

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
ФГБОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический
университет»

На правах рукописи

Рожкова Юлия Анатольевна

**ОБОСНОВАНИЕ ПРИМЕНЕНИЯ ОГРАНИЧЕННО-
НАБУХАЮЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ ГЕЛЕЙ ПРИ РАЗРАБОТКЕ
ВЫСОКООБВОДНЕННЫХ НЕФТЯНЫХ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ
ОБЪЕКТОВ ПЕРМСКОГО КРАЯ**

Диссертация

на соискание ученой степени кандидата технических наук

25.00.17 – Разработка и эксплуатация нефтяных и газовых месторождений

Научный руководитель:
доктор геолого-минералогических
наук, профессор Галкин Сергей
Владиславович

Пермь, 2021

Оглавление

Перечень используемых аббревиатур и сокращений.....	5
ВВЕДЕНИЕ.....	6
Глава 1. Анализ мирового опыта применения технологий выравнивания профиля приемистости пласта.....	13
1.1. Обзор методов выравнивания профиля приемистости пласта на основе полиакриламида.....	13
1.2. Обзор технологии полимерного заводнения.....	16
1.3. Обзор методов выравнивания профиля приемистости пласта при применении полимерных гелей <i>in situ</i> на основе полиакриламида.....	23
1.4. Обзор методов выравнивания профиля приемистости пласта с использованием предварительно сшитых полимеров.....	32
Выводы по главе.....	38
Глава 2. Разработка состава сшитого полимерного геля PPG.....	39
для условий низкотемпературных нефтяных залежей с высокой минерализацией пластовой воды.....	39
2.1. Критерии разработки составов на основе сшитых полимерных гелей.....	39
2.2. Синтез ограниченно-набухающего предварительно сшитого геля PPG.....	45
2.3. Определение влажности полимерного геля PPG.....	56
2.4. Определение гранулометрического состава реагента PPG.....	56
2.5. Определение абсорбционной емкости полимерного геля PPG.....	57
2.6. Определение кинетики набухания полимерного геля PPG.....	58

2.7. Тестирование влияния свойств нефти на гель PPG	61
2.8. Изучение абсорбционной емкости геля PPG в воде с различной минерализацией	63
2.9. Сравнительный анализ геля PPG с доступными аналогами	66
2.10. Определение размера полимерных частиц геля PPG после набухания	68
2.11. Определение прочностных характеристик геля PPG	71
2.12. Определение скорости седиментации частиц геля PPG в суспензии	77
Выводы по главе	79
Глава 3. Критерии выбора условий эффективного применения составов сшитого полимерного геля PPG	81
3.1. Анализ мирового опыта применения геля PPG	81
3.2. Основные принципы выбора эксплуатационного объекта для реализации технологии закачки PPG	88
3.3. Выбор эксплуатационных объектов для обработки суспензией PPG на примере месторождений Пермского края	92
3.4. Подбор брейкера для реагента PPG	102
Выводы по главе	105
Глава 4. Проведение и анализ фильтрационных испытаний разработанного реагента PPG на керновых моделях	106
4.1. Фильтрационные испытания PPG на карбонатном трещиноватом керне	106
4.2. Фильтрационные испытания реагента PPG на терригенном керне с привлечением метода рентгеновской томографии	116

Выводы по главе.....	127
Заключение	128
Список используемой литературы	130
Приложение 1	149
Приложение 2	151
Акт о внедрении	151

Перечень используемых аббревиатур и сокращений

ПАА – полиакриламид

ПЗП- призабойная зона пласта

УЗП – удаленная зона пласта

ВПП – выравнивание профиля приемистости пласта

PPG – preformed particle gel

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

К настоящему времени около 70% фонда нефтяных эксплуатационных объектов Пермского края находится на поздних стадиях разработки, соответственно обводненность продукции 75% нефтяных скважин составляет более 50%. Затраты на добычу попутной воды (утилизация воды, электроэнергия и т. д.) значительно снижают рентабельность добычи нефти. Это определяет востребованность комплексных технологий, направленных на снижение обводненности продукции скважин и увеличение выработки остаточной нефти.

Наиболее распространенной технологией выравнивания фронта вытеснения нефти и воздействия на профиль приемистости коллектора является полимерное заводнение, которое основано на закачке вязких растворов полиакриламида (ПАА). Также для воздействия на профиль приемистости применяют сшитые полимерные гели на основе водорастворимого ПАА с добавлением сшивающих веществ (гели *in situ*). Практическое применение данных составов выявило ряд недостатков: чувствительность к механическому воздействию, сильная зависимость свойств полиакриламида от характеристик пластовой воды, возможность блокировки низкопроницаемых нефтеносных интервалов, сложность и высокая стоимость скважинных операций (многокомпонентные составы, металлоемкое оборудование для изготовления растворов ПАА).

Эффективной альтернативой полимерному заводнению и закачке сшитых гелей является использование предварительно сшитых полимерных гелей (*preformed particle gel*, PPG). Основой технологии является закачка суспензии на основе пластовой воды и частиц суперабсорбента, который представляет собой сшитый ковалентными полярными связями ПАА. При изготовлении суспензии гранулы PPG при контакте с водой увеличиваются в объеме,

становятся мягкими и эластичными. При закачке суспензии PPG в нагнетательную скважину, частицы проникают в наиболее проницаемые зоны пласта и образуют полимерную «пробку», которая перенаправляет водные потоки (дисперсионную среду суспензии) в низкопроницаемые нефтяные пропластки. В зависимости от размеров частиц и их концентрации полимерная пробка может быть сформирована как в призабойной (ПЗП), так и в удаленной зоне пласта (УЗП). Применение данной технологии позволяет увеличить коэффициент охвата пласта при вытеснении нефти за счет приобщения к разработке низкопроницаемых пропластков при равномерном перераспределении потоков нагнетаемой воды по профилю коллектора.

Степень разработанности проблемы

Разработкой и обоснованием применения полимерных систем для воздействия на нефтяной коллектор с целью кольматации высокопроницаемых интервалов занимаются такие российские ученые как: Алтунина Л. К., Закиров С. Н., Жданов С. А., Андреев В. Е., Рогачев М. К., Морозюк О. А., Хисамутдинов Н. И., Гумерова Г. Р., Байкова Е. Н., Сладовская О. Ю., Кудряшов Д. А., Идиятуллин А. Р., Ерофеев В. И., Нажису, Каушанский Д. А., Демьяносский В. Б., Баранов В. Л., Байбурдов Т. А., Шиповская А. Б., Кувшинов В. А. и др. Среди зарубежных авторов над данной тематикой работают такие авторы как Bai B., Sepehrnoori K., Delshad M., Elsharafi M. O., Wei M., Liu Y., Saghafi H. R., Kamal M. S., Hussein I. A., Sheng J. J., Seright R. S., Wever D. A. Z., Picchinoni F., Thomas A.

В российской литературе описаны полимерные системы на основе водорастворимого полиакриламида с добавлением сшивающих агентов; на основе кремнийорганических соединений и др. Однако, указанные полимерные системы имеют свои особенности. В частности, растворы полиакриламида со сшивающими агентом обладают высокой проникающей способностью, что может стать причиной блокировки низкопроницаемых нефтенасыщенных

интервалов коллектора. Композиции на основе кремнийорганических соединений являются селективными, но выполнение обработки на скважине требует предварительной закачки буферных растворов. Использование предварительно сшитых полимерных гелей на основе полиакриламида является селективным и одновременно технологически простым способом воздействия на обводненные интервалы коллектора: не требует предварительной закачки буферных пачек, представляет собой суспензию на основе воды и порошка геля PPG. Исследования по разработке ограниченно-набухающих полимерных гелей (предварительно сшитых гелей) на основе полиакриламида с целью выравнивания профиля пласта на отечественных эксплуатационных объектах представлены скудно. Практики применения такого состава на месторождения Пермского края в доступной периодической литературе не описано.

Цель работы заключается в обосновании применения ограниченно-набухающих предварительно сшитых полимерных гелей при разработке нефтяных эксплуатационных объектов с опережающим обводнением продукции, расположенных на территории Пермского края.

Основные задачи исследования

1) Разработка состава PPG, адаптированного к залежам с низкими температурами и высокой минерализацией пластовой воды. Изучение физико-химических свойств состава PPG: определение значения равновесной абсорбционной емкости, изучение кинетики процесса набухания, определение размеров частиц в сухом и набухом виде, проведение испытаний с целью определения прочности полимерного геля.

2) Проведение фильтрационных и томографических испытаний кернов трещиноватого и порового типа для исследования эффективности применения разработанного геля PPG.

3) Определение условий эффективного применения разработанного состава PPG, выбор эксплуатационных объектов и скважин для нефтяных месторождений Пермского края.

4) Обоснование применения геля PPG для месторождений с высокой обводненностью в условиях низкотемпературных нефтяных пластов с высокой минерализацией воды.

Объектом исследования являются высокообводненные эксплуатационные объекты нефтяных месторождений Пермского края, для которых происходит опережающее обводнение продукции скважин.

Предметом исследования разработанный ограниченно-набухающий предварительно сшитый полимерный гель PPG для закачки в нагнетательные скважины с целью выравнивания профиля приемистости пласта.

Научная новизна и теоретическая значимость выполненной работы

Автором разработан новый полимерный гель, практическое применение которого позволит повысить эффективность выработки запасов из высокообводненных объектов разработки в карбонатных и терригенных коллекторах. Отличительной особенностью разработанного полимерного геля является новый, ранее не применявшийся в данной области, механизм сшивки.

Использование разработанного полимерного геля позволит регулировать фронт вытеснения нефти в объектах разработки с высокой минерализацией пластовой воды и низкой температурой пласта, в отличие от известных ранее полимерных гелей PPG, применимых либо при низком содержании солей в пластовой воде, либо при высокой концентрации солей, но в условиях высоких температур коллектора.

Предложен новый способ оценки эффективности закачки полимеров в пустотное пространство, заключающийся в вычислении коэффициента заполнения поровых каналов. С использованием данного способа доказана преимущественная эффективность разработанного состава в сравнении с

раствором полиакриламида, применяемого в практике нефтепромыслового дела.

Определены условия разработки, в которых целесообразно применение состава сшитого полимерного геля PPG. Данный состав может успешно применяться в терригенных и карбонатных коллекторах с различным типом пустотности. Разработаны критерии выбора нагнетательных скважин-кандидатов, эксплуатирующих объекты разработки, представленные коллекторами трещиноватого и порового типа, для применения геля PPG с целью выравнивания профиля приемистости пласта.

Практическая значимость работы

Разработан состав геля PPG, адаптированный к залежам Пермского края, который обладает рядом преимуществ в сравнении с уже используемыми полимерными композициями для выравнивания профиля пласта: простота изготовления суспензии на скважине с использованием пластовой воды и порошка PPG; предсказуемость поведения геля в условиях пласта, что не характерно для технологии полимерного заводнения и для сшитых гелей *in situ*; возможность регулирования морфологических характеристик полимерного геля при синтезе; ожидаемый эффект от применения технологии: снижение обводненности продукции добывающих скважин; увеличение доли нефти в продукции скважины за счет выработки низкопроницаемых нефтенасыщенных интервалов коллектора и довытеснения остаточной нефти.

Возможность практического применения технологии с использованием разработанного полимерного геля для широкого диапазона диаметров поровых каналов достигается посредством регулирования гранулометрического состава полимерного геля.

Исследование в части проведения фильтрационных и томографических экспериментов выполнено в рамках государственного задания Минобрнауки РФ FSNM-2020-0027.

Методология и методы исследования

Синтез PPG осуществлялся методом свободно-радикальной блочной полимеризации. Свойства полученного полимерного геля изучены физическими, физико-химическими методами, а также микроскопией.

Способность частиц PPG влиять на поровое пространство керна оценивалась по результатам фильтрационных испытаний и методом рентгеновской томографии.

Положения, выносимые на защиту

1. Разработан состав сшитого полимерного геля PPG для закачки в нагнетательные скважины, позволяющий в условиях низкотемпературных нефтяных залежей с высокой минерализацией пластовой воды обеспечить перераспределение фильтрационных потоков в низкопроницаемые невыработанные интервалы коллектора.

2. Определены условия использования состава сшитого полимерного геля PPG, позволяющие осуществлять выбор скважин для эффективного применения технологии.

3. Разработана методика оценки заполнения порового пространства образца керна при фильтрационных испытаниях полимерных составов с последовательным применением метода рентгеновской томографии до и после закачки реагентов.

Степень достоверности результатов работы исследований подтверждается экспериментальными исследованиями, использованием высокотехнологичного оборудования для оценки воздействия полученного реагента на фильтрационно-емкостные характеристики керна, а также сходимостью данных, полученных разными методиками.

Апробация результатов исследования

Результаты работы докладывались на VI Международной научно-практической конференции «Горная и нефтяная электромеханика – 2019:

проблемы повышения эффективности и безопасности эксплуатации горно-шахтного и нефтепромыслового оборудования» (г. Пермь, 2019 г.); 28-я Российская конференция по математическому моделированию в естественных науках (г. Пермь, 2019 г.).

Публикации по теме исследования

Основные положения диссертации отражены в 11 публикациях, из которых 7 статей опубликованы в изданиях, входящих в перечень ВАК; 5 статей – в периодических изданиях, индексируемых в международных базах данных научного цитирования Scopus и Web of Science. В соавторстве получен один патент на изобретение.

Структура и объем работы

Диссертация содержит разделы: введение, 4 главы, заключение, список литературы и приложения. Работа изложена на 151 страницах, содержит 48 рисунков, 20 таблиц, 2 приложения.

Автор выражает признательность и благодарность научному руководителю профессору, д. г.-м. н. С. В. Галкину за поддержку и помощь в работе; профессору Миссурийского университета науки и технологий (США) Баоджану Баю за помощь в работе по синтезу полимера и изучению его характеристик. Автор благодарен директору ООО «НефтеПром Сервис» С. Н. Шилову за поддержку в развитии технологии PPG.

Глава 1. Анализ мирового опыта применения технологий выравнивания профиля приемистости пласта

1.1. Обзор методов выравнивания профиля приемистости пласта на основе полиакриламида

При длительной эксплуатации нефтяных месторождений формируется неоднородность профиля коллектора по проницаемости, при которой нагнетаемая вода не способна вытеснить остаточную нефть (пленка нефти, обволакивающая породу; нефть тупиковых зон; нефть, удерживаемая капиллярным давлением) [110, 43, 90]. Мировая практика выравнивания профиля приемистости пласта имеет богатый опыт использования самых разнообразных реагентов для кольматации высокопроницаемых обводненных интервалов. Наиболее распространенными реагентами являются: полимеры на основе полиакриламида, ксантановой и гуаровой камеди и др. Полимерные системы на основе полиакриамида являются наиболее распространенными по причине их низкой себестоимости в сравнении с другими полимерами, поэтому на основе данного реагента разработано несколько подходов воздействия на нефтяной пласт.

Изначально акриламид применяли в виде раствора, в который добавляли прочие реагенты (сшиватель, инициаторы). Концентрация раствора по твердому веществу составляла от 4 до 10%. Вязкость закачиваемого состава была сопоставима с вязкостью воды. Регулируемая свободно-радикальная реакция полимеризации проводилась в пласте. Такой состав имел ряд недостатков: во-первых, низкая вязкость обеспечивала его высокую проходимость в нефтеносные интервалы, что увеличивало риск их блокировки после завершения полимеризации, во-вторых, в условиях высоких температур осложнялся контроль времени полимеризации состава [51].

С учетом этого, компанией Halliburton был разработан герметик для нефтяных скважин для блокировки водопритока, на основе акрилата,

полимеризация которого инициировалась температурой [97]. Такой состав был стабильным в течение года при температуре 149 °С. Концентрация основного вещества в закачиваемом растворе составляла от 4 до 10%. В пласте полимер превращался в водонерастворимый, густой, эластичный полимерный гель, который в лабораторных испытаниях снижал проницаемость керн на 99% (в эксперименте с 3,2 Д до $10,8 \cdot 10^{-3}$ мкм²). При испытаниях на керне длиной 30 мм вынос полимера при 70 атм отсутствовал. Однако, при низкой концентрации основного вещества в закачиваемом растворе образующийся полимер был водорастворимым и не обладал необходимыми прочностными характеристиками. В связи с рисками, возникающими в пласте при полимеризации (контроль радикальной полимеризации, прочность геля и др.) на данный момент технология не используется.

Современные технологии воздействия на профиль приемистости коллектора делятся на две основные группы: 1) полимерные вязкие растворы (полимерное заводнение); 2) сшитые полимеры, которые в свою очередь делятся на гелевые системы *in situ* и предварительно сшитые полимерные гели [111, 42].

На рисунке 1 представлена классификация продуктов на основе полиакриламида, используемых в мировой практике для выравнивания профиля приемистости пласта. Настоящая глава раскрывает основные подходы воздействия на профиль пласта на основании представленной схемы.



Рисунок 1 - Классификация составов полиакриламида для воздействия на профиль приемистости пласта

1.2. Обзор технологии полимерного заводнения

Полимерное заводнение, которое относится к третичным методам повышения нефтеотдачи пласта, используется уже более 50 лет. Основное назначение технологии – снижение подвижности водной фазы в пласте и увеличение охвата порового пространства коллектора при вытеснении нефти. Вязкий раствор полимера медленно перемещается по коллектору, что способствует заполнению высокопроницаемых интервалов. Это приводит к перераспределению нагнетаемых потоков жидкости в пропластки с низкой проницаемостью, что способствует вытеснению остаточной нефти [64, 83, 94, 95]. Данный процесс характеризует коэффициент мобильности, который рассчитывается по формуле 1:

$$M_r = \frac{\lambda_w}{\lambda_o} = \frac{\frac{k_w}{\mu_w}}{\frac{k_o}{\mu_o}} = \frac{k_w \cdot \mu_o}{k_o \cdot \mu_w} \quad (1),$$

где λ_o и λ_w – подвижности нефтяной и водной фазы, k_o и k_w – коэффициенты удельной проницаемости по нефти и воде, μ_o и μ_w – вязкости нефти и воды [64, 63].

Процесс вытеснения нефти считается эффективным при коэффициенте мобильности (M_r) меньше единицы. Если это условие не выполняется ($M_r > 1$), то водная среда становится более подвижной и не захватывает удерживаемую в пласте капиллярными силами остаточную нефть [76, 94].

