искусственная трещина (см. фиг. 2). Деревянные частицы диаметром 1 мм, помещенные только в воду (без загустителя), были закачаны через трещину и немедленно образовали пробку у входа на протяжении первых 10 см трещины.

Было измерено снижение подвижности частиц и нарастание давления при образовании пробки в меловом образце (см. фиг. 3). Перепад давления в трещине перед образованием пробки составлял 0,00023 мбар (0,023 Па), а после образования пробки - 0,19803 мбар (19,8 Па), обеспечивая такой же коэффициент снижения подвижности величиной 861 (см. фиг. 3).

Для демонстрации возможности загустителя способствовать перемещению деревянных частиц к местам в трещине, удаленным от места закачивания, был проведен эксперимент в том же самом меловом образце с трещиной, сравнивая частицы диаметром 1 мм, взвешенные в воде и ксантановом загустителе. Вязкость воды, содержащей деревянные частицы размером 1 мм, была увеличена до 2000 сП посредством добавления ксантана. Когда получившуюся в результате суспензию ввели в меловую трещину, частицы смогли пройти через трещину относительно беспрепятственно. Это демонстрирует возможность загустителя облегчать перемещение закупоривающих частиц к местам в меловой трещине, удаленным от нагнетательной скважины.

Пример 12. Плаучесть деревянных частиц.

Для регулирования плаучести деревянных частиц с целью получения оптимальной суспензии при различных значениях вязкости частицы могут быть пропитаны водой или соевым раствором.

Деревянные частицы помещают в цилиндр давления, содержащий солевой раствор. Давление повышают со скоростью 2 бар/ч (0,2 МПа/ч) до требуемого значения давления, как правило, в диапазоне от 2 до 20 бар (от 0,2 до 2 МПа/ч). Частицы выдерживают при данном давлении минимум 2 дня, максимум 1 неделю. Затем давление снижают до атмосферного в течение 1 часа. Состав солевого раствора, абсолютное давление и время воздействия давления варьируют для регулирования плотности деревянных частиц.

В одном конкретном примере 50 г деревянных частиц было добавлено в выполненный из нержавеющей стали цилиндр давления объемом 200 мл. Давление повышали посредством ступенчатого закачивания солевого раствора при постоянном давлении, пока значение давления не достигло 20 бар. Давление увеличивали со скоростью 2 бар/ч (0,2 МПа/ч). Давление поддерживали при помощи нагнетательного насоса на отметке 20 бар (2 МПа) в течение 1 недели. Затем давление снизили до атмосферного со скоростью 20 бар/ч (2 МПа/ч).

Пример 13.

А) Разложение ксантана анаэробными разлагающими ксантан бактериями.

Была установлена система микроорганизмов для снижения вязкости сжиженной пробки. Сжиженная пробка состоит из биополимера на основе ксантана, анаэробных разлагающих ксантан бактерий и остатка из минеральных питательных веществ, маркерных элементов, витаминов и нитрата. Микроорганизмы работали оптимально при мезофильных условиях (20-30°C) и минерализации морской воды. В испытательной системе с 500 промилле ксантанового биополимера полное разрушение вязкости произошло в течение 2 дней (фиг. 4). Сопутствующее увеличение числа клеток подтверждает, что биополимер был использован для анаэробного роста бактерий. Время разложения сжиженной пробки может быть оптимизировано для разных значений концентрации биополимера посредством регулирования изначального числа клеток и важных биогенных веществ в сжиженной пробке.

В) Разложение полимера Eхilva (целлюлозы) бактериями Clostridium thermocellum Clostridium thermocellum может разлагать микрофибриллированный целлюлозный полимерный продукт под названием Eхilva. Eхilva видна в питательной среде как мутная взвешенная фаза в начале инкубации. По мере разложения мутность уменьшается, и в итоге питательная среда становится прозрачной в конце фазы роста (фиг. 5).

Пример 14. Двухкомпонентная пробка.

При определенных обстоятельствах закупоривание трещин может быть оптимизировано посредством применения двухкомпонентной пробки, содержащей частицы большего размера в сочетании с частицами меньшего размера, которые могут заполнять пустоты между более крупными частицами, тем самым уменьшая проницаемость пробки. Предыдущие результаты показали, что пробка, состоящая из круглых деревянных частиц

диаметром 1 мм, обеспечивает значение КСП 700-1100. Однако проницаемость такой пробки может быть дополнительно снижена за счет закачивания второй сжиженной пробки более мелких частиц (более мелкие деревянные частицы диаметром $\leq 0,2$ мм (отфильтрованные)), которые вводят для заполнения пустот между более крупными круглыми деревянными частицами диаметром 1 мм.

Для демонстрации этого принципа был проведен следующий эксперимент.

