

УДК 622.276

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЛЬТРАЦИОННЫХ И РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНОГО ГЕЛЯ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ НЕФТЕОТДАЧИ ПЛАСТОВ

Нажису¹,
Narisu33@126.com

Ерофеев Владимир Иванович¹,
erofeevvi@mail.ru

Лу Цзиньлун²,
1461284070@qq.com

Ван Вэй²,
739497456@qq.com

¹ Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

² Северо-восточный нефтяной университет,
Китай, 163000, г. Дацин, ул. Развития, 199.

Актуальность. Полимерное заводнение широко применяется на практике при разработке нефтяных месторождений. Высококонцентрированные растворы полимера с высокой массовой концентрацией обладают повышенной вязкоэластичностью, но с увеличением массовой концентрации полимерного раствора возникает проблема о совместимости между размером агрегата молекул полимера и размером пор в пласте. Cr^{3+} полимерный гель, основанный на внутримолекулярном сшивании молекул, имеет меньший размер агрегата и хорошую совместимость с пластом, поэтому очень актуальными являются исследования эффекта гелеобразования.

Цель: исследование фильтрационных и реологических свойств водного геля на основе полиакриламида в присутствии ацетата хрома для повышения нефтеотдачи пластов.

Методы: физическое моделирование процесса нефтевытеснения и процесса фильтрации жидкости при пластовых условиях на фильтрационной установке, определение вязкости полимерного геля на вискозиметре Брукфилда DV-II, измерение размера полимерного молекулярного клубка D_h на установке Brookhaven BI-200SM, широкоугольная динамическая/статическая система рассеяния света (Brookhaven Instruments Corp., США), определение вязкоэластичности с помощью реометра Harkel0.

Результаты. Регулированием массовой концентрации полимерного раствора, степени минерализации воды и соотношения содержания полимера к хрому ($w(P/Cr^{3+})$) можно получить Cr^{3+} полимерную гелевую систему, основанную на внутримолекулярном сшивании молекул с меньшим размером молекулярной агрегации и большим фильтрационным сопротивлением. После реакции внутримолекулярного сшивания полимерного раствора, с одной стороны, вязкоэластичность системы значительно улучшается и коэффициент вытеснения нефти из пластов увеличивается. С другой стороны, реакция внутримолекулярного сшивания молекул снижает гибкость агрегатов полимерной молекулы, повышает их жесткость, ухудшает их деформируемость в процессе прохождения через поры и увеличивает задержки молекул полимера в слое с высокой проницаемостью пласта. Cr^{3+} полимерная гелевая система не только обладает хорошей приемистостью, но может также постепенно достигать более высокого давления нагнетания, за счет этого увеличивается коэффициент охвата пласта. В итоге коэффициент извлечения нефти с применением системы полимерного геля становится выше, чем коэффициент извлечения нефти из пласта с использованием системы полимерного раствора.

Ключевые слова:

Полимерный гель, внутримолекулярное сшивание полимерных молекул, вязкоэластичность, размер молекулярного клубка, фильтрационное сопротивление, повышение нефтеотдачи.

Введение

Известно, что, когда разработка нефтяного месторождения выходит на среднюю и позднюю стадии эксплуатации из-за неоднородности пласта, большая часть нагнетаемой воды поглощается слоем с высокой проницаемостью и микроскопическими порами в слое и это приводит к снижению коэффициента охвата и вытеснения нефти [1–3]. Для увеличения коэффициента охвата и вытеснения нефти раствор полимера и полимерного геля обычно добавляют в скважину нагнетания воды и блокируют слой с высокой проницаемостью [4, 5]. Высококонцентрированный полимерный раствор

обладает высокой вязкоэластичностью и может значительно уменьшить содержание остаточной нефти в залежи [6, 7]. Также с увеличением массовой концентрации полимерного раствора увеличивается физическое сцепление между молекулами полимера и увеличивается размер агрегатов молекул полимера и неизбежно возникает проблема совместимости между размером агрегата молекул полимера и размером пор в пласте [8–11]. Поэтому полимерные гелевые системы, основанные на внутримолекулярном сшивании молекул, имеют меньший размер агрегата и хорошую совместимость с пластом и за счет этого могут проникать более

глубоко в пласт [11–16]. В связи с этим, принимая геологические характеристики пласта и свойства флюидов месторождения Дацин (КНР) в качестве исходных данных, в данной работе оптимизированы системы полимерного геля, основанные на внутримолекулярном сшивании с меньшим размером молекулярной агрегации и большим фильтрационным сопротивлением, а также исследованы их свойства по вязкоэластичности, размерам молекулярного клубка и эффекту вытеснения нефти из пласта (керн).

Экспериментальная часть

Материалы эксперимента. Полимер представляет собой сухой порошок частично гидролизованного полиакриламида, полученный Daqing Refining & Chemical Company. Относительная молекулярная масса $2500 \cdot 10^4$, эффективное содержание 88 %. Сшивающий агент представляет собой ацетат хрома, синтезированный в емкости с эффективным содержанием Cr^{3+} 1,52 %. Модификатор минерализации представляет собой NaCl, эффективное содержание 100 %. Образец модельной нефти с вязкостью 9,8 мПа·с при 45 – состоял из керосина и обезвоженной нефти Дацинского нефтяного месторождения. Вода для эксперимента использовалась из нагнетательных скважин Дацинского нефтяного месторождения, массовые концентрации ($\text{K}^+ + \text{Na}^+$), Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} и HCO_3^- составляют 1680, 40, 15, 1046, 134, 330 и 2013 мг/л соответственно. Общая степень минерализации составляет 5258 мг/л, а значение pH равно 8,5.

Керны. В эксперименте были использованы искусственные керны, изготовленные из кварцевых песков, цементированных эпоксидной смолой. Проницаемость искусственных кернов измерялась газом. Керны с различной проницаемостью были

изготовлены путем использования смесей кварцевого песка с различным размером зерна и содержанием эпоксидной смолы. В экспериментах по фильтрации использовались цилиндрические керны, размер составлял $\varnothing 2,5 \times 10$ см, проницаемость равна $1300 \cdot 10^{-3}$ мкм² (рис. 1, а). Керны, используемые для проведения экспериментов по вытеснению нефти из керн, были однородными по слоям и длинными, прямоугольной формы, размером $4,5 \times 4,5 \times 30$ см. Керн состоял из трех слоев: с высокой, средней и низкой проницаемостью (рис. 1, б). Проницаемость слоев составляла $2800 \cdot 10^{-3}$, $8002 \cdot 10^{-3}$ и $200 \cdot 10^{-3}$ мкм² соответственно [17–19].

Аппаратура. Вязкость был измерена с использованием вискозиметра Брукфилд DV-II, температура испытания составляла 45 °С. Размер полимерного молекулярного клубка Dh был измерен на установке Brookhaven BI-200SM, широкоугольной динамической/статической системе рассеяния света (Brookhaven Instruments Corp., США). Вязкоэластичность измерялась с помощью реометра Harke100, температура испытания составляла 45 °С. Характеристики потока полимерного раствора были испытаны с использованием устройства для фильтрационного эксперимента. Экспериментальная установка состояла из насоса, датчика давления, держателя керн, ручного насоса для создания горного давления, промежуточного контейнера и других деталей. За исключением насоса и ручного насоса, остальные детали были помещены в термостат с температурой 45 °С. Фильтрационные эксперименты проводили при температуре 45 °С (рис. 2).