Реологические параметры раствора полимера могут меняться в условиях пласта, что влияет на эффективность полимерного заводнения. Растворы полиакриламида являются неньютоновскими жидкостями. Напряжение сдвига (τ) для неньютоновских жидкостей находится по степенному закону Оствальда-де Ваале (2) [64, 63, 93].

$$\tau = K \cdot (\dot{\gamma})^n, \quad (2)$$

где K – коэффициент консистенции (или густоты потока), измеряется в $\text{Па}\cdot\text{с}^n$, $\dot{\gamma}$ – скорость сдвига.

Схематично зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига представлена на рисунке 2.а, изменение кажущейся вязкости в зависимости от скорости сдвига - на рисунке 2.б. Графики взяты из публикации [63], которая описывает реологические характеристики обычного полиакриламида (ПАА) и частично-гидролизованного полиакриламида (ЧГПАА).

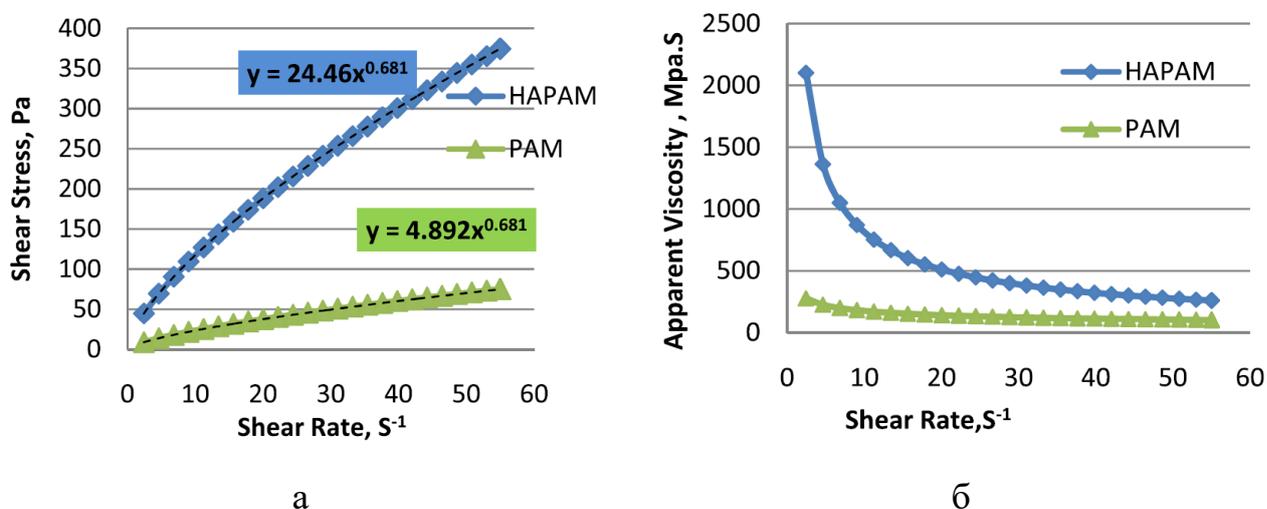


Рисунок 2 – а - зависимость напряжения сдвига ПАА и ЧГПАА (shear stress) от скорости сдвига (shear rate); б - изменение кажущейся вязкости ПАА и ЧГПАА (apparent viscosity) в зависимости от скорости сдвига (shear rate)

На реологические свойства полимера могут влиять несколько факторов, которые в целом делят на три группы: химические, механические и термические [103, 34, 112]. Химическая деструкция полимера связана с разрушением полимерных цепей под действием свободных радикалов, которые образуются в результате окислительно-восстановительных реакций в пласте. Например, ионы железа (II) в присутствии растворенного кислорода могут образовывать свободные радикалы, которые рвут цепи на мелкие фрагменты.

Механическая деградация происходит при прокачке раствора полимера по трубам, через дроссели, клапаны или насосы, а также при прокачке через интервалы перфорации.

Термическая деградация зависит от типа полимера и температуры пласта. При повышенных температурах амидные функциональные группы полиакриламида подвергаются гидролизу, с образованием отрицательно заряженных карбоксильных групп. В этом случае, если пластовая вода содержит большое количество двухвалентных металлов, полимер может осаждаться.

При введении в полимер сульфированных мономеров, толерантность полимера к ионам кальция увеличивается. Однако такая модификация полимера имеет большую молекулярную массу полимера, вследствие чего его расход и соответственно стоимость обработки увеличиваются [94, 103, 28, 92]. Вязкость раствора полимера значительно падает при осаждении полимера в присутствии избытка поливалентных металлов (образуются сгустки, которые распределены в воде), а также в результате адсорбции полимера на поверхность горной породы. Осаждение полимера в порах, которые содержат нефть, приводит к их блокировке [76, 64].

ЧГПАА является наиболее распространенной модификацией полиакриламида (рисунок 3.а). В сравнении с обычным негидролизированным полиакриламидом ЧГПАА имеет большую вязкость раствора, обусловлено это тем, что молекула полимера является более жесткой благодаря взаимному отталкиванию карбоксильных групп. Степень гидролизованности ЧГПАА может меняться от 25 до 35%. Наличие карбоксильных групп в полимерной цепи не решает проблему снижения вязкости раствора: при большой концентрации ионов поливалентных металлов вязкость раствора падает, при этом образуются полимерные сгустки [92].

В условиях высокотемпературных пластов термостабильность полиакриламида обеспечивается путем введения в цепь дополнительных мономеров, повышающих его устойчивость. Чаще всего для этого используют 2-акриламидо-2-метилпропан сульфоновую кислоту (рисунок 3.б).

Гидрофобно-модифицированный полиакриламид (рисунок 3.в) является еще одной модификацией ПАА и представляет собой цепь со встроенными гидрофобными мономерами (не более 5% от содержания акриламида). Гидрофобные функциональные группы могут располагаться как по концам полимера, так и в самой цепи, встраиваясь в цепь во время синтеза. В водной среде гидрофобные фрагменты способны группироваться и образовывать микродомены, стабилизирующие реологические свойства полимерного раствора (рисунок 4) [76, 111, 123, 80].

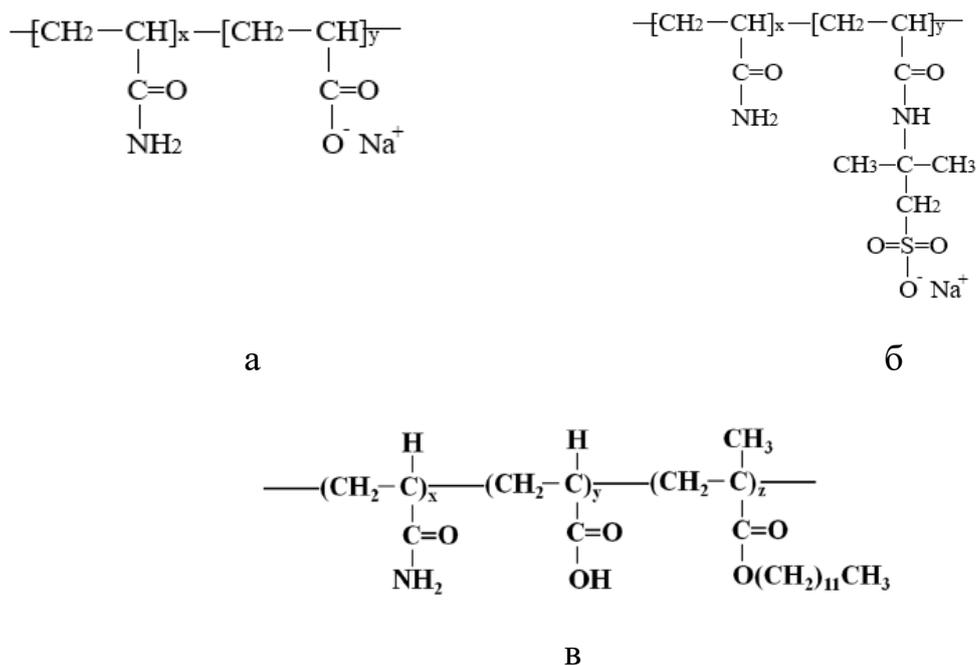


Рисунок 3 – Разновидности модификаций полиакриламида: а - частично-гидролизированный; б – сульфированный; в – гидрофобно-модифицированный полиакриламид

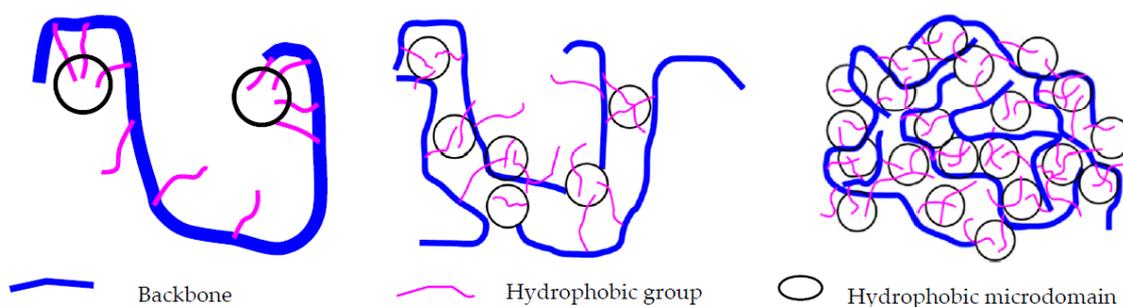


Рисунок 4 - Формирование микродоменов в гидрофобно-модифицированном полиакриламиде (синим – полимерная цепь, розовым – гидрофобные группы, черным кругом обведены гидрофобные микродомены)

Воздействие раствора полимера на пласт оценивают по двум показателям: коэффициенту сопротивления и остаточному коэффициенту сопротивления. При увеличении указанных коэффициентов повышается перепад давления в пропластках с разной проницаемостью, что способствует перераспределению потоков водной фазы и увеличению коэффициента охвата.

Коэффициент сопротивления (F_R) рассчитывается по уравнению (3). Если коэффициент сопротивления, например, равен 10, то это значит, что для закачки раствора полимера необходимо давление в 10 раз больше давления закачки воды.

$$F_R = \frac{\Delta P_{polymer}}{\Delta P_{water}}, \quad (3)$$

где $\Delta P_{polymer}$ и ΔP_{water} – перепад давления закачки раствора полимера и воды.

Коэффициент остаточного сопротивления (F_{RR}) — это соотношение давление закачки воды до воздействия полимером и после него, описывается уравнением (4).

$$F_{RR} = \frac{\Delta P_{w2}}{\Delta P_{w1}}, \quad (4)$$

где ΔP_{w1} и ΔP_{w2} - перепад давления закачки воды до и после полимерного заводнения.

Если F_{RR} после полимерного заводнения равен 5, то это значит, что проницаемость пласта после воздействия раствором полимера составляет примерно 20% от начальной проницаемости. По сути, F_{RR} показывает сколько полимера адсорбировалось на поверхность породы [64, 28].

В обзоре [94] представлен анализ 733 случая полимерного заводнения в 24 странах и сформированы основные параметры для реализации технологии. Основные параметры обработки представлены в таблице 1 [94, 102]. Чтобы избежать блокировки порового пространства полимером длину цепи подбирают так, чтобы средний диаметр горловины поры был в 5 раз больше среднего квадратичного радиуса вращения молекулы полимера. Для обработки пласта с проницаемостью $100 \cdot 10^{-3}$ мкм² применяют полимер с длиной цепи от 12 до 16 млн Д, а для проницаемости $400 \cdot 10^{-3}$ мкм² – 17-25 млн Да. Для минимизации механической деструкции полимера закачка раствора производится на низких скоростях (0,14-0,2 п.о./год) [83, 94, 57].

Таблица 1 - Основные параметры полимерного заводнения

Характеристики пласта	
Температура, °С	25-100
Проницаемость, 10^{-3} мкм ²	более 50
Вязкость нефти, сПз	10-10000, рекомендованная – до 150
Минерализация пластовой воды, г/л	50-200
Параметры при обработке	
Коэффициент мобильности	0,15-0,46
Скорость закачки (п.о./год)	0,14-0,2
Длина полимерной цепи, млн Да	12-25
Ожидаемый прирост дополнительной добычи нефти, %	Более 5

Применение полимерного заводнения сопровождается рядом недостатков. Частично гидролизированный полиакриламид чувствителен к высоким концентрациям поливалентных металлов в пластовой воде [29]. Моновалентные металлы компенсируют отрицательно заряженные карбоксильные группы, что снижает силу отталкивания карбоксильных групп, расположенных вдоль полимерной цепи, относительно друг от друга; молекула становится более гибкой и вязкость полимера значительно падает. В присутствии двухвалентных металлов, в частности, при превышении концентрации ионов Ca^{2+} в концентрации выше 2000 ppm и температуре выше 75 °C, данный процесс может привести к осаждению полимера [68, 66]. Кроме того, вязкость раствора значительно снижается при большой скорости закачки [69]. Таким образом, зачастую при проведении обработки реологические свойства полимерного раствора могут меняться и отличаться от запланированных показателей.

Введение модификаций в полимерную цепь акриламида частично устраняет недостатки полимера, но в то же время увеличивает их себестоимость. Кроме того, реализация технологии на скважине требует стационарного оборудования, обеспечивающего барботаж раствора полимера азотом.

Существенно увеличить эффективность воздействия на профиль пласта возможно при использовании сшитых полимерных гелей, которые подробнее рассмотрены в следующих разделах.

1.3. Обзор методов выравнивания профиля приемистости пласта при применении полимерных гелей *in situ* на основе полиакриламида

Основой гелей *in situ* является высокомолекулярный частично-гидролизированный полиакриламид (ЧГПАА) и сшивающий агент, который образует связи между функциональными группами мономеров полимерной цепи. Сшивка полимера происходит при введении сшивающего агента в раствор полимера при приготовлении на скважине. Несмотря на то, что сшивка начинается на поверхности, и продолжается во время закачки, основной процесс образования 3D структуры осуществляется в пласте. В качестве сшивающих веществ используют поливалентные металлы и некоторые органические соединения.

Концентрация полимера и сшивающего агента влияет на реологические характеристики гелей *in situ*. В работах [51, 124] такие гели классифицируются на три категории: коллоидные дисперсные гели (*colloidal dispersion gels, CDG*); мягкие гели (*weak gels*); жесткие гели (*bulk gels*). CDG представляет собой промежуточный продукт между гелями *in situ* и предварительно сшитыми гелями, некоторые авторы [38] их относят к микрогелям.

Жесткие гели формируются при содержании ЧГПАА 4000 мг/л, при такой концентрации вводимый в раствор полимера сшиватель формирует преимущественно межмолекулярные связи, образуя сетчатую 3D структуру. Вязкость жесткого полимерного геля составляет более 30 000 мПа·с, термостабильность достигает 120 °С. Мягкие гели формируются при концентрации полиакриламида 800-2000 мг/л. В зависимости от типа и концентрации сшивки вязкость мягкого геля находится в диапазоне от 100 до 10 000 мПа·с. Ионная сшивка обеспечивает стабильность до 80 °С, ковалентная полярная – до 100 °С. Концентрация полимера в CDG составляет 100-1200 ppm. При низкой концентрации полимера после добавления сшивающего агента полимерные цепи преимущественно образуют связи между функциональными

группами одной полимерной цепи. При этом образуются глобулы малого размера, устойчивые в диапазоне температур от 40 до 94 °С.

Для визуальной оценки прочности геля используют “bottle-test” (таблица 2, рисунок 5), который был предложен в работе [99].

Таблица 2 - Визуальная оценка прочности геля

Код	Характеристика	Описание
A	Признаки формирования геля отсутствуют	Вязкость геля не отличается от исходной вязкости раствора полимера
B	Очень подвижный гель	Вязкость геля отличается от вязкости исходного раствора полимера незначительно
C	Подвижный гель	Гель вязкий, но при этом практически полностью перетекает в крышку бутылки при переворачивании
D	Умеренно подвижный гель	5 до 15% геля перетекает в крышку бутылки при переворачивании, после возвращения бутылки в исходное положение гель течет обратно в бутылку.
E	Слабо подвижный гель	Гель очень медленно стекает в крышку бутылки и/или значительная часть (> 15%) геля не течет при переворачивании.
F	Легкодеформируемый неподвижный гель	Гель не перетекает в крышку бутылки при переворачивании.
G	Умеренно деформируемый нетекучий гель	Гель стекает до половины объема бутылки при переворачивании.
H	Слабо деформируемый нетекучий гель	Поверхность геля слегка деформируется при переворачивании.
I	Прочный гель	Поверхность геля не деформируется при переворачивании.
J	Очень прочный гель (в оригинале «звонящий»)	Механическая вибрация, напоминающая камертон, ощущается после постукивания бутылки.

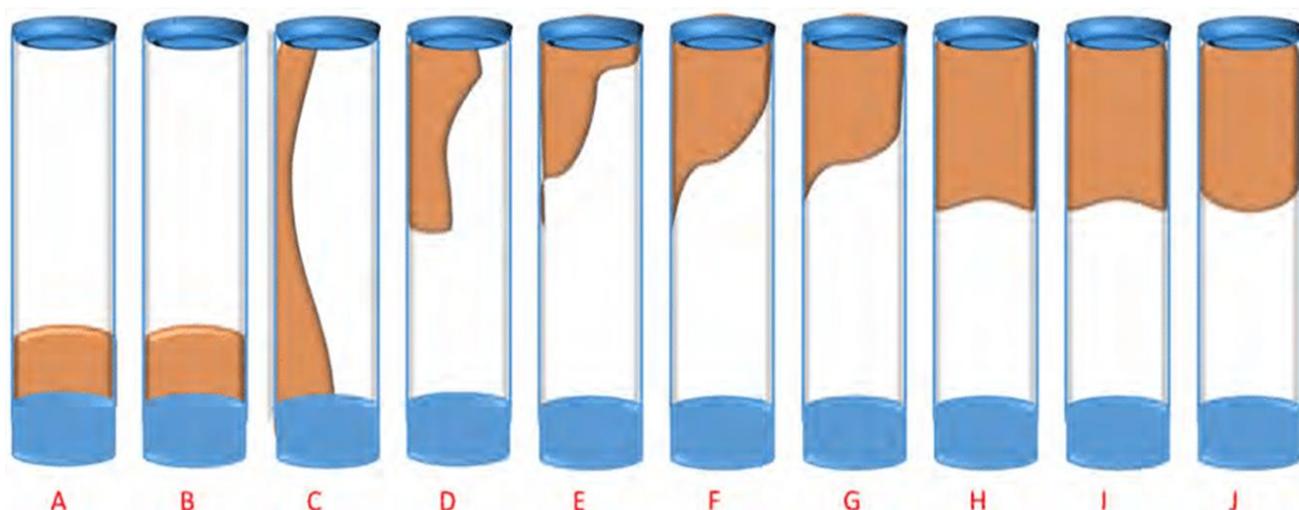


Рисунок 5 - Bottle-test для визуальной оценки прочности геля

Авторами обзора [42] проведен подробный анализ применения гелей *in situ* на основе 61 обработки, из которых 55 имели положительный эффект. В результате установлено, что обработки гелями *in situ* более эффективны для трещиноватых карбонатных коллекторов, чем для терригенных. Основные рекомендованные характеристики пласта для проведения обработки: обводненность продукции скважины более 70%, использование заводнения более 20 лет, коэффициент нефтеизвлечения менее 0,35. Эффект от обработки в среднем наблюдался через 3,5 месяца. Средний прирост добычи нефти от обработки составил 18,5 тысяч м³, прирост добычи в день составил от 1,5 до 450 м³/день. По расчетам на каждый килограмм полимера в среднем добыто 0,7 м³ дополнительной нефти. Расход реагента на одну обработку в среднем составлял от 15 до 300 м³ [42].