В качестве лабораторного аналога трещины была использована прозрачная трубка диаметром 0,6 см и длиной 50 см (см. фиг. 6). С обоих концов трубки были размещены два датчика перепада давления.

Изначально трубка была заполнена более крупными первичными частицами, представляющими собой круглые частицы диаметром 1 мм, поданными в трубку в виде вязкой сжиженной пробки (см. фиг. 6). Для входа в трубку частицы должны были пройти через переднее сужение сечения диаметром 0,45 см. Вязкая сжиженная пробка была необходима, чтобы избежать закупоривания переднего сужения сечения; для этой цели был использован ксантан (700 сП при 10, 1/с). Частицы не прошли через заднее сужение сечения. Заполнение первичными частицами было осуществлено посредством гравитационного дренирования. Длина образовавшейся пробки составила примерно 24,5 см в конце трубки. Был зарегистрирован КСП величиной 700 при использовании только первичных частиц после подачи в систему 500 промилле ксантана, растворенного в солевом растворе вязкостью 28 сП при 10, 1/с.

Вторичные частицы, представляющие собой деревянные частицы диаметром $\leq 0,2$ мм (7,2 вес.%) были закачаны в виде вязкой сжиженной пробки, содержащей 500 промилле ксантана. Для получения однородной сжиженной пробки вторичных частиц закачивание было осуществлено посредством совместной подачи растворителя (загустителя) и массы деревянных частиц, и был использован встроенный миксер для смешивания частиц с загустителем (см. фиг. 6, верхний рисунок). Совместная подача отдельных компонентов сжиженной пробки является практичной для регулирования соотношения частиц и загустителя во время проведения экспериментальных исследований.

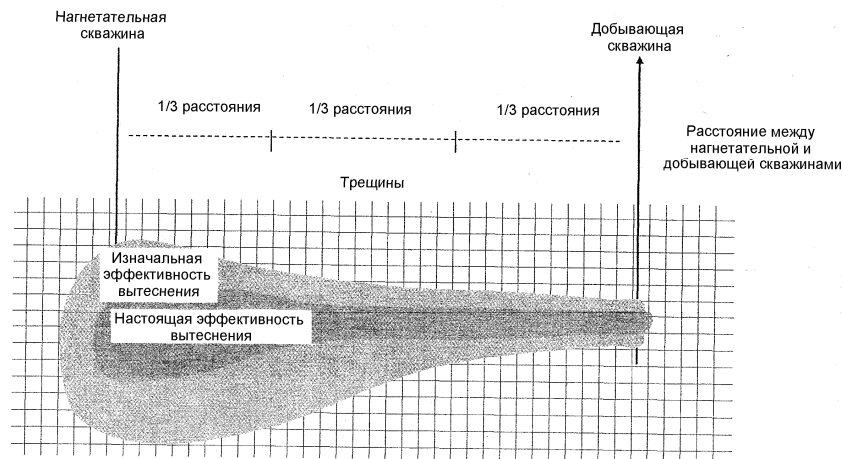
Введенные вторичные частицы закупорили первую часть (12,1 см) пробки при перепаде давления DP1. Вычисленное значение КСП в сравнении с пробкой из первичных частиц составило 728 для первой части пробки (0-12,1 см), демонстрируя значительное снижение проницаемости по сравнению с отдельно взятой первичной пробкой.

На фиг. 7 представлен график зависимости давления (мбар) от времени (с) при скорости потока 20 мл/мин для двухкомпонентной пробки, выполненной из частиц диаметром 1 мм и частиц диаметром $\leq 0,2$ мм. Проведенное испытание показало, что двухкомпонентная пробка может выдерживать давление 11400 мбар (1,14 МПа) и выше.