Метод синтеза полимерного геля. Определенное количество полимера постепенно при перемешивании добавляли в воду, которая содержала модификатор с различной степенью минерализации, затем перемешивали еще 2 ч, чтобы полностью ра-

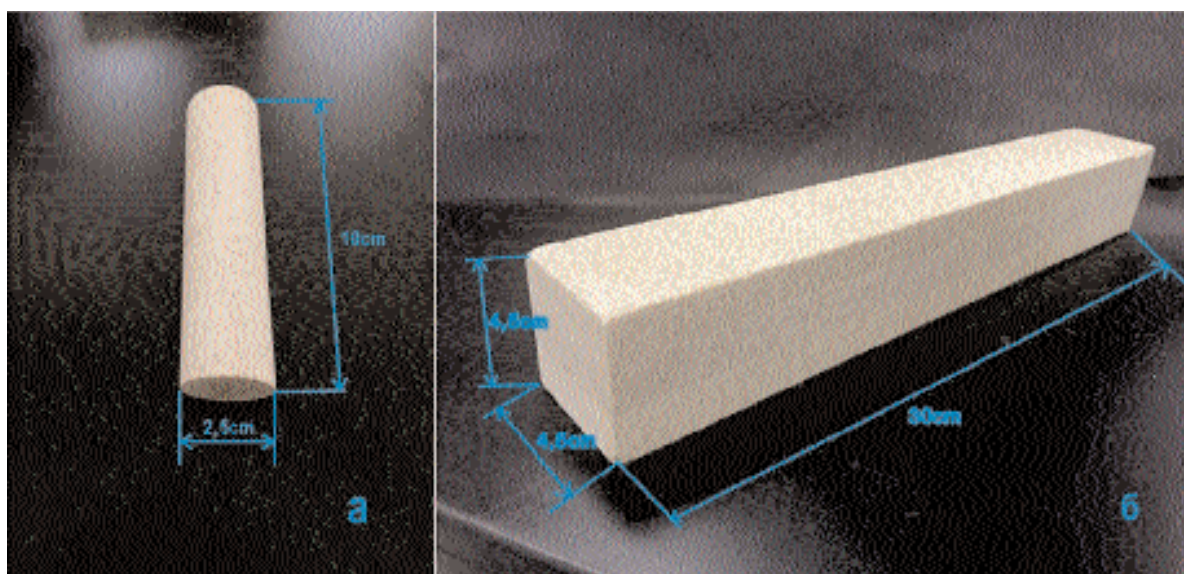


Рис. 1. Структуры искусственного керн

Fig. 1. Structure of the artificial core

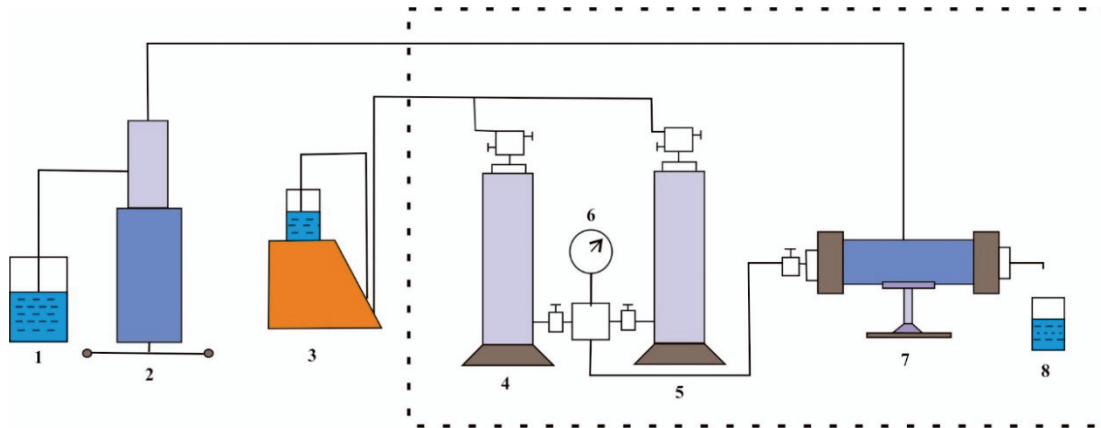


Рис. 2. Принципиальная схема установки для определения фильтрации жидкости и коэффициента извлечения нефти при моделировании пластовых условий: 1 – химический стакан; 2 – ручной насос; 3 – поршневой насос; 4 – контейнер с водой; 5 – контейнер с полимером; 6 – датчик; 7 – кернодержатель; 8 – мерник

Fig. 2. Schematic diagram of the installation for studying filtration of liquids and oil recovery factor in simulation of reservoir conditions: 1 is the beaker; 2 is the manual pump; 3 is the plunger pump; 4 is the container with water; 5 is the container with polymer; 6 is the plunger sensor; 7 is the core holder; 8 is the collector

створился полимер. После этого при перемешивании было добавлено определенное количество сшивающего агента. Затем эффективность полимерного раствора и его свойства были испытаны в экспериментах после проведения эксперимента в течение 50 мин при температуре резервуара 45 °С.

Результаты и их обсуждение

Оптимизация состава полимерного геля. В качестве основных факторов при проведении эксперимента были выбраны: концентрация полимера (c , $\text{мг}\cdot\text{л}^{-1}$), степень минерализации воды ($w(\text{NaCl})$) и соотношение содержания полимера к содержанию хрома ($w(\text{П}/\text{Cr}^{3+})$). Результаты экспериментов и соответствующий анализ диапазона R представлены в табл. 1, 2 соответственно. В табл. 3 представлен коэффициент сопротивления и коэффициент остаточного сопротивления полимерного раствора. На рис. 3 показаны зависимости нагнетательного давления и относительного объема закачки $V_{\text{зац}}/V_{\text{пор}}$ воды и растворов полимерного геля ($V_{\text{зац}}$ – объем закачки жидкости, $V_{\text{пор}}$ – объем пор зерна).

Характеристики фильтрации полимерных растворов и полимерных гелей обычно оценивают по коэффициенту сопротивления и коэффициенту остаточного сопротивления, которые являются техническими индикаторами, описывающими количество удерживания химического вытесняющего агента в пористой среде. Определение коэффициентов F_R и F_{RR} проводили по формулам (1), (2) [20]:

$$F_R = \frac{\partial P_2}{\partial P_1}; \quad (1)$$

$$F_{RR} = \frac{\partial P_3}{\partial P_1}, \quad (2)$$

где F_R – коэффициент сопротивления, ед.; F_{RR} – коэффициент остаточного сопротивления, ед.; δP_1 –

перепад давления в процессе заводнения, Па; δP_2 – перепад давления в процессе химического заводнения, Па; δP_3 – перепад давления в процессе последующего заводнения, Па.