Реология полимерного геля может меняться в зависимости от количества полимера, его молярной массы, концентрации и природы сшивающего агента. Для блокировки водонасыщенных пропластков в УЗП рекомендуется применять мягкие гели, при блокировке в ПЗП – жесткие. При закачке состава, соединения, выполняющие роль сшивки, проходят в пласт быстрее и дальше, чем полимер. По этой причине для формирования геля в пласте, перед закачкой

геланта (раствор полимера и сшивателя) в пласт дополнительно может вводиться раствор сшивателя. При малых объемах закачки и при большом запланированном периоде формирования сшивки в пласте после закачки геланта может наблюдаться процесс впитывания влаги из геланта гидрофильной нефтенасыщенной матрицей пласта, за счет этого явления полимер может терять до 98% объема в течение 1-5 дней [66]. В целом именно процессом потери влаги объясняется большинство неудачных обработок гелями *in situ*.

Сшивающий агент, используемый для формирования трехмерной структуры геля, может быть органической и неорганической природы. Неорганическая сшивка используется при пластовой температуре до 60 °С. Это связано с тем, что при высокой температуре кинетика реакции сшивки ионами поливалентных металлов высокая, по этой причине состав невозможно закачать в пласт [126].

Наиболее подходящим соединением для сшивки является ацетат хрома, что обусловлено его стабильностью в условиях пласта, а также длительным периодом формирования геля в сравнении с неорганическими солями хрома [35]. Гель, сформированный с использованием ацетата хрома, устойчив в диапазоне pH 3,3-12,5. Схема взаимодействия ионов хрома с функциональными группами полимерных цепей представлена на рисунке 6 [104].

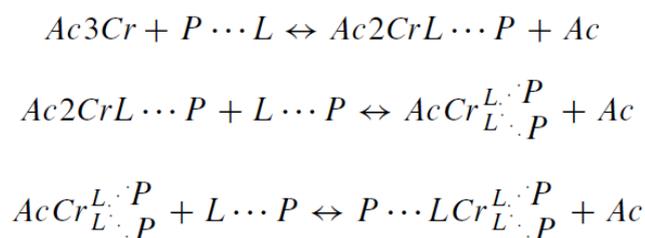


Рисунок 6 - Схема взаимодействия ионов хрома с карбоксильными группами ЧГПА: на схеме Ac – ацетат; Cr – ионы Cr³⁺, L – карбоксильная группа ЧГПАА; P – полимерная цепь

На формирование гелей *in situ* влияет ряд факторов: температура, pH, минерализация воды на которой готовится состав, молекулярный вес полимера, концентрация полимера. Ограничения по температуре составляет 60 °С, при более высоких температурах может происходить частичный гидролиз полимера (замена амидной функциональной группы на карбоксильную), которые могут вступать в ионное взаимодействие с катионами металлов, содержащихся в пластовой воде. Взаимодействие вновь образованных карбоксильных групп с ионами двухвалентных металлов, таких как Ca^{2+} и Mg^{2+} , вызывает синерезис геля, который сопровождается потерей объема до 90% [104].

Гели на основе ЧГПАА и ацетата хрома чаще всего используют в условиях низкотемпературных коллекторов. Для средних температур используют сшивку солями алюминия [122]. Чаще всего используют комплекс цитрата Al^{3+} , в котором мольное соотношение катионов алюминия и цитрат-анионов составляет 2:1 (рисунок 7), но также используют и соотношения 1:1, 1:2. В ходе испытаний, описанных в статье [122], установлено, что чем выше минерализация воды, тем больше должно быть мольное содержание цитрат-ионов в соли алюминия.

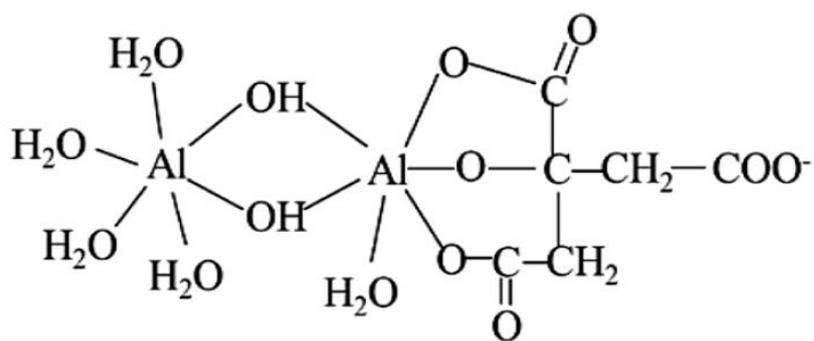


Рисунок 7 - Комплекс цитрата Al^{3+} , в котором мольное соотношение катионов алюминия и цитрат-анионов составляет 2:1

Для пластов с температурой выше 80 °С в качестве сшивателей применяют органические вещества. Между боковыми функциональными группами полимерных цепей и сшивающим агентом формируются ковалентные связи, которые обладают большей термоустойчивостью в сравнении с ионными связями [45]. Использование органической сшивки обеспечивает низкую скорость сшивки в начальный период времени, при этом вязкость состава при закачке не увеличивается [53]. Среди органических сшивок наиболее распространенными являются производные фенола, гексаметилентетрамин, формальдегид и др.

Фенолформальдегидная сшивка используется для формирования гелей в коллекторе с температурой пласта от 60 до 120 °С, образуется в широком диапазоне рН [41]. Механизм формирования сшивки с использованием фенола в смеси с формальдегидом представлен в публикациях [85, 107]. Формальдегид в воде подвергается гидратации с образованием метандиола и вступает в реакцию конденсации с водородами в орто- и параположении фенола. Образованный метилолфенол конденсируется с амидными группами полиакриламида. Схема образования фенолформальдегидной сшивки представлена на рисунке 8. Недостатком этого метода сшивки является растворимость фенола в нефти для того, чтобы достигнуть необходимой реологии полимера при обработке в пласт сначала закачивают дополнительную пачку фенола [53].

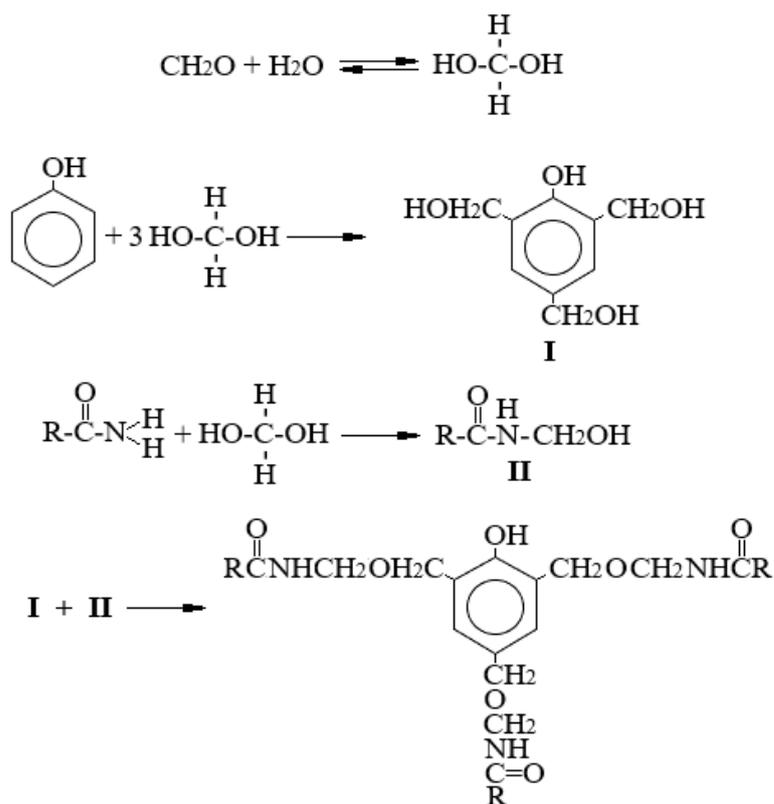


Рисунок 8 - Схема формирования фенолформальдегидной сшивки, R – остаток полиакриламида

Для сшивки с широким временном интервале от 13 до 40 часов разработана сшивающая добавка на основе резорцина и уротропина [98], для крайне высоких температур предлагается смесь резорцина, пирокатехина и пирогаллола, которая успешно протестирована на месторождении с температурой пласта 150 °С [126], а также полиэтиленимин - для сшивки ПАА при 130 °С [44] и др.

В целом гели *in situ* имеют высокую проникающую способность. При оптимальном подборе рецептуры состава могут воздействовать не только на ПЗП, но и на УЗП. Однако гелевые системы *in situ* имеют следующие недостатки:

- гель теряет вязкость при большой скорости закачки и в насосах;

– разная скорость прохождения компонентов состава через пласт: скорость сшивающего агента выше, чем скорость прохождения полимера (хроматографический эффект); такой процесс не позволяет получить гель нужной консистенции в условиях пласта.

– гель чувствителен к температуре, рН, минерализация пластовой воды, что может привести к синерезису геля.

Коллоидные дисперсные гели (CDG) сильно отличаются по реологии от мягких и жестких гелей *in situ*. При низкой концентрации полимера (100-1200 ppm), полимерные цепи при взаимодействии со сшивающим агентом подвергаются внутримолекулярной сшивке, при этом формируются полимерные клубки (или глобулы). Глобулы устойчивы в диапазоне температур от 40 до 100 °С. Концентрация полимера для формирования коллоидного дисперсного геля должна быть ниже критической концентрации, которая в свою очередь учитывает молекулярную массу полимера и рассчитывается по формуле (5) [120].

$$C = M / [N_A \cdot (2 \cdot R_g)^3], \quad (5)$$

где R_g – радиус вращения, N_A – число Авогадро, M – молекулярная масса полимера.

Размер глобул геля CDG может достигать 1-150 нм [54]. Процесс завершения формирования глобул идентифицируют по снижению вязкости раствора [77]. Успешная апробация гелей CDG была проведена на месторождениях Аргентины, Китая, США [55, 56, 96]. В работе [84] представлен анализ 31 случая опытно-промышленных испытаний, на основании которого сформированы основные параметры для реализации технологии на скважине. При закачке CDG важно не допускать ни резких скачков давления, ни выноса геля в добывающую скважину. Давление нагнетания поддерживают следующими параметрами: скоростью закачки,

концентрацией частиц и соотношением концентрации полимера и сшивателя. При выраженной неоднородности коллектора обработку гелем CDG осуществляют после предварительной закачки геля *in situ* [87].

Обработку гелем CDG проводят поэтапно. Сначала закачивают суспензию геля с высокой концентрацией, при увеличении давления нагнетания возможно снижение концентрации полимера [89]. Основные условия применения технологии CDG приведены в таблице 3.

Таблица 3 - Условия закачки CDG

Характеристики пласта	
Температура, °С	25-100
Проницаемость, 10^{-3} мкм ²	10-4200
Вязкость нефти, сПз	5-30
Исходное давление, атм	0-95
Параметры при обработке	
Концентрация при обработке, ppm	250-1200
Соотношение полимер:сшивка	От 20:1 до 80:1
Скорость закачки (м ³ /д)	24 - 320
Максимальное давление закачки, атм	50-150
Объем закачки, м ³ /скв	1600 - 104000

Гели CDG применяют на коллекторах с проницаемостью от $10 \cdot 10^{-3}$ мкм². В сравнении с гелями объемного типа (гели *in situ*) технология CDG отличается избирательным воздействием на пласт; экономным расходом полимера; высокой проходящей способностью частиц геля. Среди недостатков отмечают: разрушение при механическом воздействии, уплотнение структуры гелей при взаимодействии с компонентами пластовой воды [77, 84].

1.4. Обзор методов выравнивания профиля приемистости пласта с использованием предварительно сшитых полимеров

Для целей устранения недостатков присущих гелям *in situ* в мировой практике используется технология выравнивания профиля приемистости пласта с использованием предварительно сшитых гелей. Сравнительный анализ технологий представлен в таблице 4.

Предварительно сшитые гели представляют собой частицы абсорбента на основе полиакриламида. Попадая в водную среду, частицы PPG впитывают воду, становятся мягкими и эластичными, что позволяет им проникать в высокопроницаемые интервалы пласта. Эти гели имеют трехмерную структуру, которая образуется во время синтеза, путем сшивки полимерных цепей ковалентными полярными связями [17]. Среди предварительно сшитых гелей выделяют макрогели и микрогели, которые в первую очередь отличаются размером частиц. Существенная разница в гранулометрическом составе достигается разными подходами в синтезе полимерных частиц: макрогели получают традиционным методом свободно-радикальной блочной полимеризации с последующей сушкой и измельчением; а микрогели синтезируют методом обратной эмульсии [108], что позволяет получить более мелкий гранулометрический состав (рисунок 9) [124].

В таблице 5 представлен обобщенный сравнительный анализ макро- и микрогелей. Данный раздел рассматривает особенности технологии выравнивания профиля приемистости пласта при закачке макро- и микрогелей.

Таблица 4 - Сравнительный анализ гелей in situ и предварительно сшитых гелей

Параметр сравнения	Предварительно сшитые гели	Гель in situ
Формирование трехмерной структуры	3D структура формируется в процессе синтеза, процесс не зависит от условий пласта	3D структура формируется пласте, процесс сильно зависит от условий пласта
Что представляет собой продукт при закачке?	Суспензия полимерных частиц в попутно добываемой воде, вязкость приближается к вязкости воды	Вязкий раствор полимера и дополнительных добавок
Устойчивость к температуре	120 °С	Термостабильность зависит от используемого сшивателя. Обычно in situ гели стабильны до 90 °С
Устойчивость к повышенной минерализации воды	Применим при любой концентрации солей	Зависит от полимера, ЧГПА сильно чувствительны к двухвалентным катионам металлов
Возможность нанесения вреда пропласткам нефтяным	Размер частиц не позволяет проникнуть гелю в низкопроницаемые нефтеносные интервалы пласта	Гелант может проникать в низкопроницаемые пропластки и образовывать в них гель
Изготовление состава для закачки	Для приготовления используется попутно добываемая вода.	Готовится преимущественно на пресной воде
Количество компонентов при приготовлении состава на устье скважины	Сухой порошок геля	Полимер, сшивающий агент и прочие добавки
Схема закачки	Попеременная закачка суспензии и воды	Не допускается попеременная закачка воды и геля
Чувствительность к механическому воздействию при закачке	Частицы геля не подвержены разрушению при закачке и в насосах.	Полимер разрушаются при механическом воздействии.
Мониторинг проведения обработки	Быстрая диагностика по изменению давления нагнетания	Давление не позволяет диагностировать поведения геля в пласте при закачке.

Таблица 5 - Сравнительный анализ макро и микрогелей

Параметр сравнения	Макрогели	Микрогели
Метод синтеза	Гомогенный синтез	Синтез в обратной эмульсии
Размер	от нескольких десятков мкм до см	0,1-30 мкм
Абсорбционная емкость	30-200 раз	5 и более раз
Проницаемость пласта	от $500 \cdot 10^{-3}$ мкм ² и выше	От $50 \cdot 10^{-3}$ мкм ² и выше
Преимущественное воздействие на зону пласта	ПЗП	УЗП
Примеры коммерческих продуктов	PPG	Bright water

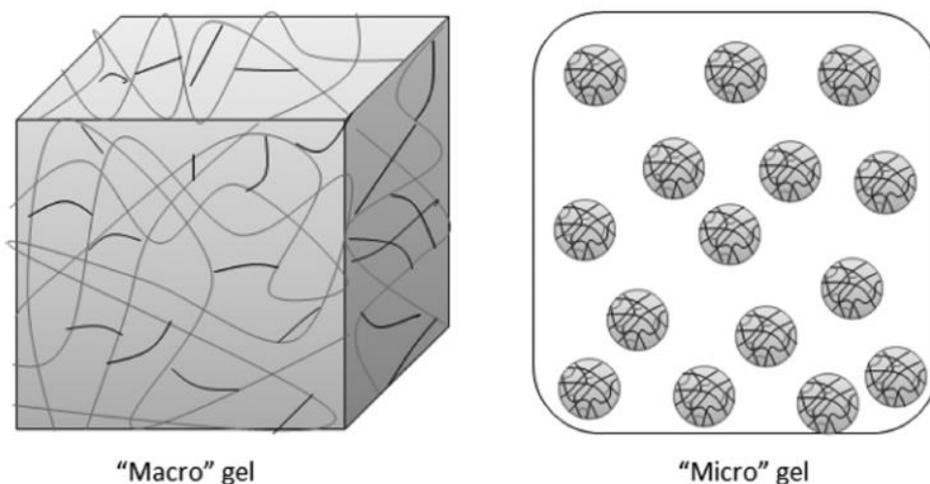


Рисунок 9 - Структурное отличие макро- и микрогелей [124]

Анализ мировой практики тестирования технологии PPG показывает широкое использование фильтрационных испытаний на керновых моделях. Так испытания в работе [67] на терригенных искусственных нефтенасыщенных кернах показали, что при закачке PPG извлечение нефти из керна может увеличиваться как минимум на 20%, обводненность извлекаемой из керна жидкости может быть снижена на 17-20%.

При тестировании модификации В-PPG (Shengli Oilfield, SINOPEC, Китай) на параллельных кернах установлено, что реагент эффективно увеличивает охват низко проницаемых зон керна дисперсионной средой [91]. В статье [119] указано, что В-PPG могут быть использованы на высокотемпературных месторождениях с повышенной минерализацией пластовой воды (температура выше 90 °С, минерализация выше 20 000 мг/л).