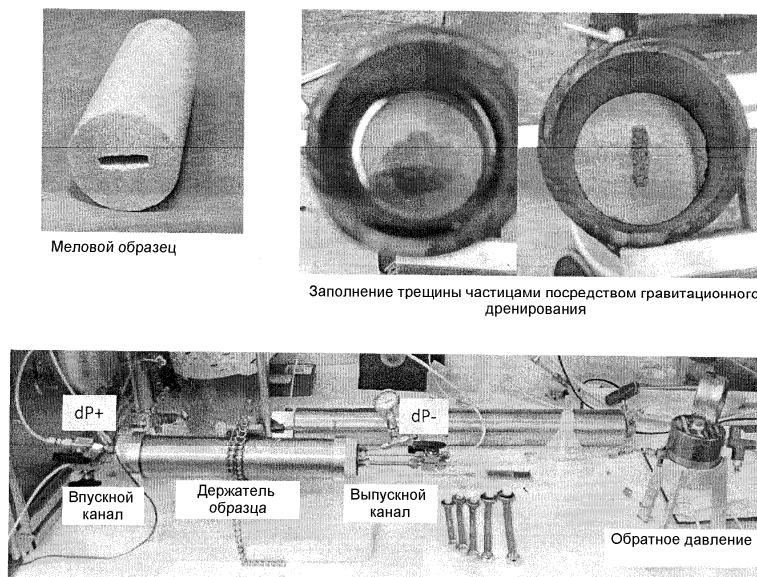
ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ закупоривания нефтяного пласта, включающий введение в пласт состава, содержащего:
 - (a) лигноцеллюлолитические микроорганизмы или лигноцеллюлолитические ферменты;
 - (b) твердые частицы, которые: (i) являются сферическими, (ii) имеют сердцевину, которая является недеформируемой, и наружный слой, который является деформируемым, и (iii) имеют диаметр от 0,2 мм до 5 мм; и
 - (c) загуститель, который: (i) содержит целлюлозу, гемицеллюлозу или их производное, и (ii) является субстратом для микроорганизмов или ферментов, указанных в п.(a), где состав состоит на 25-70 об.% из твердых частиц; затем микроорганизмы или ферменты разлагают загуститель со снижением его вязкости, побуждая таким образом твердые частицы образовывать пробку внутри нефтяного пласта.
2. Способ по п.1, в котором микроорганизмы представляют собой бактерии *Clostridium thermocellum* или *Acidothermus cellulolyticus*, или ферменты получены от бактерий *Clostridium thermocellum* или *Acidothermus cellulolyticus*.
3. Способ по п.1 или 2, в котором загуститель содержит полианионную целлюлозу или микрофибриллированную целлюлозу.
4. Способ по любому из пп.1-3, в котором загуститель содержит карбоксиметилцеллюлозу.
5. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором твердые частицы имеют плотность, примерно равную плотности воды.
6. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором твердые частицы по существу одинаковы по размеру.
7. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором твердые частицы получены из древесины или продукта переработки древесины.
8. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором состав содержит первую совокупность твердых частиц и вторую совокупность твердых частиц, причем указанная первая совокупность по меньшей мере в пять раз крупнее, чем указанная вторая совокупность.
9. Способ по любому из пп.1-6, в котором состав содержит коллоидный раствор, содержащий дисперсионную среду и диспергированную фазу, в котором твердые частицы представляют диспергированную фазу.
10. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором состав является водным составом.

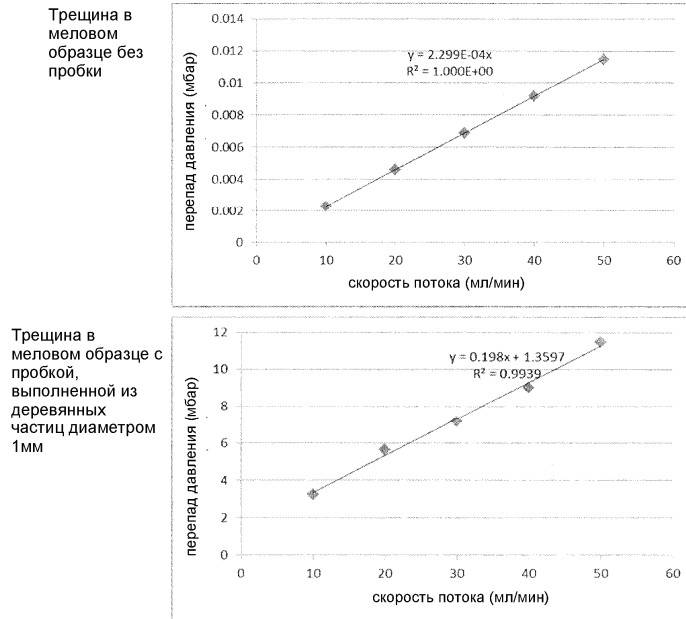
11. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором состав имеет вязкость 5-15 сП.
12. Состав для закупоривания нефтяного пласта, содержащий:
- (a) лигноцеллюлолитические микроорганизмы или лигноцеллюлолитические ферменты;
 - (b) твердые частицы, которые: (i) являются сферическими, (ii) имеют сердцевину, которая является недеформируемой, и наружный слой, который является деформируемым, и (iii) имеют диаметр от 0,2 до 5 мм; и
 - (c) загуститель, который (i) содержит целлюлозу, гemicеллюлозу или их производное, и (ii) является субстратом для микроорганизмов или ферментов, указанных в п.(a); где состав состоит на 25-70 об.% из твердых частиц.
13. Состав по п.12, в котором твердые частицы получены из древесины или продукта переработки древесины.
14. Состав по п.12 или 13, дополнительно содержащий питательную среду.
15. Способ извлечения нефти из нефтяного пласта, включающий введение закачиваемой жидкости в указанный пласт, содержащий пробку из твердых частиц, образованную в соответствии со способом по любому из пп.1-11, и извлечение нефти из указанного пласта.
16. Способ извлечения нефти из нефтяного пласта, включающий закупоривание нефтяного пласта способом по любому из пп.1-11, введение закачиваемой жидкости в указанный пласт и извлечение нефти из указанного пласта.