Таблица 1. Результаты фильтрационных экспериментов
 Table 1. Results of seepage experiment

Номер эксперимента Experiment number	Массовая концентрация полимерного раствора, c , $\text{мг}\cdot\text{л}^{-1}$ Mass concentration of polymer solution, c , mg/L	$w(\text{NaCl})$, %	$w(\text{П}/\text{Cr}^{3+})$	Вязкость, μ , $\text{мПа}\cdot\text{с}$ Viscosity, μ , $\text{mPa}\cdot\text{s}$	Коэффициент сопротивления Resistance coefficient	Коэффициент остаточного сопротивления Residual resistance coefficient
1	700	0	4	16,1	7,5	13,0
2	700	0,2	8	14,1	7,0	5,6
3	700	0,4	16	13,15	5,3	3,4
4	700	0,6	32	11,8	4,5	3,1
5	1000	0	8	36	10,6	8,9
6	1000	0,2	4	27,5	316,5	316,5
7	1000	0,4	32	26,8	6,6	2,6
8	1000	0,6	16	23,2	7,3	6,1
9	1300	0	16	52,3	28,0	7,1
10	1300	0,2	32	44,1	11,4	5,4
11	1300	0,4	4	38,8	391,7	433,3
12	1300	0,6	8	33,2	44,3	32,9
13	1600	0	32	79,7	12,9	5,7
14	1600	0,2	16	60,2	17,0	7,8
15	1600	0,6	4	49,9	391,7	433,3
16	1600	0,4	8	54,8	70,0	106,4

Из табл. 1 и рис. 3 видно, что массовая концентрация полимера, $w(\text{NaCl})$ и $w(\text{П}/\text{Cr}^{3+})$ влияют на эффект гелеобразования и характеристики фильтрации. С изменением $w(\text{NaCl})$ и $w(\text{П}/\text{Cr}^{3+})$ вязкость полимерного раствора с разной массовой концентрацией уменьшается, что указывает на то, что в растворе не было межмолекулярного сшивания молекул полимера. В некоторых экспериментах в полимерном растворе происходила реакция вну-

тримолекулярного сшивания молекул полимера (рис. 4) и получалась система с хорошим гелеобразующим эффектом. Однако по сравнению с той же массовой концентрацией раствора полимера коэффициент сопротивления и остаточный коэффициент сопротивления значительно увеличивался, а давление на этапе последующего заводнения ядра было выше, чем давление на стадии полимерного заводнения.

В нормальных условиях реакции сшивания молекул полимера сшивающий агент ацетата хрома, добавленный к полимерному раствору, сначала ионизируется в ион хрома и ацетатный ион, далее ион хрома гидролизует и образуется полиядерный гидроксильный лиганд, затем через реакции координации полиядерного гидроксильного лиганда и карбоксильной группы в полимерной цепи образуется полимерный гель. Однако в данном эксперименте вода, используемая для подготовки раствора полимера, представляет собой выделенную из нефтесодержащей жидкости щелочную сточную воду нефтяного месторождения, поэтому ион хрома, полученный ацетатным гидролизом, сначала реагирует с OH^- и образует комплекс $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Поскольку $\text{Cr}(\text{OH})_3$ практически не ионизируется для образования ионов хрома в водном растворе, а это означает, что количество ионов хрома в растворе будет уменьшаться.

Таблица 2. Анализ диапазона коэффициента сопротивления и коэффициента остаточного сопротивления

Table 2. Analysis of the range of resistance coefficient and residual resistance coefficient

Параметры Parameters	Фактор Factor	Массовая концентрация полимерного раствора, c , $\text{мг}\cdot\text{л}^{-1}$ Mass concentration of polymer solution, c , mg/L	$w(\text{NaCl})/\%$	$w(\text{П}/\text{Cr}^{3+})$
Коэффициент сопротивления Resistance coefficient	K1	6,1	14,8	276,8
	K2	85,2	87,9	33,0
	K3	118,8	118,4	14,4
	K4	122,9	31,5	8,8
	R1	112,7	103,6	268,0
Коэффициент остаточного сопротивления Residual resistance coefficient	K5	6,3	8,7	299,0
	K6	83,5	83,8	38,4
	K7	119,7	218,2	6,1
	K8	138,3	37,1	4,2
	R2	132,0	209,5	292,9

Когда отношение $w(\text{П}/\text{Cr}^{3+})$ большое в полимерном растворе, из-за влияния OH^- -групп в воде, количество полиядерных гидроксильных лигандов, образующихся при гидролизе ионов хрома в растворе, невелико, и уменьшается вероятность протекания реакции сшивания. В данном случае изменение массовой концентрации полимера или степени минерализации мало влияет на улучшение эффекта гелеобразования. Когда отношение $w(\text{П}/\text{Cr}^{3+})$ небольшое в растворе полимера, хотя OH^- -группы в приготовленной воде снижают концентрацию ионов хрома, количество ионов хрома, присутствующих в растворе, относительно высокое, а количество многоядерного гидроксильного

лиганда, образующегося при гидролизе, также относительно большое. В этом случае повышение концентрации полимера и увеличение степени минерализации воды будут повышать эффект гелеобразования. Это связано с тем, что, когда массовая концентрация полимера низкая, расстояние между молекулами полимера, диспергированными в растворе, большое, степень сцепления низкая, а размер молекулярного агрегата полимера будет небольшой. В данном случае повышение степени минерализации приготовленной воды приведет к сжатию молекулярной цепочки полимера и уменьшению внутреннего пространства у молекулы полимера. Поэтому полиядерному гидроксильному лиганду становится трудно проникать внутрь полимерной молекулярной цепи и вероятность реакции сшивания уменьшается. Однако с увеличением массовой концентрации полимера размер агрегатов его молекул увеличивается, внутреннее пространство у молекул полимера повышается и полиядерные гидроксильные лиганды легко проникают внутрь полимерных молекулярных цепей [21].

Таблица 3. Коэффициент сопротивления и коэффициент остаточного сопротивления полимерного раствора

Table 3. Resistance coefficient and residual resistance coefficient of polymer solution

Полимер Polymer	Массовая концентрация полимерного раствора, c , $\text{мг}\cdot\text{л}^{-1}$ Mass concentration of polymer solution, c , mg/L	Вязкость μ , $\text{мПа}\cdot\text{с}$ Viscosity, μ , $\text{mPa}\cdot\text{s}$	Коэффициент сопротивления Resistance coefficient	Коэффициент остаточного сопротивления Residual resistance coefficient
Частично гидролизован- ный полиакриламид Partially hydrolyzed polyacrylamide	700	16,1	5,6	1,4
	1000	36	5,6	1,8
	1300	52,3	5,4	3,8
	1600	79,7	13,3	2,9

Согласно теории растворов Флори–Хаггинса [22], реакция сшивания молекул полимера происходит в пределах диапазона «клетка» вокруг полиядерного гидроксильного лиганда, поэтому происходит ли реакция сшивания, зависит от того, будут ли две карбоксильные группы полимера находиться в «клетке» вокруг полиядерного гидроксильного лиганда или на достаточном расстоянии, на котором может протекать реакция сшивания молекул полимера. В этом случае соответствующее увеличение степени минерализации воды хотя и вызовет определенное сжатие молекулярной цепи полимера и уменьшение внутреннего пространства полимерной молекулы, это мало повлияет на процесс миграции полиядерного гидроксильного лиганда в молекулярную цепь полимера и наоборот, сжатие молекулярной цепи также в некоторой степени будет приводить к уменьшению расстояния между карбоксильной группой и полиядерными гидроксильными лигандами. Таким образом, соот-