На отечественных месторождениях также есть ограниченный опыт применения технологии, подобной PPG. В частности, на месторождениях Западной Сибири и Татарстана имеется опыт применения полимерно-гелевой системы (ПГС) «Темпоскрин», которая направлена на выравнивание профиля приемистости пласта путем закачки суспензии радиационно-сшитого полимера [14]. Трехмерная структура полимера образуется при облучении ионизирующим излучением дозой 10 кГр полиакриламида молекулярной массой $20 \cdot 10^6$ а.е.м. и степенью гидролиза 30% [2]. Гранулометрический состав порошка составляет 0,5-2 мм, в воде диаметр частиц может увеличиваться до 10 мм. В зависимости от величины остаточных запасов и геологического строения пласта применение ПГС «Темпоскрин» может давать 2-8 дополнительных тонн нефти. Технология применялась на высокотемпературных месторождениях (85°-95° С) [13]. Аналогом «Темпоскрин» являются также марки как «Ретин-10», «Поликар». [11, 33]. Однако эффекты от обработок в доступной литературе не описаны. Также известен суперабсорбент АК-639 (производитель ООО «Акрипол»), который закачивается в пласт в виде суспензии с концентрацией частиц геля 0,5–1,0 %; набухание происходит при длительном контакте с водой при температуре 70 °С [4].

Во всем мире технология PPG уже реализована на более 10 000 месторождениях. В связи с увеличением фонда зрелых месторождений данный метод контроля профиля приемистости пласта является перспективным инструментом продления периода эксплуатации нефтяных скважин.

Разновидностью технологии PPG являются микрогели, преимуществом которых является большая способность проникать в удаленную зону пласта. При этом известны технологии использования обычных сшитых, термочувствительных (Bright-water), pH-чувствительных микрогелей [21, 38, 124].

Обычные сшитые микрогели получают полимеризацией в блоке и в обратной эмульсии [114, 115]. Первый метод прост и экономичен, однако не обеспечивает постоянства морфологических характеристик частиц. Метод синтеза в обратной эмульсии позволяет обеспечить постоянство свойств, получаемых микрогелей [113]. Размер частиц геля, полученных в обратной эмульсии, варьирует от 0,1 до 50 мкм, их абсорбционная емкость может достигать 5 г/г. Максимальное набухание происходит в течение 10-50 дней. Абсорбционная емкость зависит от температуры пласта, минерализации воды и структуры частиц [58, 78, 79, 105, 117]. Микрогели применяются на месторождениях Китая (Цзидун, Дацин, Шэнли, Даган) [124, 118].

Совместной разработкой компаний Chevron, BP, Nalco, Техасо стал термочувствительный микрогель Bright-water. Размер частиц микрогелей этой марки составляет от 0,1-1 мкм, что обеспечивает им высокую проникающую способность. Для формирования частиц при синтезе применялись одновременно стабильная и нестабильная сшивка. Стабильная сшивка предотвращают растворение частиц геля в пластовой воде, нестабильная сшивка обеспечивает набухание частицы при термическом воздействии. Отношение стабильных и нестабильных сшивок составляло 200-600. Условия для применения этого микрогеля: минимальная трещиноватость коллектора, температура пласта 50-150 °С, минерализация воды до 7%.

Разработки технологий на основе чувствительных к pH микрогелей начаты относительно недавно. Гели, в составе которых есть полиэлектролиты, например, такие как фрагменты полиакриловой кислоты, очень чувствительны

к изменению рН и при определенных условиях могут впитывать воду в 100 раз больше собственного объема. Преимуществом таких микрогелей является возможность регулирования начала процесса абсорбции, однако обработка с использованием этого геля требует закачки буфера для поддержания низкого уровня рН, при котором частицы имеют низкую абсорбционную емкость. По мере увеличения рН способность геля впитывать воду увеличивается и, как следствие, увеличивается размер частиц [39].

В целом применение микрогелей снижает риски деструкции полимерных цепей от механических, химических и термических факторов. Однако, в отличие от технологии PPG, промышленный синтез такого продукта реализуется гораздо сложнее и задействует технологичное оборудование.

Выводы по главе

Анализ опыта применения технологий с использованием реагентов на основе ПАА, направленных на выравнивание профиля приемистости пласта, выявил ряд эффективных методов, которые успешно применяются за рубежом с целью снижения обводненности продукции фонда скважин, находящихся на поздних стадиях эксплуатации.

В ходе анализа литературных источников установлено, что полимерное заводнение и применение гелей *in situ*, будучи наиболее распространенными технологиями, имеют ряд существенных недостатков, которые влияют на результат технологии. В связи с тем, что ПАА подвержен механической, химической, термической деструкции, его реологические характеристики могут сильно меняться в ходе проведения обработки.

Альтернативным подходом выравнивания профиля приемистости пласта является использование предварительно сшитых полимерных гелей, которые ввиду наличия трехмерной структуры обладают большей устойчивостью к различным факторам воздействия. В доступной литературе широко описана практика применения коллоидных дисперсных гелей, микрогелей и макрогелей РРГ. Все эти гели отличаются размером частиц, что диктует условия применения данных продуктов. Так, для макрогелей рекомендованная проницаемость целевого пропластка коллектора составляет более $500 \cdot 10^{-3}$ мкм²; для микрогелей - от 100 до $500 \cdot 10^{-3}$ мкм²; для коллоидных дисперсных гелей - от 10 до $100 \cdot 10^{-3}$ мкм². Указанная градация не является четкой, планирование обработки требует тщательного анализа характеристик коллектора.

Глава 2. Разработка состава сшитого полимерного геля PPG для условий низкотемпературных нефтяных залежей с высокой минерализацией пластовой воды

2.1. Критерии разработки составов на основе сшитых полимерных гелей

Предварительно сшитые полимерные гели (preformed particle gel, PPG) представляет собой макрогель, который синтезируется методом блочной полимеризации из концентрированного раствора акриламида с добавлением сшивателя, инициатора и прочих добавок. Схема традиционного способа получения PPG представлена на рисунке 10 [48, 49].

Основными этапами синтеза PPG являются:

- 1) Подготовка водного раствора акриламида, сшивателя, инициатора.
- 2) Инициация полимеризации путем нагревания раствора полимера до температуры 60 °С.
- 3) Разрезание полимера на куски для просушки при температуре 70 °
- 4) Механическое измельчение и классификация.

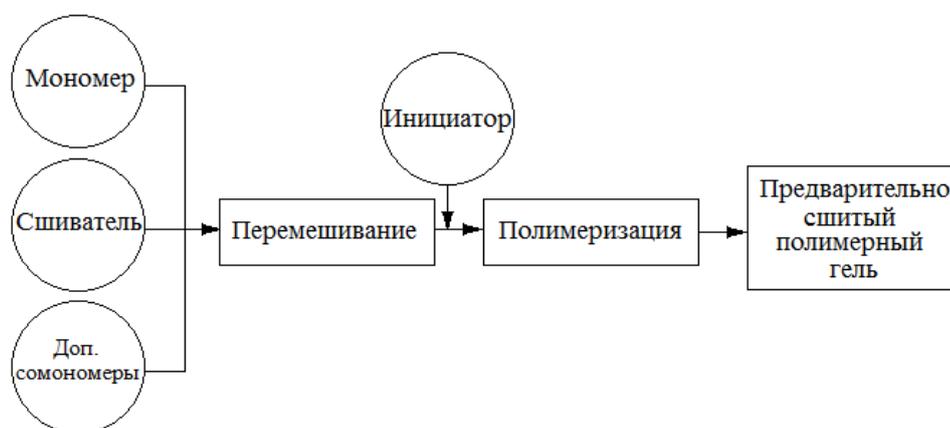
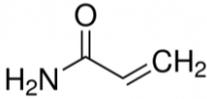
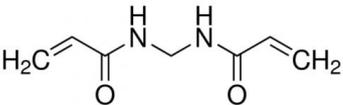
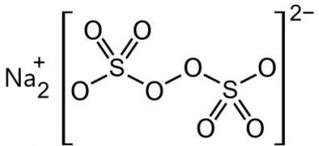


Рисунок 10 - Схема синтеза PPG [49]

Основными компонентами раствора для синтеза PPG с термической инициацией является акриламид (мономер полимерной цепи), N,N'-метиленакриламид (сшивающий агент), хлористый аммоний (применяется

для поддержания рН), структурные формулы реагентов представлены в таблице 6.

Таблица 6 - Компоненты традиционного состава PPG

Вещество	Концентрация в растворе	Функция	Формула
Акриламид	6%	Мономер	
N, N'-метиленакриламид	0,03%	Сшивка	
Хлористый аммоний	1%	Буфер	(NH ₄)Cl
Натрия пероксидисульфат (Na ₂ S ₂ O ₈)	0,2 %	Инициатор	

На рисунке 11 представлена структура сшивки полиакриламидных цепей N,N'-метиленакриламидом [51].

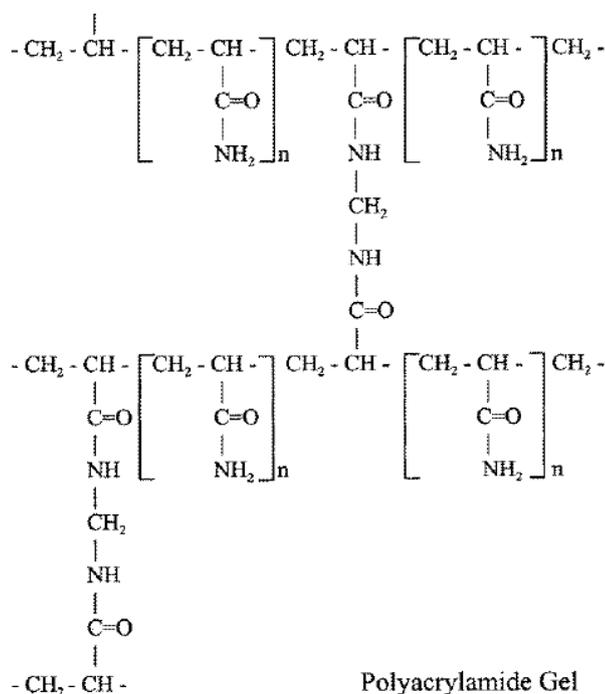
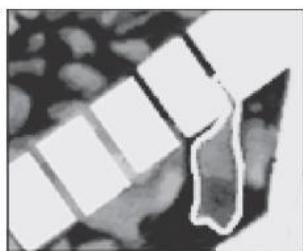


Рисунок 11 - Структура сшивки ПAA N, N'-метиленакриламидом

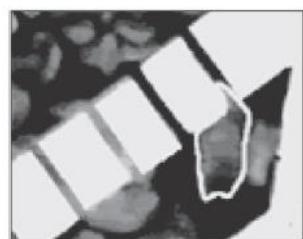
В работе [47] изучен механизм передвижения полимерных частиц через поровое пространство на стеклянной модели, имитирующей поровое пространство (рисунок 12). Испытания показали, что частицы геля могут проходить через горловину поры с размером в 4 раза меньше диаметра частицы. Если диаметр частицы больше размера горловины поры в 5 раз, то частица разрушается на более мелкие.



а - PPG проходит через горловину поры



б - PPG поделилась на две части



в - большая часть поделившейся частицы PPG до прохождения через горловину поры



г - PPG обволакивает препятствие



д - PPG деформируется и пытается пройти через горловину поры



е - PPG прошло в поровое пространство

Рисунок 12 - Процесс проникновения частиц PPG в поровое пространство [47]

В результате экспериментов в работе [47] сформулированы следующие возможные механизмы передвижения частиц геля:

- Транспортировка частицы через поровое пространство с потоком воды (дисперсионной средой суспензии PPG), если частица имеет меньший диаметр.
- Адсорбция частицы на поверхности поры, если ее размер слишком мал.
- Застревание частиц в горловине поры и ее блокировка.
- Деформация частицы и прохождение через поровое пространство с потоком дисперсионной среды.
- Сжатие частицы и прохождение через поровое пространство с потоком дисперсионной среды.
- Разлом больших частиц на мелкие и их прокачка через поровое пространство с потоком дисперсионной среды.

При разработке составов PPG особое внимание необходимо уделять таким физико-химическим параметрам как абсорбционная емкость, термическая стабильность, влияние pH, механические свойства частиц. С целью выбора оптимальных характеристик реагента, последовательно рассмотрим данные показатели.

Абсорбционная емкость PPG может варьировать от 10 г/г и выше [51]. На данный параметр влияют несколько факторов. Во-первых, абсорбционная емкость зависит от степени сшивки полимерных цепей. Чем больше сшивателя вводится в рецептуру, тем меньше абсорбционная емкость полимера. Соотношение мономера и сшивающего агента (N, N-метиленабисакриламид), указанное в [49], составляет 375:1 по массе. При увеличении степени сшивки полимера наблюдаются стерические затруднения при выстраивании водородных связей между оставшимися гидрофильными группами и молекулами воды. Во-вторых, абсорбционная емкость зависит от степени минерализации воды, на которой готовится суспензия PPG. Показано, что абсорбционная емкость PPG падает с 120 г/г до 50 г/г уже при наличии 5000

мг/л хлористого натрия. Объясняется это тем, что отрицательный заряд гидрофильных групп PPG (карбоксильные группировки $-\text{COO}^-$ в диссоциированном виде) компенсируется зарядом катионов металлов минерализованной воды, в результате чего проникновение воды в структуру частиц геля осложняется.

В работе [121] приведены результаты тестирования порошка PPG LiquidBlock 40K Series на модели трещины с раскрытостью 0,5-1,5 мм. Порошок PPG выдерживали в растворе соли с разной концентрацией от 1 до 3%. В ходе испытаний было установлено, что частицы PPG обладают большей прочностью при меньшей абсорбционной емкости и требуют большего давления для закачки частиц в трещину. В работе [121] проведен анализ условий, влияющих на фактор сопротивления, который применительно к технологии PPG представляет собой соотношение перепада давления при закачке частиц геля и при закачке воды. Перепад давления до закачки реагента в расчетах не учитывался в связи с очень малым значением. Показано, что фактор сопротивления увеличивается с ростом минерализации воды и проницаемости трещины, но снижается при увеличении скорости закачки.

Механические свойства PPG сильно зависят от абсорбционной емкости геля. Чем меньше абсорбционная емкость, тем более жесткими являются частицы PPG. Регулировать прочностные характеристики частиц PPG в условиях определенной концентрации солей в пластовой воде можно путем изменения степени сшивки полимерных цепей. Известна практика введения дополнительных армирующих компонентов в гель при его синтезе, например, такие добавки как бентонит. Зарубежные коммерческие марки PPG имеют следующие характеристики по прочности, которые описываются модулем упругости: жесткие гели марки Daqing - модуль упругости более 8000 Па; мягкие гели Liquidblock 40K – около 800 Па [1]. Показано, что более прочный гель (4000-8000 Па) наносит меньший урон ПЗП в связи с тем, что он не

способен кольтматировать поровое пространство низкопроницаемых интервалов в призабойной зоне [61]. При этом слишком мягкий гель обладает лучшей проникающей способностью, но способен нанести урон ПЗП и заблокировать низкопроницаемые нефтеносные пропластки. Слишком жесткий гель не кольтматирует низкопроницаемые интервалы ПЗП, но требует большего давления нагнетания для закачки в пласт.

Гранулометрический состав PPG для обработки выбирается с учетом выше рассмотренных параметров. Испытания геля марки Daqing, отличающиеся сравнительной жесткостью среди PPG, на терригенных образцах кернов с проницаемостью 110-115 и $290-310 \cdot 10^{-3}$ мкм² показали, что оптимальный размер частиц PPG, при котором оказывается минимальный ущерб керну, составляет 180-500 мкм. Такие частицы не способны оказывать воздействие на пропластки с проницаемостью мене $25 \cdot 10^{-3}$ мкм². В экспериментах из работы [61] приводятся данные о том, что если диаметр набухшей частицы больше горловины поры в 17 раз, то частица не способна проникнуть в пору. При размерах частиц 120-150 мкм частицы скапливаются на поверхности керна и образуют полимерную корку, в отличие от частиц большего размера.

В работе [71] описаны испытания PPG на высокопроницаемых терригенных кернах с проницаемостью 26,5 и 65,4 мкм². В тесте использовались PPG с размером 75 мкм и 150 мкм в сухом виде, которые использовались в концентрации от 800 до 2000 ppm в 1% растворе хлористого натрия соответственно. Испытания показали, что при большой проницаемости частицы PPG эффективно проходят через керн. Испытания на высокопроницаемых кернах наглядно показали, что частицы, находящиеся в равновесном состоянии абсорбции, обладают лучшей проникающей способностью, чем частицы, которые впитали в себя воду частично.

Исследования из работы [62] были направлены на выявление условий проведения обработки с минимальным уроном для низкопроницаемых

пропластков. Фильтрационные испытания на терригенных ядрах также подтвердили факт пагубного влияния частиц PPG размером 120-150 мкм, особенно в условиях низкой минерализации воды (менее 0,5%).

Термостабильность PPG описывается до 120 °С при стандартной рецептуре. При необходимости обработки при более высоких температурах в рецептуру геля вводятся реагенты, повышающие его термоустойчивость. Для увеличения термостабильности полимера при синтезе также добавляются мономеры 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты или винилпирролидон [59].

Чувствительность к pH. В кислой среде абсорбционная емкость PPG увеличивается в связи с гидролизом амидных групп.

2.2. Синтез ограниченно-набухающего предварительно сшитого геля PPG

Предварительные сшитые гели относятся к классу суперабсорбентов в связи с их способностью впитывать в себя воду по массе в 10-1000 раз больше, чем масса самого полимера в сухом виде [51]. Эти гели содержат гидрофильные фрагменты, на которые по водородным связям надстраиваются структуры из молекул воды. Важной структурной составляющей гелей является наличие сшивок между полимерными цепями, за счет которых полимер не растворяется в воде [125].

Ранее был отмечен способ получения геля PPG на основе акриламида с использованием N'-N-метиленбисакриламида (МБА). При попытке повторить эксперимент по получению полимера указанным методом, на стадии закупки реагентов было установлено, что стоимость реагента МБА варьирует от 45 до 55 тыс. руб. за кг. Несмотря на его низкую концентрацию при крупнотоннажном производстве указанный реагент вносит существенный вклад в ценообразование продукта.

С целью выявления альтернативных методов получения трехмерной структуры полимера на основе акриламида был проведен дополнительный обзор литературы, целью которого был поиск методов получения трехмерной структуры с использованием реагентов, которые доступны на территории региона, таких как акриламид и акриловая кислота.