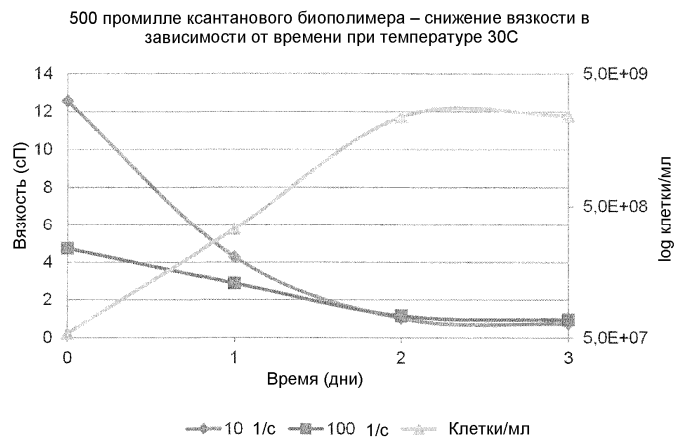
Фиг. 1



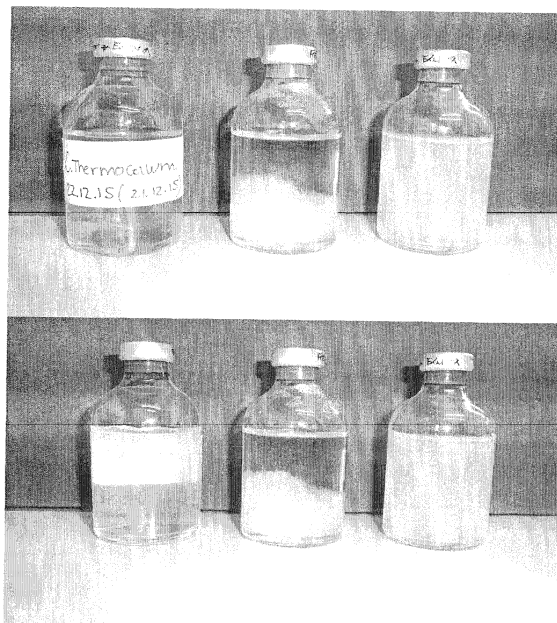
Фиг. 2



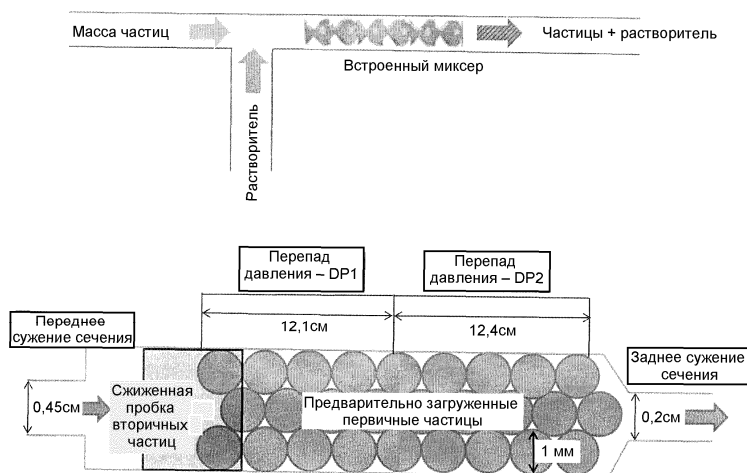
Фиг. 3



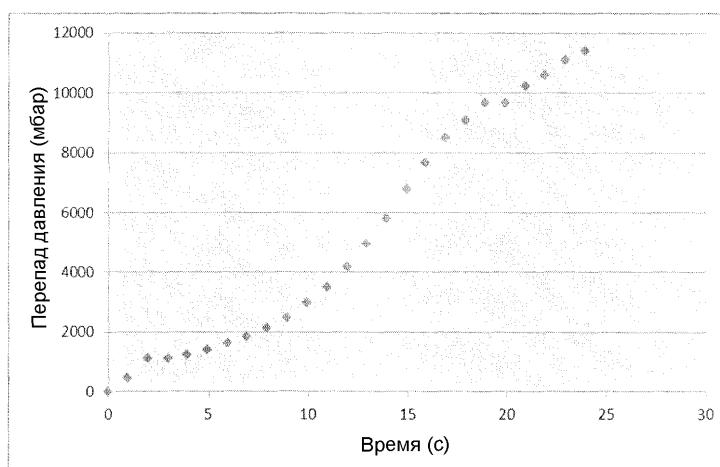
Фиг. 4



Фиг. 5



Фиг. 6



Фиг. 7