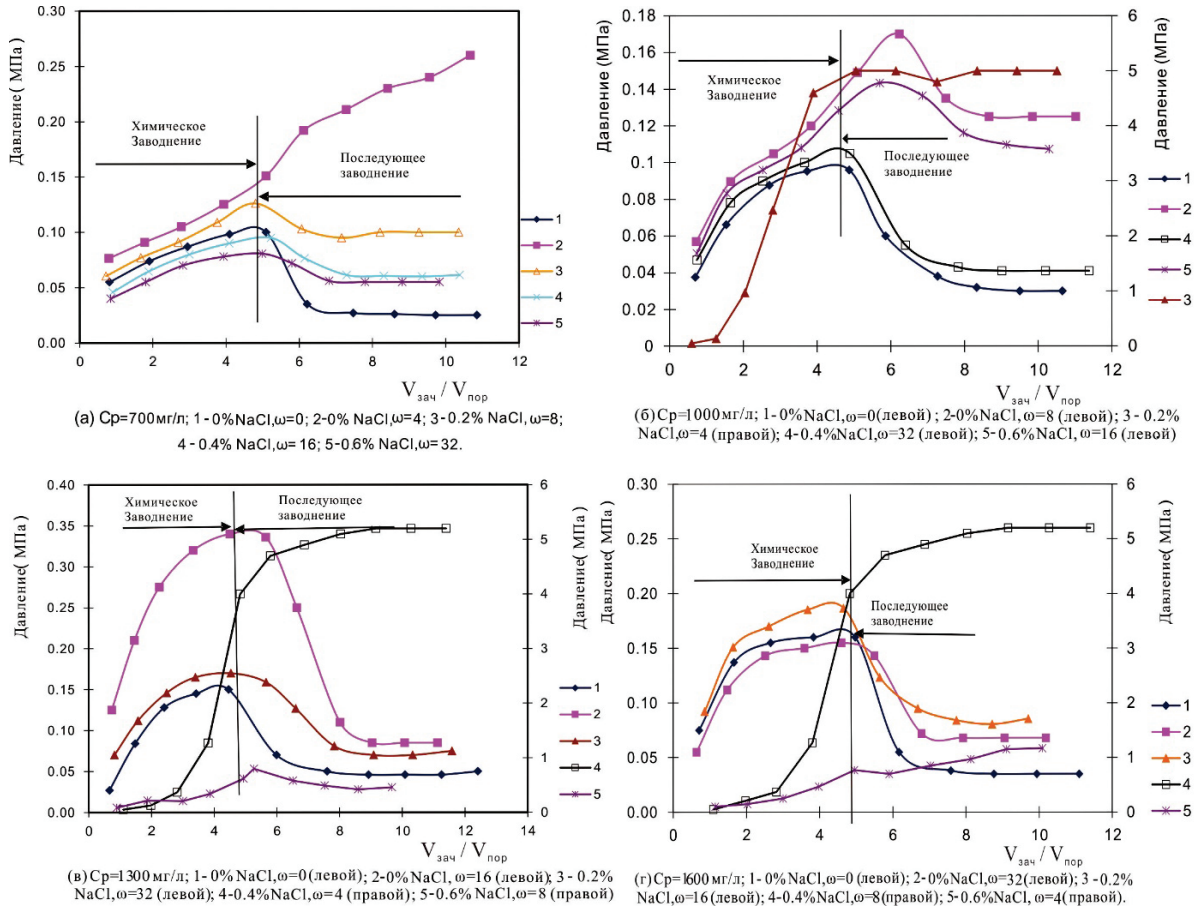


Рис. 3. Зависимости нагнетательного давления и относительного объема закачки $V_{\text{зач}}/V_{\text{пор}}$ воды и растворов полимерного геля
 Fig. 3. Dependence of injection pressure and relative volume $V_{\text{inj}}/V_{\text{pore}}$ of injection water and solutions of the polymer gel

ветствующее повышение степени минерализации воды увеличивает вероятность появления двух карбоксильных групп в «клетке» вокруг полядерного гидроксильного лиганда и улучшает эффект гелеобразования.

Кроме того, после протекания реакций внутримолекулярного сшивания полимерных молекул под действием сшивающего агента жесткость полимерного молекулярного клубка увеличивается,

а способность деформирования молекулы полимера становится хуже при прохождении через поры керна, в результате этого возникают механические напряжения, что приводит к задержкам молекул полимера в порах керна и уменьшению коэффициента сопротивления. На последующей стадии заводнения, с связи с тем, что ионы хрома, которые не участвовали в реакции сшивания молекул полимера в керна, были удалены с добываемой жид-

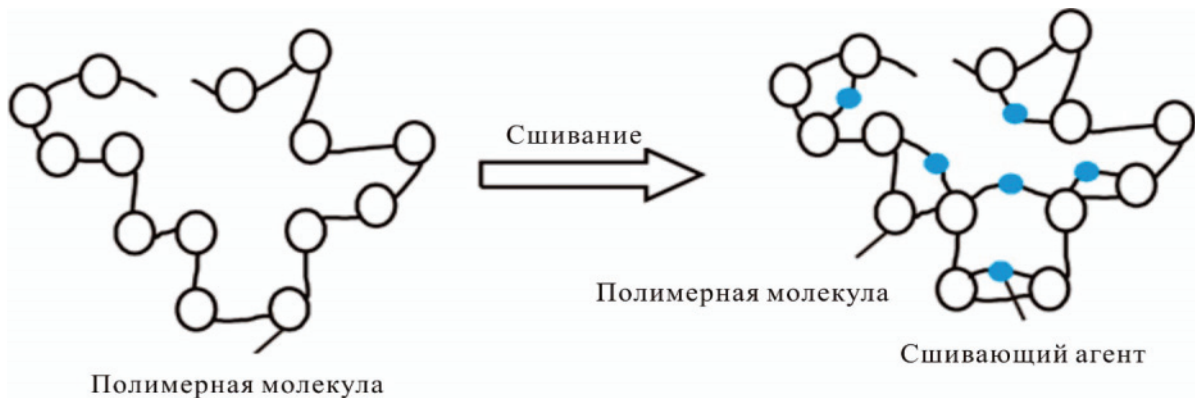


Рис. 4. Принципиальная схема внутримолекулярного сшивания полимеров

Fig. 4. Schematic diagram of intramolecular cross-linking of polymers

костью, степень минерализации жидкости уменьшилась. В результате внутреннее пространство молекул полимера уменьшилось, толщина двойного электрического слоя полимерной цепи и размер молекулярного клубка полимера увеличились. Также усиливается способность закупоривания пор и каналов в керне и возникает уникальное состояние – когда коэффициент остаточного сопротивления становится выше коэффициента сопротивления, которое очень благоприятно для увеличения нефтеотдачи пластов с помощью полимерного заводнения.

В табл. 4 представлены результаты изменения вязкости полимерного геля со временем, номер экспериментов совпадает с фильтрационными экспериментами. Из табл. 4 следует, что степень минерализации раствора и $w(\text{П}/\text{Cr}^{3+})$ влияют на вязкость полимерного геля. После подготовки раствора (меньше 1h), с увеличением степени минерализации раствора, вязкость полимерного геля уменьшается. В экспериментах 6, 11, 15 и 16 вязкость полимерного геля увеличивается до более 100000 мПа·с после подготовки раствора в течение 24 ч, т. е. при низком значении отношения $w(\text{П}/\text{Cr}^{3+})$ вязкость полимерного геля значительно увеличивается.