В статье [73] приведен патентный обзор методов синтеза суперабсорбентов на основе акриловой кислоты и акриламида. Среди прочих методов, указанных в публикации, в качестве перспективного выделен метод синтеза в растворе с получением практически сухого суперабсорбента с влажностью менее 15%. Данный метод лишен дополнительных операций и прост в исполнении и масштабировании технологического процесса. Суть метода заключалась в проведении реакции полимеризации в высококонцентрированных водных растворах мономеров, просушка продукта реализуется за счет выделяемого в ходе экзотермической полимеризации тепла. Подробное изучение патентов [100, 101], описывающих процесс синтеза, показал, что концентрация смеси в водном растворе акриламида и акриловой кислоты, нейтрализованной гидроокисью калия, должна быть 70-80%. Для формирования трехмерной структуры в систему также добавлялся сшивающий реагент МБА.

Без введения сшивающих веществ, раствор акриламида и частично нейтрализованной акриловой кислоты, общей концентрацией 40% способен полимеризоваться с одновременным образованием трехмерной структуры при ионизирующем облучении в 1,5 МэВ (мегаэлектронвольта) из генератора Ван-де-Граафа [109]. Анализ данного источника показал возможность добиться формирования трехмерной структуры полимера, не внося дополнительных сшивающих агентов в смесь мономеров.

В ходе дальнейшего изучения формирования трехмерной структуры полиакриламида установлено, что полиакриламид чувствителен к рН среды [3].

Так, в щелочной среде вместо амидных групп формируются карбоксильные группы, реакция идет по схеме, представленной на рисунке 13.

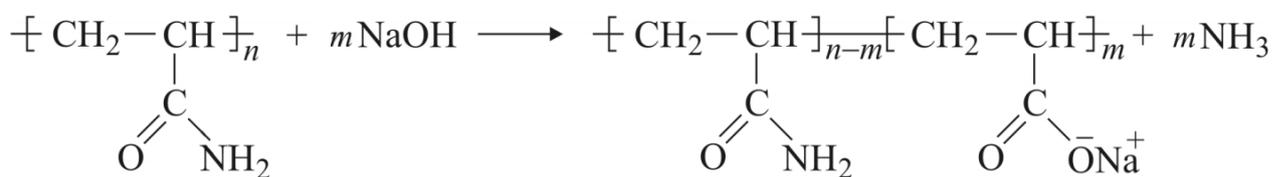


Рисунок 13 - Реакция гидролиза полиакриламида в щелочной среде

В кислой среде реакция гидролиза протекает иначе (рисунок 14). Она сопровождается дополнительными процессами, при которых ионы гидроксония H_3O^+ атакуют амидные группы полиакриламида, формируя при этом имидные мостики между цепями полиакриламида. Образующий продукт является частично растворимым или полностью нерастворимым.

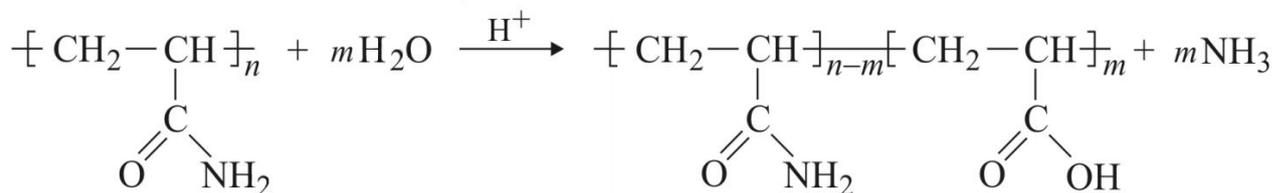


Рисунок 14 - Реакция гидролиза полиакриламида в кислой среде

Реакция формирования имидных связей интенсивно протекает при высоких концентрациях мономера и температурах начиная с 75-85 °С и очень быстро завершается при 110 °С (рисунок 15) [10, 32].

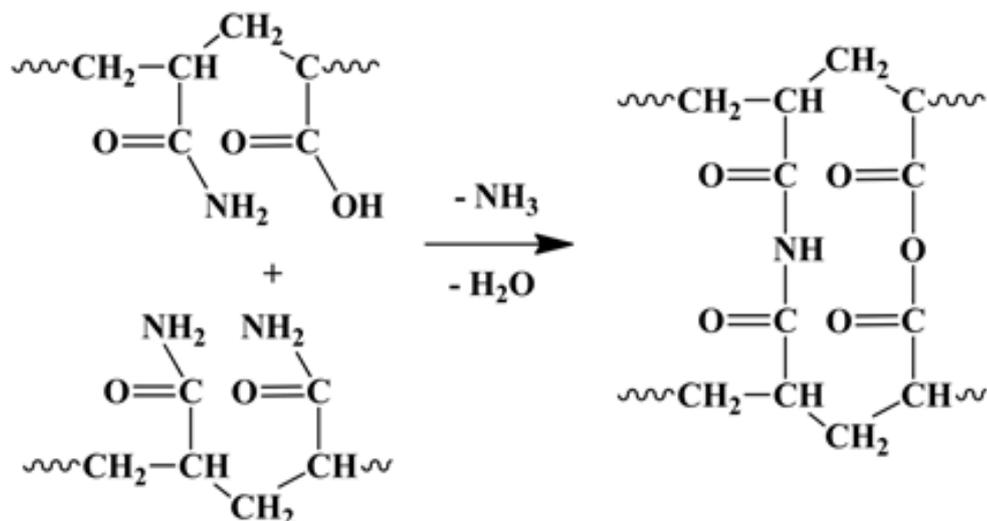


Рисунок 15 - Сформированные имидные мостики между цепями полиакриламида

Учитывая ранее описанный факт о том, что реакция свободно-радикальной полимеризации при высоких концентрациях мономеров идет с выделением такого количества тепла, при котором вода из реакционной массы способна вскипать и практически полностью испаряться, можно сделать предположение о протекании процессов имидизации в ходе реакции, за счет которого может сформироваться трехмерная структура. При этом введение дополнительных сшивающих реагентов не понадобится.

Проведенные испытания по синтезу полимера подтвердили выдвинутое предположение. Методом свободно-радикальной полимеризации в высококонцентрированном растворе акриламида и частично нейтрализованной акриловой кислоты формируется трехмерная структура полимера.

В ходе испытаний выявлен ряд закономерностей. Установлено, что чем меньше степень нейтрализации акриловой кислоты, тем интенсивнее идет процесс сшивки полимера с образованием имидных связей. Данный вывод сформулирован на основании экспериментов по определению абсорбционной емкости образцов в растворе хлорида натрия (20%, мас.), которая снижалась на

20% при снижении степени нейтрализованности акриловой кислоты на каждые 30% (методика описана в п. 2.5). Полимерный гель, синтезированный таким методом (рисунок 16), согласно лабораторным испытаниям, продемонстрировал способность сохранять целостность набухших частиц как в пресной, так и в соленой воде при температуре 25-30 °С более года. В целом способ синтеза укладывается в ранее описанную технологию (рисунок 10), однако не требует дополнительного введения сшивающих веществ.

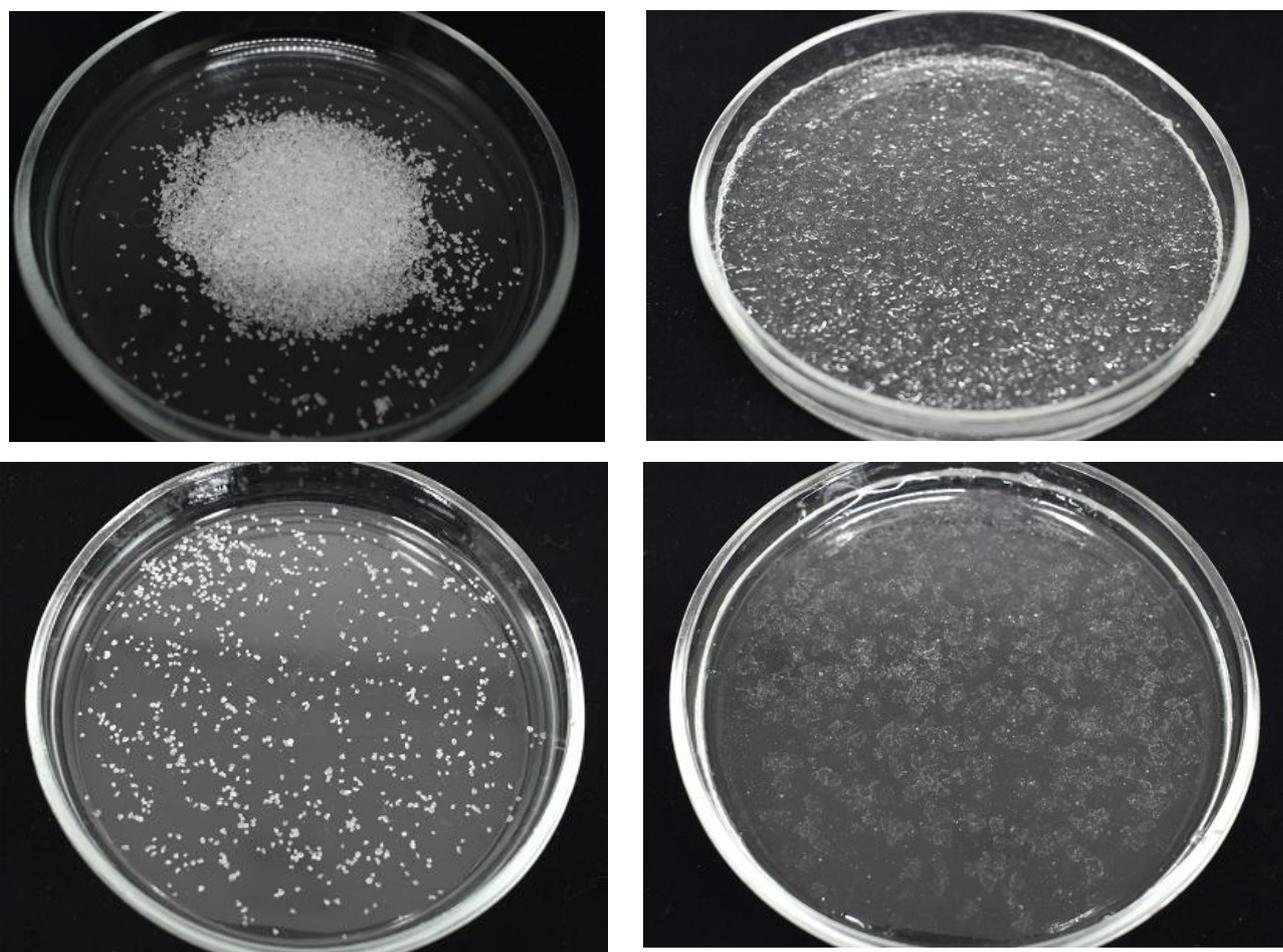


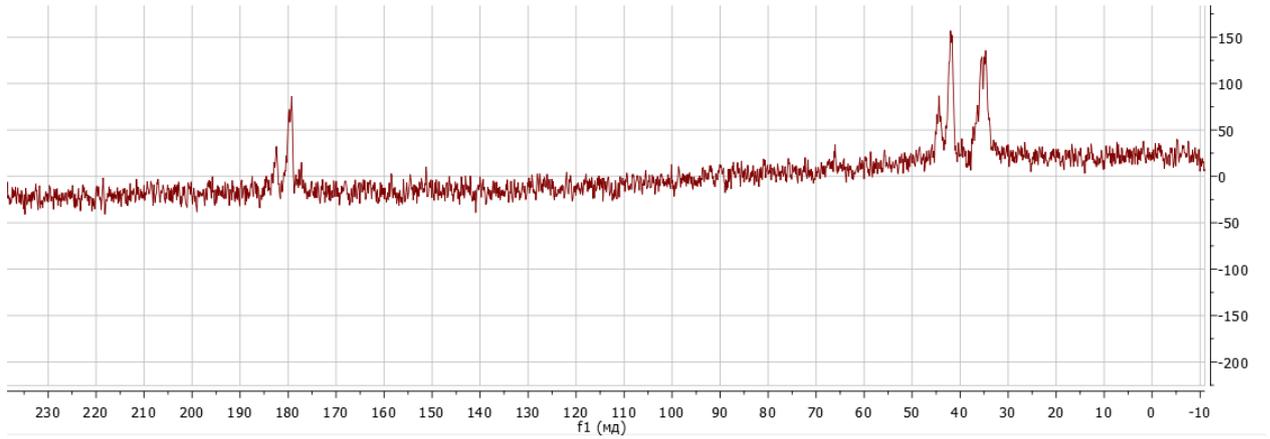
Рисунок 16 - Полученные частицы разработанного реагента PPG в сухом и набухом виде

Параллельно проведены испытания по синтезу PPG с использованием МБА. Синтезировано 3 образца полимера, в которых концентрация соединения МБА рассчитана таким образом, чтобы сшивка встраивалась в полимерные

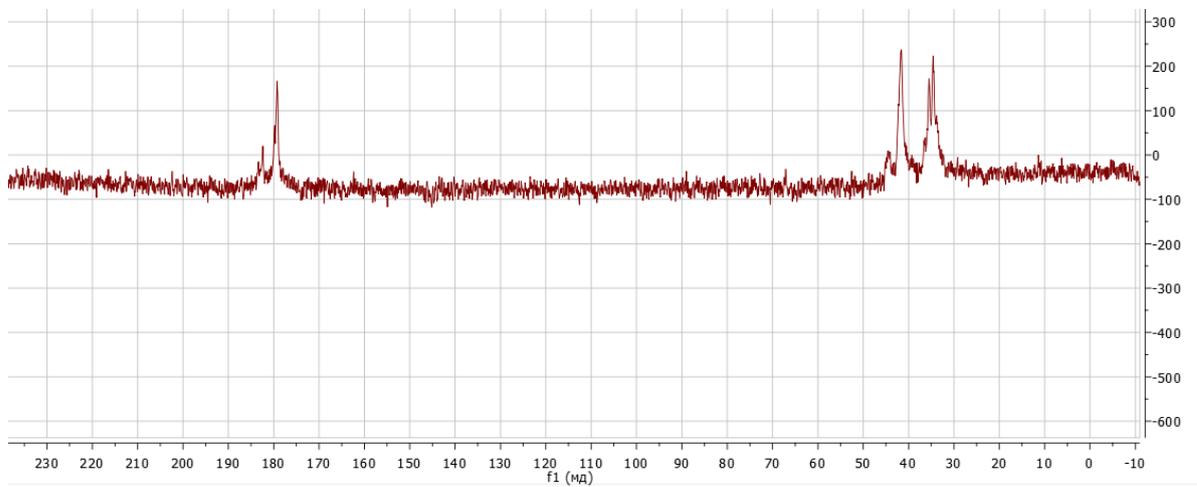
цепи через каждые 210, 420 и 840 звеньев. Все 3 образца были высушены и измельчены до фракции 500-1000 мкм. Оценку абсорбционной емкости проводили по методике, приведенной в п. 2.5. Результаты показали, что абсорбционная емкость в 20% растворе хлорида натрия составляла 10, 13, 16 г/г соответственно. При этом наблюдалась закономерность: чем выше абсорбционная емкость, тем меньше содержание МБА в образце.

На основании экспериментов сделан вывод о том, что термическая имидизация позволяет получить полимер с большей абсорбционной емкостью. При увеличении показателя абсорбционной емкости эластичность полимера увеличивается, что положительно сказывается на его проникающей способности. С учетом этого, для дальнейших испытаний выбрана рецептура, позволяющая получать PPG методом термической имидизации, с максимальной абсорбционной емкостью среди синтезированных образцов. Полученный данным методом реагент PPG представляет собой сыпучий порошок белого цвета, влажностью до 10% (рисунок 16).

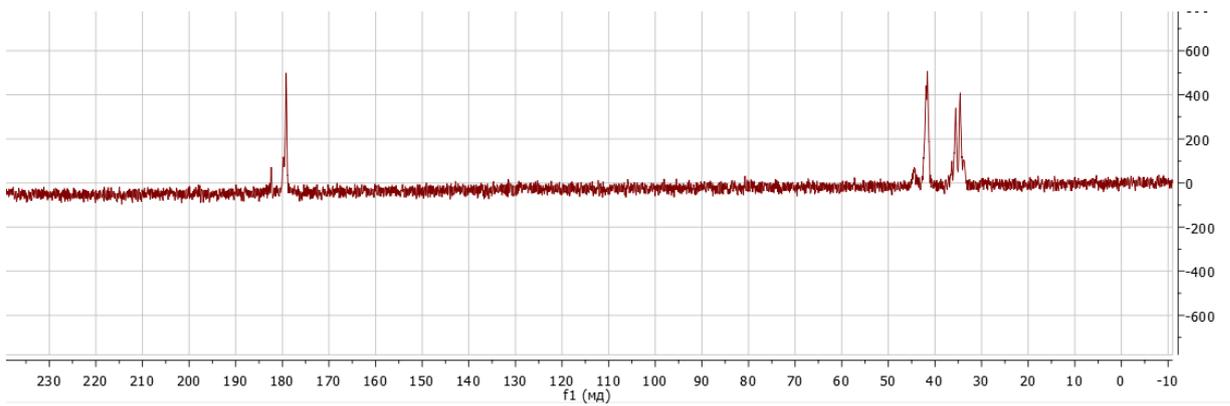
Для доказательства наличия трехмерной структуры образец полимера исследован методом ^{13}C ЯМР, в параллели были проанализированы диапазоны химических сдвигов водорастворимых полимеров FP107 и AN132, производства SNF (рисунок 17). На всех диаграммах показаны два диапазона химических сдвигов: первый диапазон (справа) от 20 до 80 характерен для таких групп, как $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_3$, $\text{CH}<$, а также таких сочетаний атомов как $>\text{N}-\text{C}$ (амидные группы полиакриламида) и серосодержащие функциональные группы (сульфонированный полиакриламид); второй диапазон (слева) от 175 до 185 характерен для карбоксильных групп $-\text{COOH}$, сложноэфирных связей $-\text{COOR}$, а также группировок $-\text{CONR}_2$ [30].



а - ^{13}C ЯМР спектр полученного полимера PPG



б - ^{13}C ЯМР спектр водорастворимого полимера марки FP-107, SNF



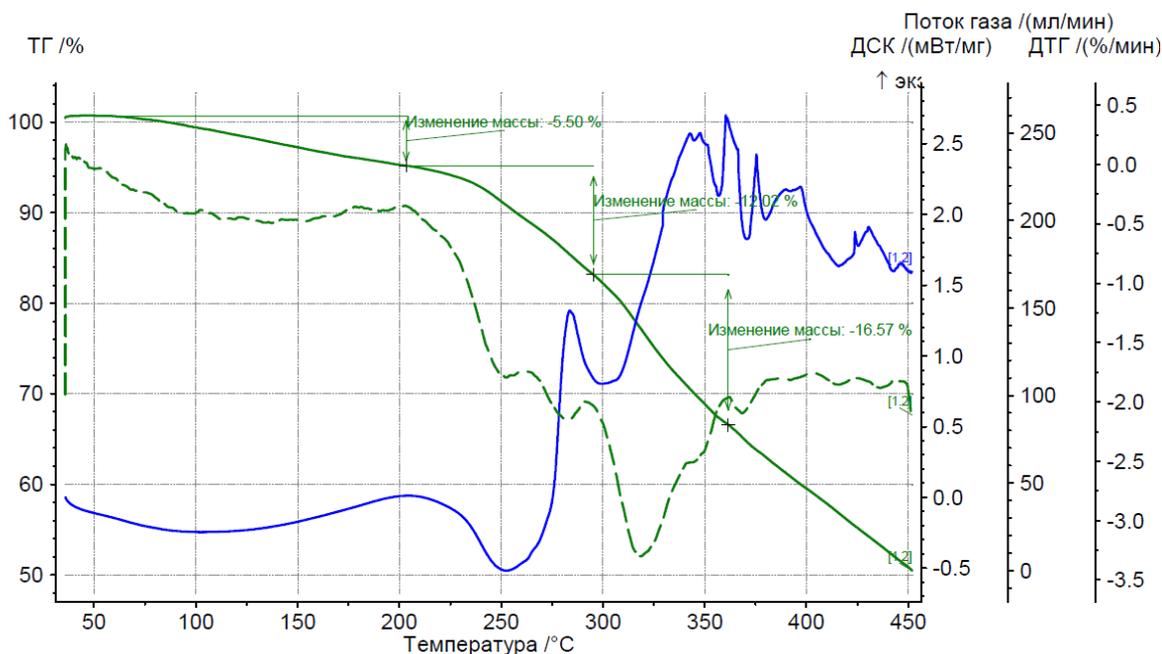
в - ^{13}C ЯМР спектр водорастворимого полимера марки AN-132, SNF

Рисунок 17 - ^{13}C ЯМР спектр полученного полимера и водорастворимых образцов полиакриламида марок FP-107 и AN-132, производство SNF

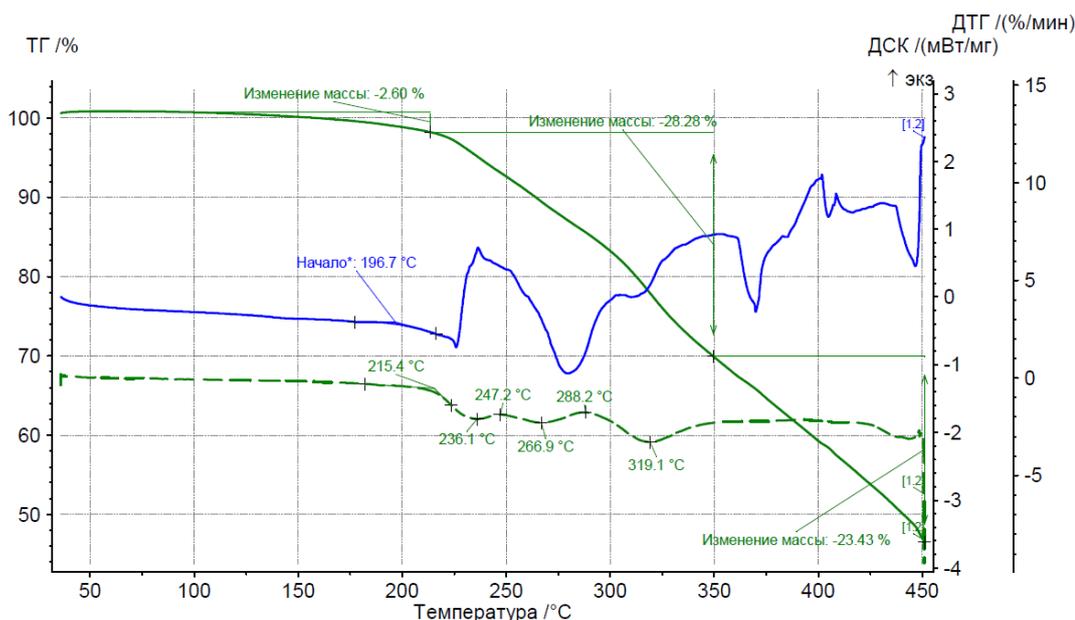
Как видно по диаграммам, первый диапазон пиков имеет схожую геометрию и расположение. Однако область второго диапазона на спектре синтезированного полимера имеет отличную геометрию от аналогичного диапазона спектров водорастворимых образцов полиакриламида. Из рисунка 17.а видно, что второй диапазон сигнала синтезированного РРГ включает в себя три пика, для водорастворимых образцов в этой зоне показано только два (рисунки 17.б, 17.в). Поскольку данный диапазон характерен для карбоксильных групп, сложноэфирных связей и замещенных амидов, можно сделать вывод о том, что в полимере имеются имидные и сложноэфирные связи, сшивающие основные полимерные цепи.

Термические испытания синтезированного полимера были проведены на двух фракциях: менее 250 мкм и 500-1000 мкм. Методом термогравиметрии (рисунок 18) установлены следующие факты:

- Потеря массы полимера меньшего гранулометрического состава начинается с 70 °С, данный процесс связан с испарением остаточной воды. При нагревании до 100 °С полимер теряет около 1,5 % массы, что тоже связано с просушкой полимера (мелкая фракция более гигроскопична и в большей степени впитывает воду из воздуха); при нагревании до 200 °С – 5,5 % массы, при 300 °С уже наблюдается значительная потеря массы – более 12 %.
- Для крупной фракции процесс потери массы начинается при 120 °С. Повышение данного показателя связано с уменьшением площади поверхности испарения. При 200 °С потеря массы составила 2,6 %, при 300 °С – более 16 %.
- Гарантированная термостабильность полученного образца РРГ наблюдается до 200 °С. Эмиссия газообразных продуктов пиролиза начинается с 220 °С.



а - ТГА и ДСК РРГ, фракция менее 250 мкм



б - ТГА и ДСК РРГ, фракция 500-1000 мкм

Рисунок 18 - Термогравиметрия (ТГА) и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) синтезированного полимера (зеленая линия – изменение массы при нагревании (ДТГ), синяя линия – изменение теплового эффекта реакции термического разложения полимера (ДСК); пунктирная линия – изменение газовыделения при крекинге полимера

Масс-спектрометрический анализ продуктов пиролиза РРГ показал (рисунок 19), что основными продуктами при термическом разложении являются: двуокись углерода ($M_r=44$), формальдегид ($M_r=30$), этан ($M_r=32$), вода ($M_r=18$) и др. Дифференциальная сканирующая калориметрия показала, что обе фракции имеют сходную тенденцию изменения теплового эффекта при термическом разложении. Температура, при которой начинается эмиссия газообразных продуктов пиролиза начинается с 200 °С.

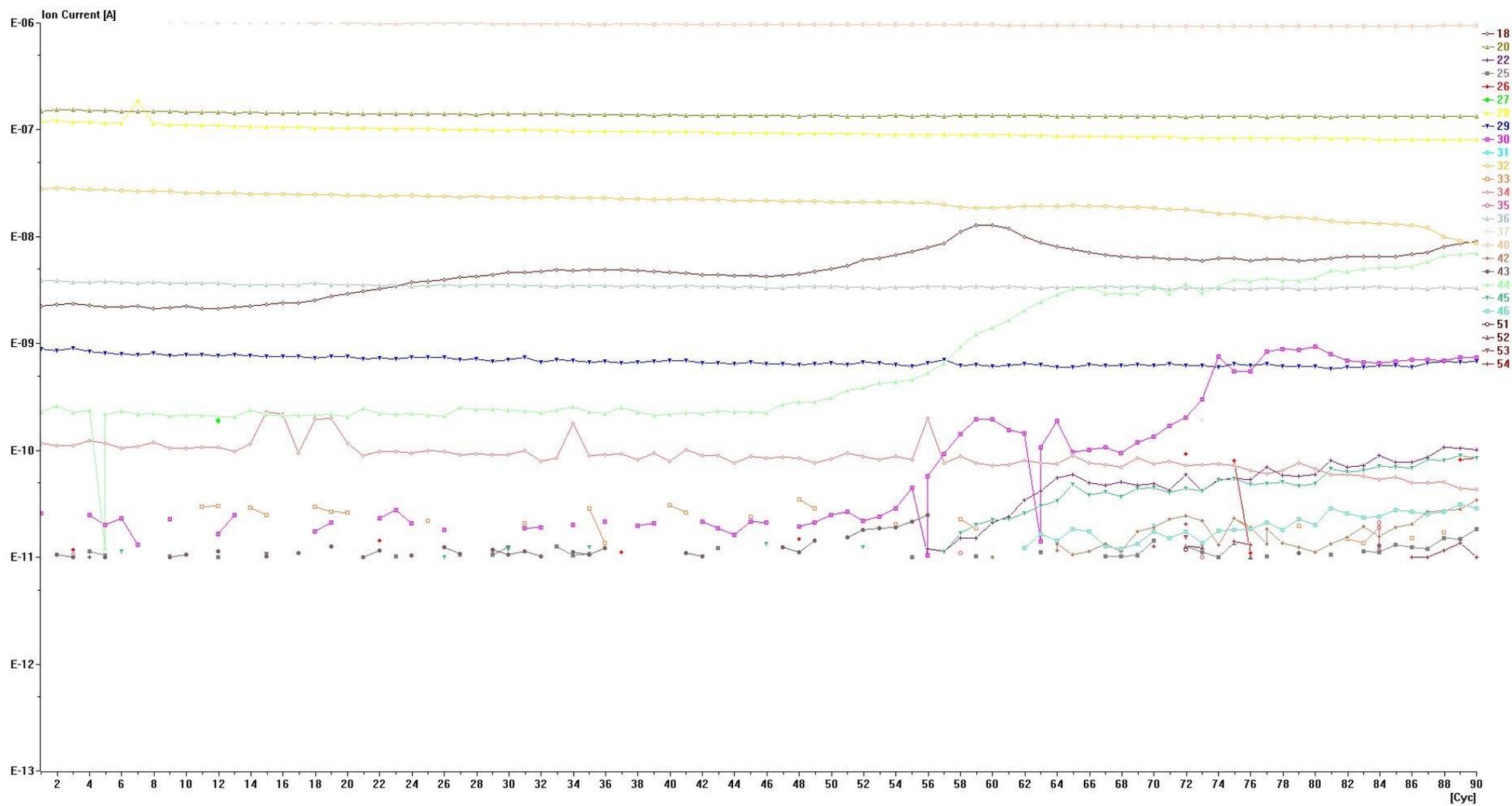


Рисунок 19 - Масс-спектрометрический анализ продуктов пиролиза PPG (по оси абсцисс – циклы сканирования, по оси ординат - интенсивность сигнала в логарифмических единицах)

2.3. Определение влажности полимерного геля PPG

Цель анализа: определение степени просушки изготавливаемого порошка PPG.

Методика проведения анализа: стакан высушить до постоянной массы, взвесить; взять навеску полимера массой 1 г поместить в стакан. Записать массу стакана и стакана с порошком в граммах (г) с точностью до четвертого знака после запятой. Открытый стакан с порошком поместить в сушильный шкаф при температуре $90 \pm 10^\circ \text{C}$ в течение 2 часов. Затем стакан поместить в эксикатор на 10 мин, затем взвесить.

Влажность порошка (X , %) вычислить по формуле (6):

$$X = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m} \cdot 100\%, \quad (6)$$

где m - масса стакана, высушенного до постоянной массы, г; m_1 - масса стакана с навеской порошка до сушки, г; m_2 - масса стакана с навеской порошка после высушивания, г.

За результат испытаний принимать среднее значение трех экспериментов.

Порошок PPG используемый в последующих испытаниях имел влажность от 8-10%.

2.4. Определение гранулометрического состава реагента PPG

Цель анализа: классификация порошка PPG на фракции по размеру частиц.

Методика проведения испытания: анализ проводится по ГОСТ 12536-2014 [8], используя стандартный комплект сит из нержавеющей стали с отверстиями квадратной формы размером 0,25; 0,5; 1,0 мм. Для анализа используют высушенный продукт.

Фракцию, получившуюся после просеивания через сито 0,25, дополнительно анализировали с помощью прибора Mastersizer 2000 производства Malvern. График распределения частит по размеру представлен на рисунке 20. Установлено, что порошок, просеянный через сито с ячейкой 250 мкм, имеет средний размер частиц 175 мкм.

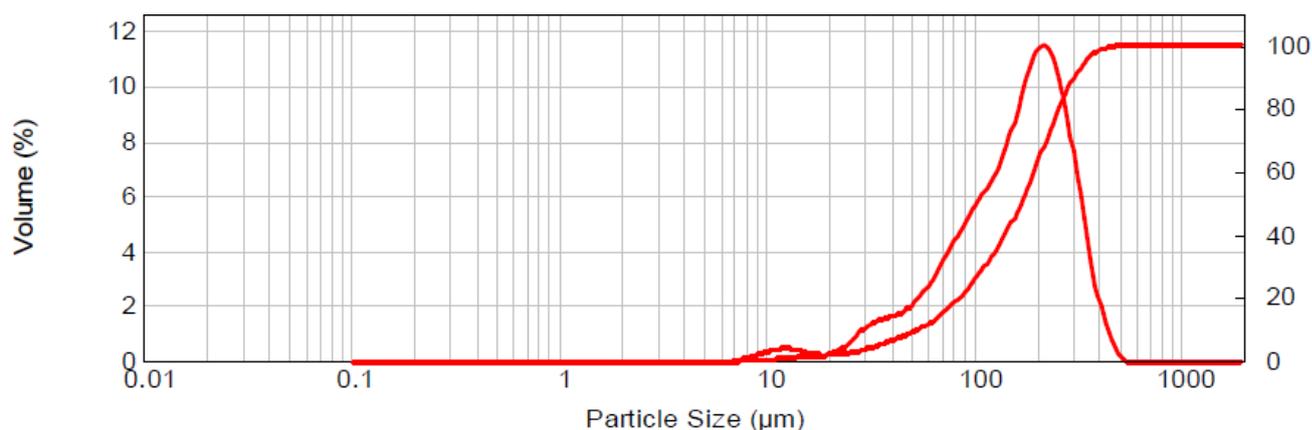


Рисунок 20 - Распределение гранулометрического состава порошка PPG фракцией менее 250 мкм

2.5. Определение абсорбционной емкости полимерного геля PPG

Цель испытания: определить абсорбционную емкость полимера.

Методика проведения испытания:

Навеску PPG массой около 1,0 г взвесить на аналитических весах с точностью до третьего знака после запятой и помещали в сухой стакан. Затем с помощью цилиндра отмерить 300 см³ воды или модели пластовой воды, перелить в стакан с навеской полимера. По прошествии суток содержимое стакана отфильтровать через сито, взвешенное с точностью до второго знака. Сито с гелем оставить на 10-15 минут для полного отделения воды. Стенки сита и дно промокнуть бумажным полотенцем, взвесить. Результат оценивать в граммах до первого знака после запятой.

Абсорбционная емкость (X_2 , г/г) геля вычислялась по формуле:

$$X_2 = \frac{m_1 - m_2 - m}{m}, \quad (7)$$

где m_1 – масса сита с полимером после контакта с водой, г; m_2 – масса сита, г; m – масса сухого полимерного геля, г.

За результат принимали среднее арифметическое значение двух параллельных измерений. Абсорбционную емкость замерялась в пресной воде и в 4 М растворе хлорида натрия (233,8 г соли на 1 л воды, что с учетом плотности раствора составляет около 20% по массе), представляющего модель пластового флюида, характерного месторождениям Пермского края. Для крупных фракций 250-500, 500-1000 мкм абсорбционная емкость варьирует от 42 до 47 г воды на 1 г полимера. Фракцию менее 250 мкм перед испытанием заливали углеводородным растворителем (из расчета 3 г растворителя на 1 г порошка) для предотвращения слипания частиц в суспензии. Абсорбционная емкость указанной фракции составляет 33-35 г.

2.6. Определение кинетики набухания полимерного геля РРГ

Цель испытания: определить скорость набухания геля.

Методика проведения испытания: взвесить несколько проб РРГ массой по 1,0 г, перенести в стеклянные стаканы на 500 см³. Далее все образцы одновременно залить моделью пластовой воды. Измерение абсорбционной емкости геля проводить во пробах по очереди через каждые 15 минут. Испытание прекратить при получении сопоставимых значений абсорбционной емкости при двух последовательных замерах.

Пробы геля фракцией менее 250 мкм заливали небольшим объемом углеводородного растворителя (бензин или керосин, 3 мл на 1 г полимера). Данная мера необходима для устранения агломерации частиц в начальный период процесса набухания.

Исследования кинетики набухания частиц PPG проводились для PPG разного гранулометрического состава в модели пластовой воды (20% раствор хлористого натрия) (рисунок 21) в растворах с разной концентрацией солей (рисунок 22).