Таблица 4. Изменение вязкости полимерного геля со временем (единица измерения мПа·с)

Table 4. Change in viscosity of the polymer gel with time (mPa·s)

Номер эксперимента Experiment number	Час/Hour					
	0	1	3	6	12	24
1	16,1	14,1	12,8	14,7	15,4	18,7
2	14,1	14	12,6	14,6	14,8	27,8
3	13,15	12	12,2	14,5	14,9	22,2
4	11,8	11,5	11,7	13,4	14,1	42,6
5	26,5	26,7	27,5	27,6	49,8	189,5
6	20,35	20,2	23	21,35	55	>100000
7	25,1	25,2	26,6	25,2	37,2	53,3
8	21,8	22,8	23,7	23,3	34,5	61,5
9	45,3	44,7	44,1	43,7	51,2	200,5
10	41,5	40,8	41	41,8	47,9	184,5
11	29,1	28,1	44,5	191,5	42000	>100000
12	29,5	33,1	43,6	73,6	1050	65000
13	72,6	72,8	72,9	76,5	80,5	88,5
14	50,4	52,4	61,8	62,5	70,2	190
15	46,2	46,3	47,8	66,9	264,9	>100000
16	37,9	41,9	46,5	22000	>100000	>100000

Таким образом, когда полимерные растворы при приготовлении имеют щелочную среду за счет соответствующего уменьшения значения отношения $w(\text{П}/\text{Cr}^{3+})$ при регулировании концентрации полимерного раствора и степени минерализации воды, можно получить полимерную гелевую систему с уникальными характеристиками фильтрации и внутримолекулярным сшиванием молекул. Анализ результатов фильтрационных экспериментов показывает, что для коэффициента сопротивления важно влияние степени изменения каждого фактора, полученного фильтрационным экспериментом,

на экстремальное число R: $w(\text{П}/\text{Cr}^{3+}) > \text{массовая концентрация полимерного раствора} > w(\text{NaCl})$.

Оптимальный состав полимерного раствора: массовая концентрация полимерного раствора 1300 мг·л⁻¹, $w(\text{NaCl})$ 0,4 %, $w(\text{П}/\text{Cr}^{3+})$ 4; массовая концентрация полимерного раствора 1600 мг·л⁻¹, $w(\text{NaCl})$ 0,6 %, $w(\text{П}/\text{Cr}^{3+})$ 4. В условиях оптимального состава полимерного раствора коэффициент сопротивления полимерного геля составляет 391,7. Для остаточного коэффициента сопротивления важное значение имеет влияние степени изменения каждого фактора, полученного фильтрационным экспериментом, на экстремальное число R: $w(\text{П}/\text{Cr}^{3+}) > w(\text{NaCl}) > \text{массовая концентрация полимерного раствора}$. В условиях оптимального состава полимерного раствора остаточный коэффициент сопротивления полимерного геля составляет 433,3.

Таким образом, в условиях нефтяного пласта оптимальный состав внутримолекулярной сшитой полимерной гелевой системы: массовая концентрация полимерного раствора в пределах 1300...1600 мг·л⁻¹, $w(\text{NaCl})$ 0,4...0,6 %, $w(\text{П}/\text{Cr}^{3+})$ 4...6.

Вязкоэластичность полимерной гелевой системы. По результатам фильтрационных экспериментов были приготовлены растворы полимерного геля, которые имеют хороший эффект гелеобразования и измерена их вязкоэластичность. Сравнения модуля накопления, модуля потери и первого градиента нормальных напряжений соответствующей системы показаны на рис. 5. Из рис. 5 видно, что в условиях одинаковой массовой концентрации полимерного геля модуль накопления G' , модуль потерь G'' и первый градиент нормальных напряжений N_1 раствора полимерного геля больше, чем для полимерного раствора, и вязкоэластичность повышается со степенью сшивания. Согласно модели Максвелла [23], можно получить:

$$G' = \eta \omega^2 / (1 + \tau^2 \omega^2), \quad G'' = \eta \omega / (1 + \tau^2 \omega^2), \quad (3)$$

где η – вязкость, мПа·с; ω – угловая скорость, рад/с; τ – время релаксации, с.

Из формул (3) видно, что, когда частота колебаний (угловая скорость ω) невысокая, вязкоэластичность системы сильно зависит от времени релаксации (τ). В это время для полимерного раствора между полимерными молекулярными цепями нет сильных химических связей, степень растяжения достаточно велика, агрегаты полимерных молекул более гибкие и степень свободы движения сегмента выше, в структуре молекулярной цепи могут происходить большие изменения под действием внешних сил, за счет этого в системе может наблюдаться явление гистерезиса с достаточно большим временем релаксации.

Для системы полимерного геля из-за внутримолекулярного сшивания за счет координационных связей усиливается жесткость агрегатов полимерной молекулы, в главной полимерной цепи трудно произвести большие изменения под действием внешних сил, даже если и происходит деформация, она может быстро восстановиться. Время за-

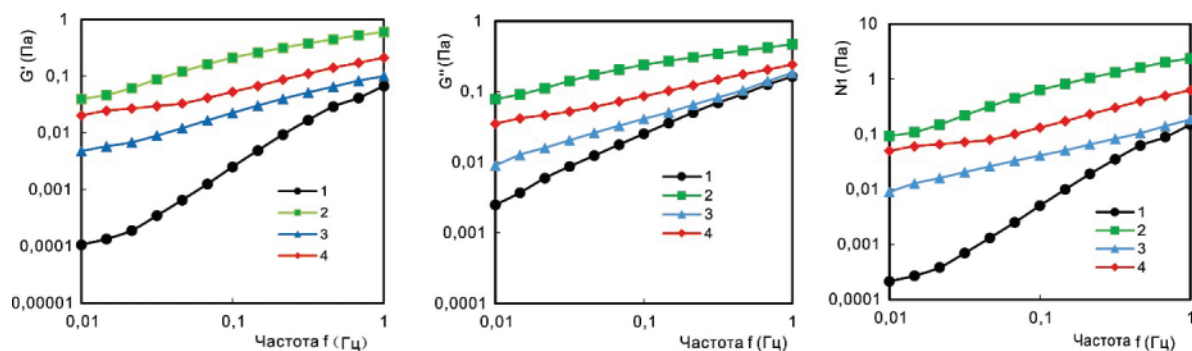


Рис. 5. Сравнение вязкоэластичности между полимерным раствором и полимерным гелем. 1 – полимерный раствор с массовой концентрацией 1600 мг/л; 2 – полимерный раствор с массовой концентрацией 2200 мг/л; 3 – полимерный гель ($c=1300$ мг/л, $w(\text{NaCl})=0,6$; $w(\text{Pi}/\text{Cr}^{3+})=8$); 4 – полимерный гель ($c=1600$ мг/л, $w(\text{NaCl})=0,4$; $w(\text{Pi}/\text{Cr}^{3+})=8$)

Fig. 5. Viscoelasticity comparison between polymer solution and polymer gel. 1 – polymer solution with concentration of 1600 mg/L; 2 – polymer solution with concentration of 1600 mg/L; 3 – crosslinked polymer gel ($c=1300$ mg/L, $w(\text{NaCl})=0,6$; $w(\text{Pi}/\text{Cr}^{3+})=8$); 4 – crosslinked polymer gel ($c=1600$ mg/L, $w(\text{NaCl})=0,4$; $w(\text{Pi}/\text{Cr}^{3+})=8$)

держки системы и время релаксации системы являются короткими, поэтому G' , G'' и N_1 системы полимерного геля значительно больше, чем G' , G'' и N_1 для полимерного раствора. После того как в полимерном растворе произойдет реакция внутримолекулярного сшивания, с увеличением сшивающего эффекта, усиливается жесткость полимерных молекулярных агрегатов, ослабляется деформируемость, улучшается способность восстанавливать деформацию, сокращается время релаксации и повышается вязкоэластичность. С увеличением частоты колебаний возрастает влияние угловой скорости ω и координационные связи с более низкой энергией на полимерной молекулярной цепи в полимерной гелевой системе начинают разрушаться, гибкость агрегатов полимерных молекул возрастает, время задержки системы увеличивается, постепенно приближается к вязкоэластичности полимерных растворов с одинаковой массовой концентрацией, поэтому, когда частота колебаний полимерной системы относительно велика, G' , G'' и N_1 системы полимерного геля близки к G' , G'' и N_1 полимерного раствора.

Таблица 5. Результаты измерения размера молекулярного клубка D_h в полимерных гелях

Table 5. Results of measuring the molecular coil size D_h in polymer gels

Массовая концентрация полимерного раствора c , мг·л ⁻¹ Mass concentration of polymer solution, c , mg/L	$w(\text{NaCl})/\%$	$w(\text{Pi}/\text{Cr}^{3+})$	D_h , нм/nm
1000	0	0	182,5
1000	0,2	4	166,5
1300	0	0	198,6
1300	0,4	4	172,3
1300	0,6	8	170,8
1600	0	0	237,4
1600	0,4	8	205,9

Размер молекулярного клубка D_h в полимерных гелях. По результатам экспериментов по гелеобразованию были выбраны полимерные гелевые си-

стемы с хорошим эффектом гелеобразования и подготовлены растворы полимерного геля, затем были помещены в термостат (45 °С) на 50 мин, были подготовлены целевые растворы. Размеры полимерного молекулярного клубка D_h целевых растворов были измерены и проведены сравнительные анализы с размером молекулярного клубка полимера D_h полимерного раствора с такой же массовой концентрацией. Результаты измерений представлены в табл. 5.

Из табл. 5 видно, что размер молекулярного клубка полимера в системе полимерного геля меньше, чем размер молекулярного клубка полимера с той же массовой концентрацией полимерного раствора. Это связано с тем, что Na^+ и Cr^{3+} в полимерной гелевой системе сжимают электрический двойной слой, изменяют ζ потенциал двойного слоя молекулы полимера и блокируют электростатическое отталкивание между карбоксильными анионами на цепях полимерных молекул. Кроме того, внутри одной полимерной молекулы происходят реакции внутримолекулярного сшивания, в результате происходит сжатие полимерных цепей, усиливается эффект молекулярного капсулирования и уменьшается размер полимерных молекулярных клубков. Согласно анализу результатов фильтрационных экспериментов и тестирования вязкоэластичности полимерной гелевой системы, по сравнению с той же массовой концентрацией полимерного раствора межмолекулярная сила между молекулами полимера в системе негелированного полимерного раствора не изменилась. Добавленный модификатор и сшивающий агент в полимерный раствор увеличил степень минерализации и соленость раствора, уменьшил размер молекулярного клубка полимера, но оказал меньшее влияние на молекулярную структуру полимера, т. е. полимерные молекулярные клубки сохраняют определенную степень гибкости, также увеличивается свободная миграционная способность молекулы полимера через керны, способность задержки через поры уменьшается, а коэффициент

сопротивления и коэффициент остаточного сопротивления снижаются. Однако для полимерных гелевых систем с хорошим эффектом гелеобразования, размер полимерных молекулярных клубков также снижается, но в связи с протеканием реакции внутримолекулярного сшивания в системе, жесткость полимерных молекулярных клубков повышается, способность задержки молекул полимерного геля в керне увеличивается и значительно увеличивается коэффициент сопротивления и коэффициент остаточного сопротивления. Таким образом, полимерная гелевая система, основанная на реакции внутримолекулярного сшивания, не только обладает высокой вязкоэластичностью, но также имеет меньший размер молекулярного клубка полимера, но и более лучшую способность задержки, что способствует достижению эффекта управления потоком в глубокой части керна.

Эффект вытеснения нефти полимерным гелем. После проведения реакции внутримолекулярного сшивания полимерного раствора свойства фильтрации и вязкоэластичность системы значительно улучшаются. Свойства фильтрации и вязкоэластичность соответственно влияют на способность увеличения коэффициента охвата нефти и коэффициента вытеснения нефти из пластов, поэтому теоретически и практически система полимерного геля имеет хороший эффект увеличения добычи нефти. В связи с этим был исследован эффект вытеснения нефти за счет использования системы полимерного геля по сравнению с эффектом вытеснения нефти полимерным раствором с высокой массовой концентрацией. Результаты экспериментов представлены в табл. 6.

Из табл. 6 видно, что при тех же условиях система полимерного геля имеет более лучший эффект интенсификации добычи нефти, чем раствор полимера с высокой массовой концентрацией. Вязкоэластичность полимерного раствора с высокой массовой концентрацией больше, чем вязкоэластичность полимерной гелевой системы, но большая вязкоэластичность полимерного раствора с высокой массовой концентрацией в основном достигается за счет повышения степени сцепления между молекулярными цепями полимера, которое неизбежно приводит к увеличению размера клубка полимерной молекулы и потере давления в входной части керна и в конечном итоге это приводит к уменьшению коэффициента охвата пласта нефти и коэффициента вытеснения нефти из пласта. С одной стороны, по сравнению с концентрированными растворами полимера размер агрегатов полимерных молекул в полимерной гелевой системе меньше, а способность миграции в керне сильнее, что позволяет управлять профилем в глубокой части керна.

С другой стороны, реакция внутримолекулярного сшивания снижает гибкость агрегатов полимерной молекулы, повышает жесткость, ухудшает их деформируемость в процессе прохождения через поры и увеличивает время задержки молекул

полимера в слое с высокой проницаемостью. С увеличением давления нагнетания повышается перепад давлений поглощения жидкости между слоями средней и низкой проницаемости и способность управления потоком жидкости возрастает. В результате полимерная гелевая система не только обладает хорошей приемистостью, также повышается давление нагнетания и объем охвата нефти. Кроме того, хорошая вязкоэластичность системы полимерного геля также способствует увеличению коэффициента охвата нефти и коэффициента вытеснения нефти, поэтому конечный коэффициент извлечения нефти за счет использования системы полимерного геля будет выше.

Таблица 6. Результаты экспериментов моделирования процессов вытеснения нефти

Table 6. Results of modeling experiments of oil displacement

Содержание эксперимента Content of the experiment	Вязкость, мПа·с Viscosity, μ mPa·s	D_p , нм/мм	Нефтенасыщенность, % Oil saturation, %	Коэффициент извлечения нефти, % Oil recovery ratio, %		
				Заводнение Water flooding	Химическое заводнение Chemical flooding	Прирост коэффициента извлечения нефти Increase in oil recovery ratio
Заводнение 98 % + 0,57 $V_{\text{пор}}$ полимер + последующее заводнение до обводненности 98 % Water flooding 98 % + 0,57 V_{pore} polymer + subsequent water flooding to water cut 98 %	81,2	324,7	69,9	39,7	53,8	14,1
Заводнение 98 % + 0,57 $V_{\text{пор}}$ полимерный гель + последующее заводнение до обводненности 98 % Water flooding 98 % + 0,57 V_{pore} polymer + subsequent water flooding to water cut 98 %	31,4	205,9	68,9	40,7	56,1	16,0

Заключение

В настоящей работе приведены результаты исследований формирования полимерного геля из водного раствора полиакриламида в присутствии ацетата хрома. Установлены оптимальные полимерные гелевые системы с внутримолекулярным сшиванием при регулировании концентрации полимера, степени минерализации воды и соотношения содержания полимера и хрома.