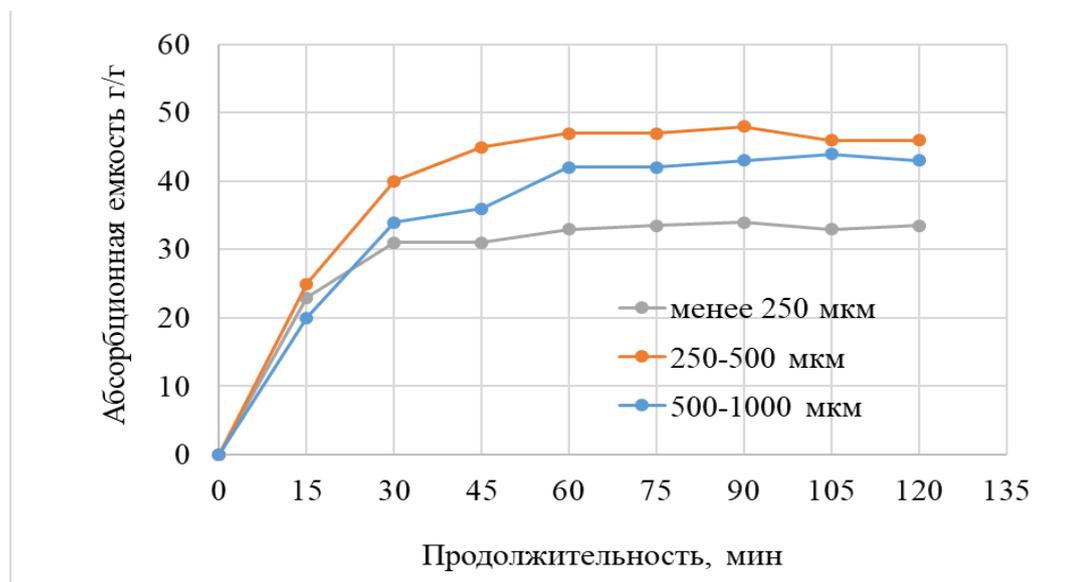


Рисунок 21 – Влияние размера частиц PPG на абсорбционную емкость

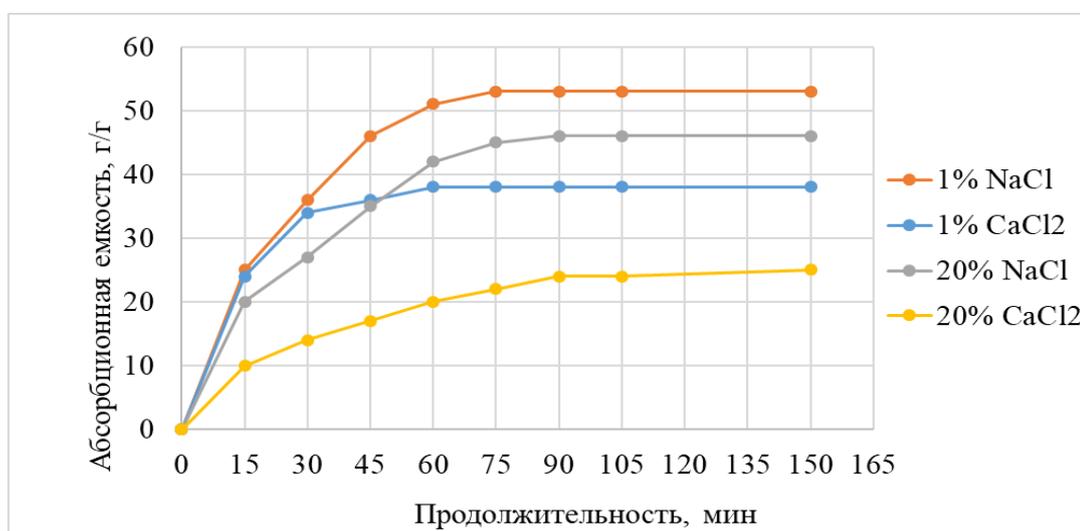


Рисунок 22 – Влияние типа и концентрации модели пластовой воды на кинетику абсорбции частиц PPG (размер частиц 250-500 мкм)

Результаты испытаний позволили сделать следующие выводы:

- Установлено, что время достижения равновесного значения абсорбционной емкости полимерного геля составляет: 1,5 – 2,0 часа для крупной фракции с гранулами 500-1000 мкм; 1,0 – 1,5 часа для фракции 250-500 мкм; 0,5 - 1,0 час для фракции менее 250 мкм.

- При определении кинетики изменения абсорбционной емкости в 1 % и 20% растворах хлористого натрия достижение равновесного значения абсорбционной емкости происходит раньше в растворе с меньшей концентрации соли через 1 час 15 мин, в концентрированном растворе соли указанный параметр выходит на плато через 1 час 30 мин.

- При определении кинетики набухания PPG в растворах 1% и 20% хлорида кальция установлено, что в растворе с меньшей концентрацией соли равновесие процесса абсорбции наступает уже через 60 мин, в том время как в концентрированном растворе хлорида кальция максимальное значение абсорбции наступает только через 1 час 30 мин.

- На основании сравнения графиков кинетики абсорбции в 1%-ых растворах хлорида кальция и натрия (рисунок 22) можно сделать вывод от том, что при наличии ионов поливалентных металлов равновесное значение абсорбционной емкости достигается раньше, но оно на 20-23% меньше в сравнении с аналогичным параметром в растворе соли моновалентного металла. Данное явление объясняется теорией Флори-Хаггинса [113], согласно которой в присутствии катионов в водной среде на поверхности полимерной частицы образуется двойной электрический слой, сформированный отрицательно заряженными функциональными группами полимера и катионами металла. При наличии поливалентных металлов прочность взаимодействия карбоксильных групп мономеров акриловой кислоты, находящихся на поверхности частиц PPG, с ионами поливалентных металлов формирует более прочные связи, которые, помимо этого способны сшить

близкие полимерные цепи ионными связями. Описанное явление ведет к снижению подвижности полимерных цепей в грануле и в итоге к значительному снижению абсорбционной емкости.

- На основании наблюдений установлено, что при большей концентрации солей и при увеличении концентрации ионов двухвалентных металлов (Ca^{2+}) период, за который PPG достигает максимальной абсорбционной емкости сокращается.

2.7. Тестирование влияния свойств нефти на гель PPG

Цель испытания: определить влияние свойств нефти на полимер, установить кинетику восстановления абсорбционной емкости после взаимодействия с нефтью.

Методика проведения испытания: 5 образцов сухого порошка PPG массой 1 г, выдержать в течение суток в нефти. Каждую пробу полимера отделять от нефти через заранее взвешенное металлическое сито с ячейкой 60-100 меш, взвесить и переносили пробу в стакан с раствором хлористого натрия плотностью $1,145 \text{ г/см}^3$, перемешать. Суспензию выдерживать в течение установленных интервалов времени. Далее частицы геля отделить от соленого раствора с помощью заранее взвешенного металлического сита (60-100 меш), рассчитать абсорбционная емкость полимерного геля по формуле (7).

Для испытания брали фракцию 500-1000 мкм PPG. Готовили навески для двух параллельных испытаний по 5 проб весом 1 г. Одно испытание было контрольным, для второго образцы вымачивали в нефти Салюкинского месторождения в течение 1 часа.

В испытании, описанном в п. 2.6., показано, что крупная фракция без контакта с растворителем набухает за 1,5-2,0 часа. В связи с этим первый временной интервал для замера проб был принят через 2 часа. Последующие замеры абсорбционной емкости были произведены через 4, 6, 8, 24 часов.

Результаты испытания демонстрируют, что полимер после контакта с нефтью имеет динамику абсорбции, соотносимую с контрольной пробой (рисунок 23).

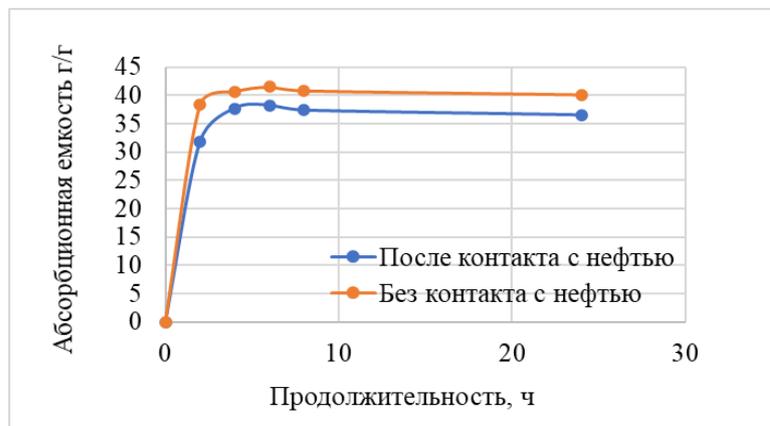


Рисунок 23 - Динамика изменения абсорбционной емкости PPG фракцией 500-1000 мкм после контакта с нефтью.

Абсорбционная емкость полимера после контакта с нефтью сократилась примерно на 10%: абсорбционная емкость контрольного образца полимера составляет 40,1 г/г, для образца после выдержки в нефти данный параметр составляет 36,2 г/г. Причиной данного наблюдения является частичная гидрофобизация поверхности полимера поверхностно-активными компонентами нефти. Визуальная оценка полимера после испытания показала отсутствие существенного отличия в морфологии полимера.

2.8. Изучение абсорбционной емкости геля PPG в воде с различной минерализацией

Цель испытания: определить абсорбционную емкость PPG в воде с различной концентрацией солей моно- и поливалентных металлов.

Методика проведения испытания: приготовить растворы солей с разной плотностью. В каждый раствор объемом не менее 250 мл поместить 1 грамм PPG, перемешать. Суспензию выдержать в течение 2 часов. Далее гель отделить от раствора с помощью металлического сита (60-100 меш) известной массы. Рассчитать абсорбционную емкость по формуле (7).

Для испытания готовили растворы хлорида натрия и хлорида кальция, в анализ были взяты три фракции полимера PPG. Испытания показали, что абсорбционная емкость геля в пресной воде отличается с увеличением гранулометрического состава (таблица 7). Значения параметра лежат в диапазоне от 98 до 140 г воды на 1 г полимера. Абсорбционная емкость геля снижается примерно в 2 раза уже при содержании 1% солей. Результаты испытаний, а в растворах большей концентрации показали, что абсорбция для разных фракций лежит в диапазоне от 32 до 48 г/г в растворах хлористого натрия, и 22-45 г/г в растворах хлористого кальция. Абсорбционная емкость в присутствии ионов поливалентным металлов снижается в среднем на 22-25%. На рисунках 24 и 25 представлены зависимости изменения абсорбционной емкости геля от концентрации солей. В таблице 7 описаны подробные параметры проведенного испытания: плотности растворов и абсорбционная емкость.

Таблица 7 - Абсорбционная емкость PPG в пресной и соленой воде

Концентрация, % (масс.)	Плотность, г/см ³	Абсорбционная емкость полимера разного гранулометрического состава, г/г		
		<250 мкм	250-500 мкм	500-1000 мкм
Пресная вода				
0	1.0	98	112	140
Раствор хлорида натрия				
26	1,193	38,8	39,2	44,9
20	1,153	44,0	38,8	44,1
15	1,108	32,5	38,5	42,9
10	1,073	37,9	40,9	44,2
5	1,039	31,9	36,9	38,9
2,5	1,020	38,3	38,0	41,8
1	1,008	47,1	45,1	52,4
Среднее значение абсорбции		38,7	39,6	44,2
Раствор хлорида кальция				
31,2	1,3	23,3	22,2	21,8
25	1,232	29,0	31,1	37,1
20	1,183	31,3	30,2	38,2
15	1,13	29,4	31,6	36,7
10	1,085	27,8	28,6	32,9
5	1,044	24,8	24,8	30,6
2,5	1,020	37,5	34,7	37,0
1	1,015	44,9	42,5	45,4
Среднее значение абсорбции		30,1	30,1	33,3

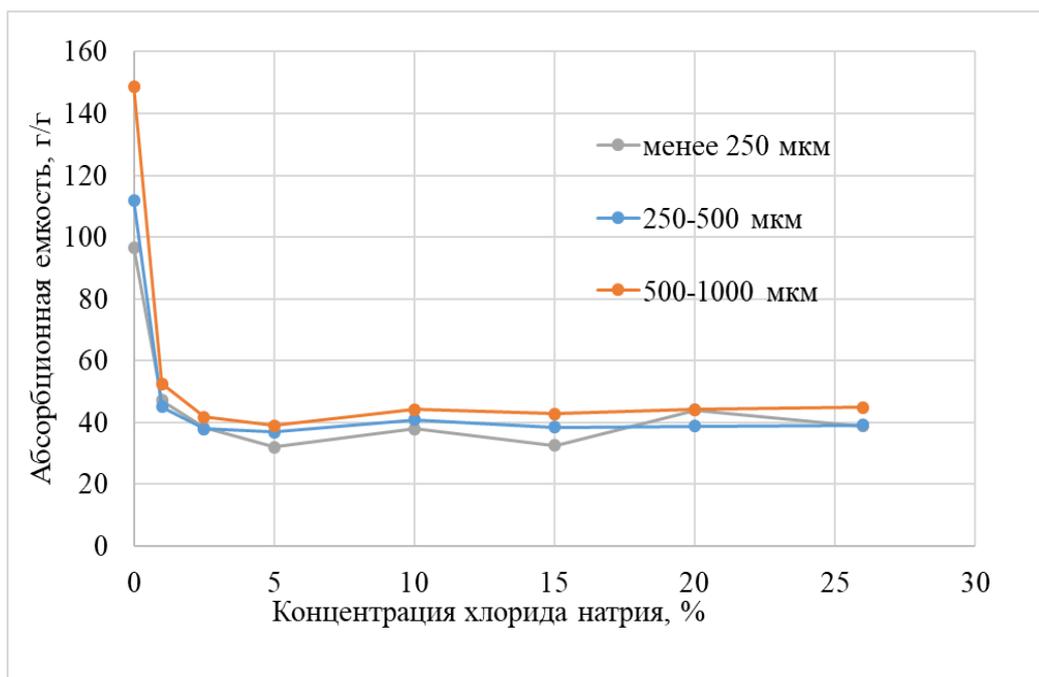


Рисунок 24 - Изменение абсорбционной емкости геля в зависимости от плотности раствора хлорида натрия

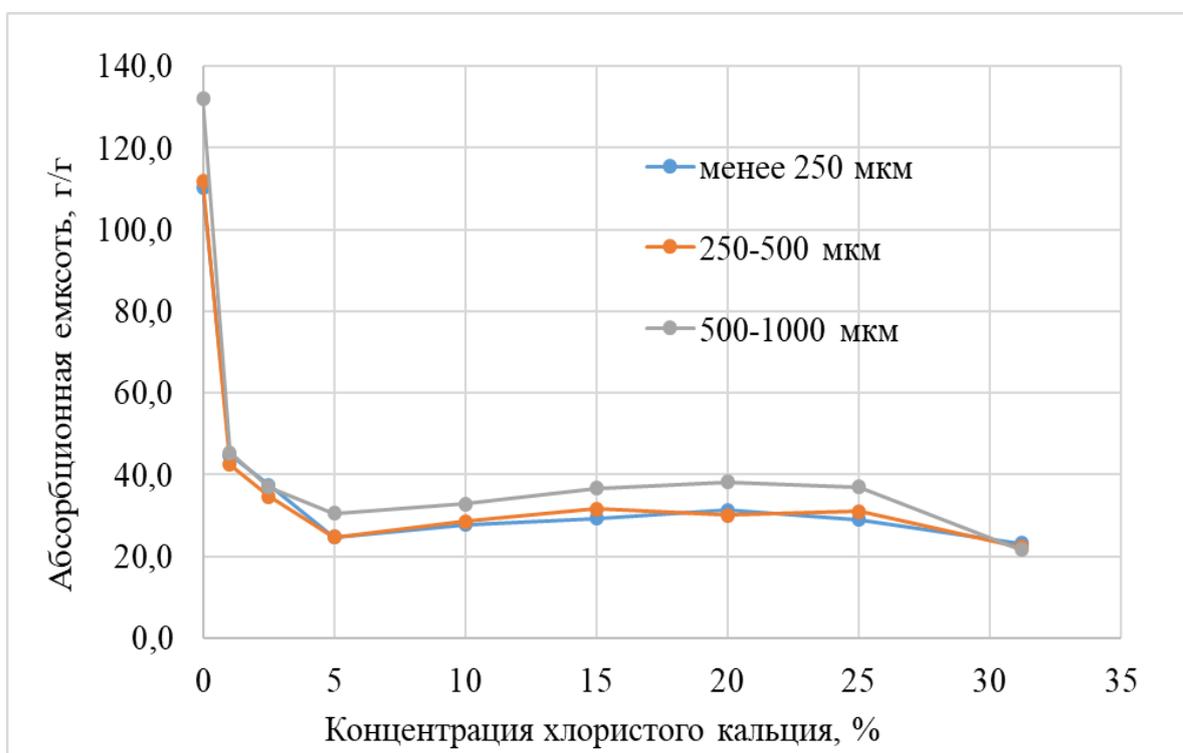


Рисунок 25 - Изменение абсорбционной емкости геля в зависимости от плотности раствора хлорида кальция

2.9. Сравнительный анализ геля PPG с доступными аналогами

Цель испытания: сравнить показатель абсорбционной емкости полученного геля PPG с доступными аналогами.

Методика проведения испытания: образцы доступных ограниченно-набухающих полимерных гелей поместить в раствор хлористого натрия плотностью 1,145 г/см³, выдержать в течение 3 часов, отделить от дисперсионной среды путем фильтрования через металлическое сито с ячейкой 60-100 меш. Абсорбционная емкость реагентов определить по формуле (7).

Абсорбционная емкость гелей представлена в таблице 8. Показано, что абсорбционная емкость PPG в модели пластовой воды плотностью 1,145 г/см³ в 1,7-12,3 раз больше доступных аналогов (рисунок 26)

Таблица 8 - Абсорбционная емкость полимерных гелей

Марка	Навеска сухого полимера, г	Масса набухшего в 20% растворе NaCl, г	Абсорбционная емкость, г/г
BSorb-228 (Bluwat)	0,5	2,05	3,10
3005 KB (SNF)	0,5	11,7	22,40
разработанный PPG	0,5	18,2	38

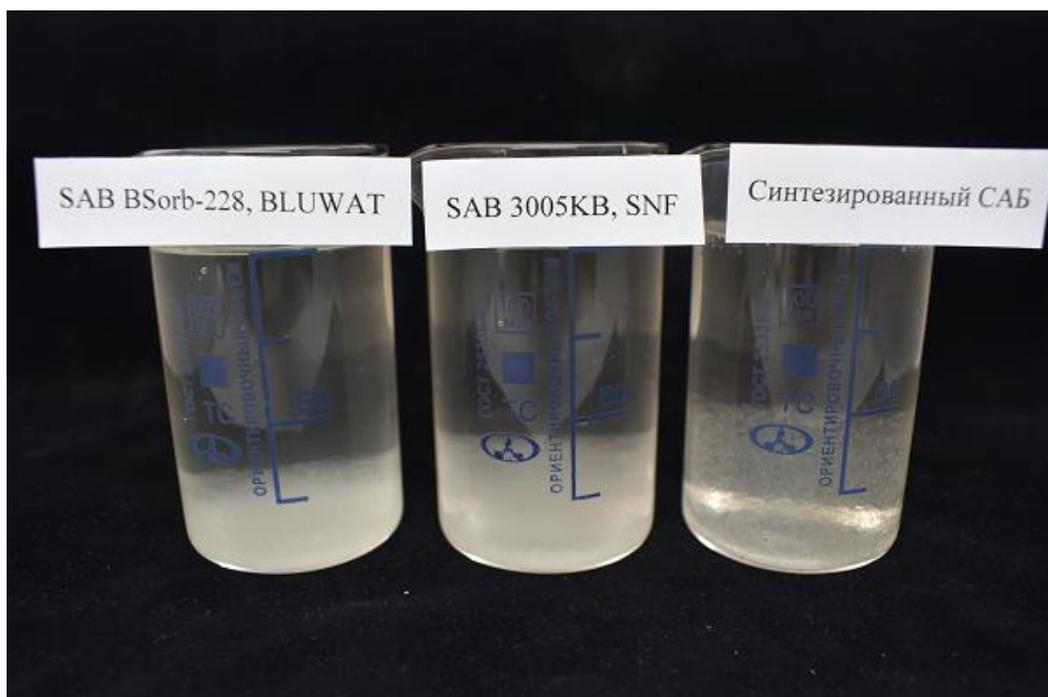


Рисунок 26 - Визуальное сравнение абсорбционной PPG с доступными аналогами.