Показано, что полимерная гелевая система по сравнению с системой полимерного раствора с той же концентрацией полимера имеет более высокую вязкоэластичность за счет протекания реакций внутримолекулярного сшивания, и вязкоэластичность полимерного геля повышается от степени сшивания. Также для полученных растворов полимерного

геля модуль накопления G' , модуль потерь G'' и первый градиент нормальных напряжений N_1 значительно больше, чем для полимерных растворов.

Несмотря на то, что концентрированные полимерные растворы имеют высокую вязкоэластичность, их большие размеры агрегата полимерных молекул могут привести к низкой адаптации пласта. В связи с этим полимерная гелевая система на

основе полиакриламида с добавлением Cr^{3+} с более низкой массовой концентрацией и структурами, образованными за счет протекания реакций внутримолекулярного сшивания молекул полимера, обладает лучшей способностью управления потоком, хорошей вязкоэластичностью, поэтому их эффект повышения нефтеотдачи пластов нефтяных месторождений будет выше.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang J. Study of crosslinking and transport blocking properties of polymer gel system in porous media // Petroleum geology and recovery efficiency. – 2012. – V. 19. – № 2. – P. 54–56.
2. Application progress of weak gel systems in oilfield profile control technology / D. Xu, Y. Zheng, S. Zhang, Y. Zhao, W. Li, D. Shen // Chemical industry and engineering progress. – 2015. – V. 34. – № 5. – P. 1323–1331.
3. Манжай В.Н., Поликарпов А.В., Рождественский Е.А. Применение нефтерастворимых полимеров для повышения нефтеотдачи пластов // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2017. – Т. 328. – № 12. – С. 29–35.
4. Нажису, Ерофеев В.И., Исследование и применение комплексной технологии заводнения для повышения нефтеотдачи пластов // Успехи современного естествознания. – 2017. – № 10. – С. 96–100.
5. Current development and application of chemical combination flooding technique / Y. Zhu, Q. Hou, G. Jian, D. Ma, Z. Wang // Petroleum exploration and development. – 2013. – V. 40. – № 1. – P. 90–96.
6. Seepage characteristics and mechanism of Cr^{3+} cross-linked polymer solution in ultra-high salinity media / J. Liu, X. Lu, G. Li, R. Wang, L. Niu // Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science). – 2013. – V. 37. – № 6. – P. 145–152.
7. Performance comparison of comb polymer gel and ordinary polymer gel / F. Wang, F. Zhao, J. Hou, Y. Tang, S. Cao, H. Hao // Oilfield Chemistry. – 2015. – V. 23. – № 2. – P. 209–212.
8. Bai B., Zhou J., Yin M. A comprehensive review of polyacrylamide polymer gels for conformance control // Petroleum exploration and development. – 2015. – V. 42. – № 4. – P. 481–487.
9. Jia H., Pu W. Research on water control and water shutoff technologies of organic-gel // Journal of southwest petroleum university (Science & Technology Edition). – 2013. – V. 35. – № 6. – P. 141–150.
10. Xiong C., Tang X. Technologies of water shut-off and profile control: an overview // Petroleum exploration and development. – 2007. – V. 34. – № 1. – P. 83–86.
11. Effects of surfactant and alkali on the gelation performance of Cr^{3+} with HPAM and its action mechanism / J. Liu, X. Lu, Y. Zhang, W. Cao, K. Xie, H. Pan, J. Zhao, G. Li // Acta Petrolei Sinica (petroleum processing section). – 2018. – V. 34. – № 3. – P. 614–622.
12. Molecular construction of Al^{3+} cross-linked polyacrylamide gel and its identification method / X. Lu, Y. Hu, J. Song, J. Zhao // Acta Petrolei Sinica. – 2005. – V. 260. – № 4. – P. 73–76.
13. Wang W., Lu X., Xie X. Evaluation of intramolecular cross-linked polymers // SPE Western regional and pacific section AAPG joint meeting. – Bakersfield, California, USA, 29 March – 4 April, 2008. – P. 1–9.
14. Modeling of pre-gel aggregate growth during the gelation of a polyacrylamide-chromium (III) acetate gel system using the theory of branching processes / M. Cheng, C. Wang, C.S. McCool, D.W. Green, G.P. Willhite // SPE International Symposium on Oilfield Chemistry. – The Woodlands, Texas, 2–4 February, 2005. – P. 1–19.
15. Visualization experiments on polymer-weak gel profile control and displacement by NMR technique / Q. Di, J. Zhang, S. Hua, H. Chen, C. Gu // Petroleum exploration and development. – 2017. – V. 44. – № 2. – P. 270–274.
16. Vargas-Vasquez S.M., Romero-Zeron L.B. A review of the partly hydrolyzed polyacrylamide Cr (III) acetate polymer gels // Petroleum science and technology. – 2008. – № 4. – P. 481–498.
17. Analysis of reservoir applicability of hydrophobically associating polymer / K. Xie, X. Lu, Q. Li, W. Jiang, Q. Yu // SPE Journal. – 2016. – V. 21. – № 1. – P. 1–9.
18. Analysis of dynamic imbibition effect of surfactant in micro cracks in reservoir with high temperature and low permeability / K. Xie, X. Lu, H. Pan, D. Han, G. Hu, J. Zhang, B. Zhang, B. Cao // SPE Production & Operations. – 2018. – V. 33. – № 3. – P. 596–606.
19. Lu X., Gao Z., Yan W. Experimental study of factors influencing permeability of artificial core // Petroleum Geology – Oilfield Development in Daqing. – 1994. – V. 13. – № 4. – P. 53–55.
20. Influence of rock pores on gel-forming of amphiphilic polymer gel / J. Liu, X. Lu, Y. Zhou, S. Hu, B. Xue // Journal of China University of Petroleum. – 2014. – V. 38. – № 2. – P. 171–179.
21. Chen T., Zhou X., Tang F. EOR technology of weak gel flooding. – Beijing: Petroleum Industry Press, 2006. – P. 33–35.
22. Kong S., Kong B., Xiao L. Research and application of microgel flooding in Henan Oilfield – Beijing: Petroleum Industry Press, 2004. – P. 30–33.
23. Xu Y. Chemical reaction kinetics. – Beijing: Chemical Industry Press, 2005. – P. 125–130.

Поступила 08.11.2018 г.

Информация об авторах

Нажису, аспирант отделения нефтегазового дела Школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Ерофеев В.И., доктор технических наук, академик Российской академии естествознания, заслуженный деятель науки РФ, профессор отделения нефтегазового дела Школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Лу Цзиньлун, магистр ключевой лаборатории Министерства образования по увеличению нефтеотдачи пластов Института нефтегазового дела Северо-восточного нефтяного университета.

Ван Вэй, магистр ключевой лаборатории Министерства образования по увеличению нефтеотдачи пластов Института нефтегазового дела Северо-восточного нефтяного университета.

UDC 622.276

STUDY OF FILTRATION AND RHEOLOGICAL PROPERTIES OF POLYMER GEL TO IMPROVE OIL RECOVERY

Narisu¹,

Narisu33@126.com

Vladimir I. Erofeev¹,

erofeevvi@mail.ru

Lv Jinlong²,

1461284070@qq.com

Wang Wei²,

739497456@qq.com

¹ National Research Tomsk Polytechnic University,
30, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia.

² Northeast Petroleum University,
199, Razvitiya street, Daqing, 163000, China.

The relevance. Polymer flooding is widely used in practice in the development of oil fields. The high-concentration polymer solution has strong viscoelasticity, but with the increase in mass concentration of the polymer, the compatibility problem occurs between polymer molecules aggregate size and reservoir rock pore size during its practical application. Cr^{3+} polymer gel based on intramolecular cross-linking has a smaller aggregate size and good compatibility with the reservoir, so it is relevant to study the effect of gel formation of Cr^{3+} polymer gel and its influence factors.

The main aim of the research is to study filtration and rheological properties of polyacrylamide-based aqueous gel with chromium acetate to enhance oil recovery.

Methods: physical simulation of oil displacement and fluid filtration under reservoir conditions on a filtration unit, determination of viscosity of cross-linked polymer gel using the Brookfield DV-II viscometer, measuring the size of the molecular coil D_h in a Brookhaven BI-200SM light scattering system (Brookhaven Instruments Cop., USA), determination of viscoelasticity using the Harko10 rheometer.

Results. Regulating the concentration of polymer, water solution salinity and the ratio of the polymer content and chromium ($w(P)/Cr^{3+}$), one can obtain the Cr^{3+} polymer gel system based on intramolecular cross-linking with a smaller molecular aggregate and higher resistance confidence. After the reaction of intramolecular cross-linking of the polymer solution, on the one hand the viscoelasticity of the system is significantly improved and the oil displacement coefficient increased. On the other hand, the intramolecular crosslinking reaction reduces the flexibility of the polymer molecule aggregates, increases their rigidity, weaken their deformability in the process of passing through the pores, and enhance the retention ability in the high permeability layer. Cr^{3+} polymer gel system not only has good injectability, it can also gradually reach a higher injection pressure, so it enlarges sweep volume effectively. In total, it is shown that the oil recovery coefficient of the polymer gel system is higher than the polymer solution.

Key words:

Polymer gel, intramolecular cross-linking of polymer molecules, viscoelasticity, molecular coil size, resistance coefficient, enhanced oil recovery.

REFERENCES

- Zhang J., Study of crosslinking and transport blocking properties of polymer gel system in porous media. *Petroleum geology and recovery efficiency*, 2012, vol. 19, no. 2, pp. 54–56.
- Xu D., Zheng Y., Zhang S., Zhao Y., Li W., Shen D., Application progress of weak gel systems in oilfield profile control technology. *Chemical industry and engineering progress*, 2015, vol. 34, no. 5, pp. 1323–1331.
- Manzhay V.N., Polikarpov A.V., Rozhdestvensky E.A. Application of oil-soluble polymers for increasing petroleum oil refining. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo assets engineering*, 2017, vol. 328, no. 12, pp. 29–35. In Rus.
- Narisu, Erofeev V.I. Investigation and application of integrated technology of the plant for improvement of petroleum oil refining. *Advances in current natural sciences*, 2017, no. 10, pp. 96–100. In Rus.
- Zhu Y., Hou Q., Jian G., Ma D. Wang Z., Current development and application of chemical combination flooding technique. *Petroleum exploration and development*, 2013, vol. 40, no. 1, pp. 90–96.
- Liu J., Lu X., Li G., Niu L. Seepage characteristics and mechanism of Cr^{3+} cross-linked polymer solution in ultra-high salinity media. *Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science)*, 2013, vol. 37, no. 6, pp. 145–152.
- Wang F., Zhao F., Hou J., Tang Y., Cao S., Hao H., Performance comparison of comb polymer gel and ordinary polymer gel. *Oil-field Chemistry*, 2015, vol. 23, no. 2, pp. 209–212.
- Bai B., Zhou J., Yin M. A comprehensive review of polyacrylamide polymer gels for conformance control. *Petroleum exploration and development*, 2015, vol. 42, no. 4, pp. 481–487.
- Jia H., Pu W. Research on water control and water shutoff technologies of organic-gel. *Journal of southwest petroleum university (Science & Technology Edition)*, 2013, vol. 35, no. 6, pp. 141–150.
- Xiong C., Tang X. Technologies of water shut-off and profile control: an overview. *Petroleum exploration and development*, 2007, vol. 34, no. 1, pp. 83–86.
- Liu J., Lu X., Zhang Y., Cao W., Xie K., Pan H., Zhao J., Li G. Effects of surfactant and alkali on the gelation performance of Cr^{3+} with HPAM and its action mechanism. *Acta Petrolei Sinica (petroleum processing section)*, 2018, vol. 34, no. 3, pp. 614–622.

12. Lu X., Hu Y., Song J., Zhao J. Molecular construction of Al³⁺ cross-linked polyacrylamide gel and its identification method. *Acta Petrolei Sinica*, 2005, vol. 260, no. 4, pp. 73–76.
13. Wang W., Lu X., Xie X. Evaluation of intramolecular cross-linked polymers. *SPE Western regional and pacific section AAPG joint meeting*. Bakersfield, California, USA, 29 March – 4 April, 2008. pp. 1–9.
14. Cheng M., Wang C., McCool C.S., Green D.W., Willhite G.P. Modeling of pre-gel aggregate growth during the gelation of a polyacrylamide-chromium (III) acetate gel system using the theory of branching processes. *SPE International Symposium on Oilfield Chemistry*. Woodlands, Texas, 2–4 February, 2005. pp. 1–19.
15. Di Q., Zhang J., Hua S., Chen H., Gu C. Visualization experiments on polymer-weak gel profile control and displacement by NMR technique. *Petroleum exploration and development*, 2017, vol. 44, no. 2, pp. 270–274.
16. Vargas-Vasquez S.M., Romero-Zeron L.B. A Review of the Partly Hydrolyzed Polyacrylamide Cr (III) Acetate Polymer Gels. Romero-Zeron. *Petroleum Science and Technology*, 2008, no. 4, pp. 481–498.
17. Xie K., Lu X., Li Q., Jiang W., Yu Q. Analysis of Reservoir Applicability of Hydrophobically Associating Polymer. *SPE Journal*, 2016, vol. 21, no. 1, pp. 1–9.
18. Xie K., Lu X., Pan H., Han D., Hu G., Zhang J., Zhang B., Cao B. Analysis of dynamic imbibition effect of surfactant in micro cracks in reservoir with high temperature and low permeability. *SPE Production & Operations*, 2018, vol. 33, no. 3, pp. 596–606.
19. Lu X., Gao Z., Yan W. Experimental study of factors influencing permeability of artificial core. *Petroleum Geology – Oilfield Development in Daqing*, 1994, vol. 13, no. 4, pp. 53–55.
20. Liu J., Lu X., Zhou Y., Hu S., Xue B. Influence of rock pores on gel-forming of amphion polymer gel. *Journal of China University of Petroleum*, 2014, vol. 38, no. 2, pp. 171–179.
21. Chen T., Zhou X., Tang F. *EOR technology of weak gel flooding*. Beijing, Petroleum Industry Press, 2006. pp. 33–35.
22. Kong S., Kong B., Xiao L. *Research and application of microgel flooding in Henan Oilfield*. Beijing, Petroleum Industry Press, 2004. pp. 30–33.
23. Xu Y. *Chemical reaction kinetics*. Beijing, Chemical Industry Press, 2005. pp. 125–130.

Received: 8 November 2018.

Information about the authors

Narisu, post-graduate student, National Research Tomsk Polytechnic University.

Vladimir I. Erofeev, Dr. Sc., Academician of RANS, professor, National Research Tomsk Polytechnic University.

Lv Jinlong, graduate student, Northeast Petroleum University.

Wang Wei, graduate student, Northeast Petroleum University.