2.10. Определение размера полимерных частиц геля PPG после набухания

Цель испытания: определить размер частиц при равновесном значении абсорбционной емкости.

Методика проведения испытания: образцы PPG разного гранулометрического состава поместить в модель пластовой воды (20% раствор NaCl), выдержать в течение 2 часов, отделить от дисперсионной среды путем фильтрования. Затем набухшие частицы геля поместить на предметное стекло и анализировался размер частиц под микроскопом в объеме не менее 25 частиц для одной фракции.

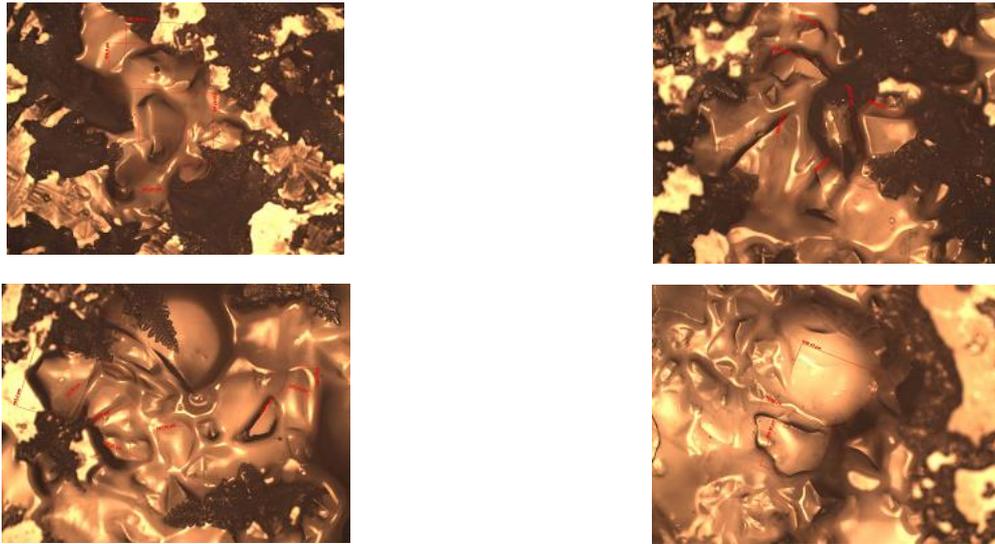
Используемое оборудование: оптический микроскоп Zeiss AxioCam MRc5.

В ходе исследования сделаны фотографии частиц разного гранулометрического состава, которые представлены на рисунке 27. Размеры набухших частиц приведены в таблице 9.

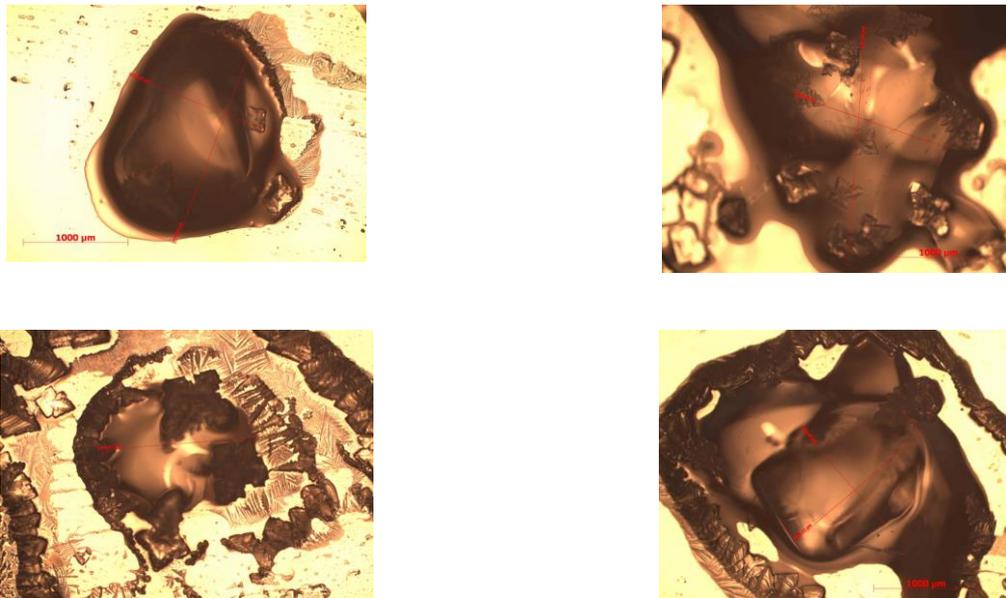
Таблица 9 - Размер частиц PPG при максимальном набухании

Фракция, мкм	Размер частиц в набухшем виде, мм
Менее 250	654±241 μm
250-500	1716±387 μm
500-1000	4125±835 μm

На рисунке 28 приведены диаграммы распределения набухших частиц по размерам. Анализ размерности частиц до и после набухания показал, что в среднем при максимальном набухании частицы увеличиваются в размере в 4-6 раз.



а - изображение набухших частиц фракции размером менее 250 мкм



б - изображение набухших частиц фракции размером 250-500 мкм



в - изображение набухших частиц сухой фракции размером 500-1000 мкм

Рисунок 27 - Изображения набухших частиц

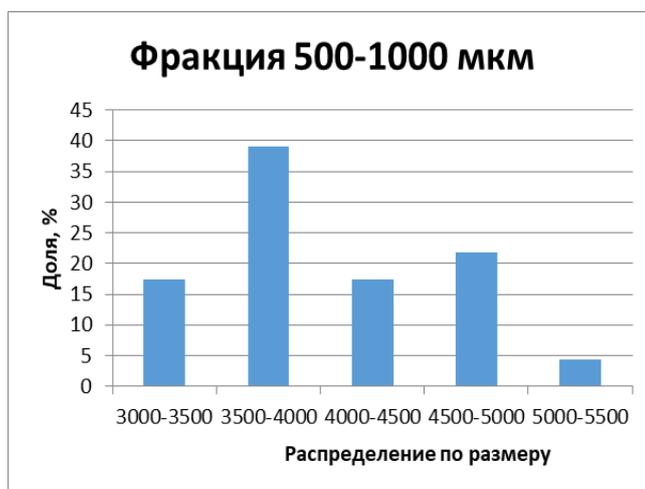
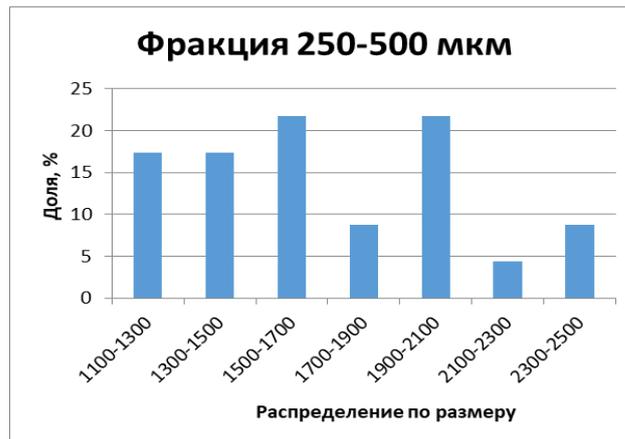


Рисунок 28 - Диаграммы распределения набухших частиц по размерам

2.11. Определение прочностных характеристик геля PPG

Суперабсорбент, образующий прочный гель при набухании легко определить визуально: во-первых, частицы имеют геометрически стабильную форму с выраженными гранями, ребрами и углами; во-вторых, гель является упругим, и для того, чтобы изменить его форму или раздавить его, необходимо приложить усилия. Визуальной оценки недостаточно для сравнения полимеров со схожими органолептическими характеристиками. Так, в обзоре [73] описано несколько методов, которые позволяют конвертировать визуальную оценку набухшего суперабсорбента в числовое значение.

Один из методов основан на погружении стальных шаров разного диаметра в полимерный слой. Данный метод подходит для гелей однородной консистенции, в случае если продуктом является полимерные частицы малого диаметра, данная методика не актуальна. В этом же обзоре упоминается метод экструзии полимера через сито с определенным диаметром отверстий. Этот метод применен в исследованиях, описанных в статье [86]. Для испытаний было сконструировано устройство, состоящее из специально разработанного цилиндра с поршнем и ручного насоса, позволяющего подавать устанавливаемый объем воды на поршень в единицу времени (скорость потока). Верхняя крышка цилиндра соединена с насосом посредством фитинга и шланга. Нижняя крышка представляет собой съемное стальное сито с множеством отверстий. В нижней части цилиндра рядом с ситом установлен манометр для фиксирования давления экструзии геля. Объем цилиндра составляет 500 мл. Загрузка геля производится с нижней части цилиндра. Давление на манометре в момент начала экструзии фиксировалось и принималось за пороговое. Дальнейшее измерение давления (стабилизированное давление) после начала экструзии позволило оценить

эффективную (кажущуюся) вязкость полимера (apparent viscosity), которая определяется для неньютоновских жидкостей как отношение напряжения сдвига (shear stress) к скорости сдвига (shear rate).

При работе с описанной установкой кажущая вязкость полимера рассчитывалась по уравнению:

$$\mu_{эф} = \frac{\Delta P_{полимера}}{\Delta P_{дисп.сп.}}, \quad (8)$$

где $\Delta P_{полимера}$ – стабилизированное давление при экструзии частиц геля при определенной скорости подачи воды на поршень, размером отверстий сита и при конкретных характеристиках растворителя, которым пропитан суперабсорбент; $\Delta P_{дисп.сп.}$ – перепад давления при прокачке дисперсионной среды (модели пластовой воды) через сито.

Таким образом, основными параметрами, которые позволяют сделать вывод о прочностных характеристиках геля данным методом, является давление начала экструзии полимера (threshold pressure) и расчетная кажущаяся вязкость.

В статье [9] для характеристики прочности набухшего геля рассматривается метод indentирования, который предусматривает вдавливание в поверхность образца индентора с заданным усилием. Метод применим к нанобъемам материала, с известной формой и модулем упругости. В качестве индентора могут быть использованы насадки разной формы: с плоским торцом, сферы, конусы и др. В ходе испытания определяется площадь вдавливания индентора, нагрузка и глубина проникновения.

Зависимость смещения индентора от нагрузки позволяет сделать вывод о механических характеристиках материала. В ходе испытаний набухший полимер помещали в стакан и подвергали воздействию дискового индентора, диаметр которого меньше диаметра стакана. Механические испытания

проводись с помощью индентора, который вертикально перемещался с интервалом 5 мм, перемещение производилось в двух режимах: нагрузки и разгрузки. Измерение нагрузки фиксировали на весах. Контрольным параметром, характеризующим прочность гелевых частиц, в данном исследовании является модуль упругости. Данный подход позволяет производить сравнительный анализ таких полимеров не только относительно прочностных характеристик частиц, но также оценить силу взаимодействия между частицами.

Цель испытания: определить прочность полимерных частиц.

Оборудование: для оценки эластичных и прочностных характеристик полимерных частиц использовали универсальную испытательную машину Dual Column Tabletop Instron 5960, которая находится в аккредитованной лаборатории Аэрокосмического факультета ПНИПУ. К данному устройству была адаптирована система, состоящая из поршня и цилиндра, в центре которого сделаны упоры для вкладыша с ситом (рисунок 29).



Рисунок 29 - Поршень и цилиндр для проведения испытаний на прочностной машине.

В цилиндр на упор вставляется вкладыш с ситом. Конструкция сита предусматривает жесткий каркас с встроенным уплотнением. В ходе испытаний использовали сито с ячейкой 250 мкм. Прочностная машина со встроенным поршнем и цилиндром показана на рисунках 30 и 31.



Рисунок 30 - Прочностная машина с цилиндром и поршнем.



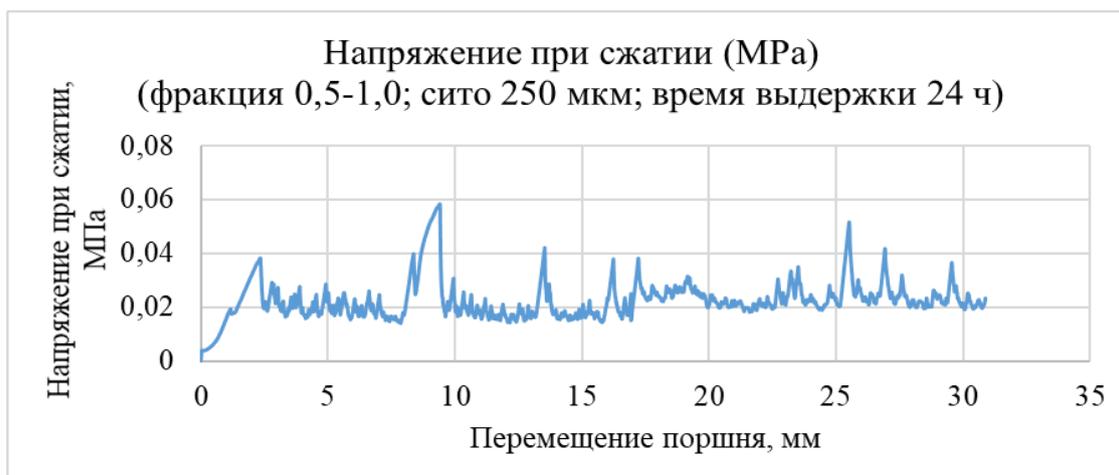
Рисунок 31 - Цилиндр, заполненный полимером

PPG выдерживался в 20% растворе хлорида натрия (модель пластовой воды плотностью 1,145 г/см³) не менее 2 часов. Далее дисперсионная среда отделялась путем фильтрации через сито 60-100 меш, набухшие частицы загружались в цилиндр с ситом и полимерный гель выдавливался поршнем со скоростью 1 мм/мин. По завершению испытания проводилась оценка напряжения при сжатии полимера, которое определяется отношением нагрузки поршня к площади сита.

При испытаниях проведены эксперименты для двух фракций реагента PPG: 500-1000 мкм и 250-500 мкм. На рисунках 32а и 32б представлены графики изменения напряжения при сжатии в зависимости от перемещения поршня.



а - фракция 250-500 мкм.



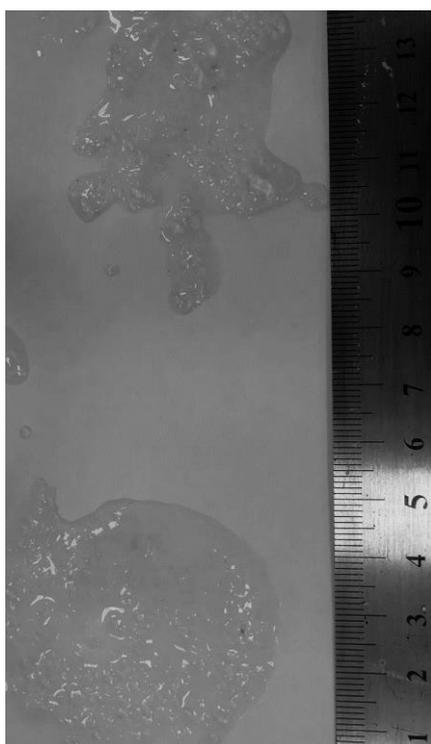
б - фракция 500-1000 мкм.

Рисунок 32 - Напряжение при сжатии (МПа)

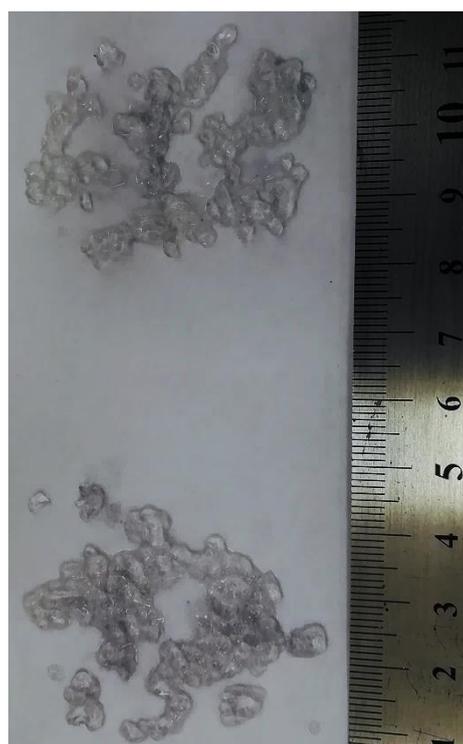
Для обоих графиков характерен пик до 10-15 мин, возможной причиной которого является наличие неровностей на внутренней стенке цилиндра. Из рисунка 32 также видны флуктуации кривой напряжения при сжатии. Причиной этого является проникновение частиц геля сквозь отверстия сита в нижнюю часть цилиндра. Холостой ход поршня в цилиндре, смоченного

дисперсионной средой, сопровождается нагрузкой 0,002 МПа. Напряжение при сжатии при испытании фракции 250-500 мкм в среднем составляет 5000-7000 Па. При испытании фракции 500-1000 мкм напряжение при сжатии составляет 18000 Па и выше. По результатам испытаний можно отнести полученный гель к жестким PPG.

На рисунке 33 представлены фото частиц геля до и после испытания, из которых видно, что в ходе испытаний частицы не изменили свою форму и размер. На основании ранее проведенных исследований размера частиц, путем соотношения диаметра набухшей частицы к размеру ячейки сита, установлено, что частицы способны проникать в отверстия с диаметром в 15-20 раз меньше диаметра набухшей частицы. Результаты испытаний представлены в статье [75].



а - полимер до (нижняя часть) и после (верхняя часть) прохождения через сито. Фракция 250-500 мкм.



б - полимер до (нижняя часть) и после (верхняя часть) прохождения через сито. Фракция 500-1000 мкм.

Рисунок 33 - Фото частиц полимера до и после испытания на прочностной машине

2.12. Определение скорости седиментации частиц геля PPG в суспензии

Цель испытания: определить динамику осаждения полимерных частиц в объеме суспензии.

Методика проведения испытания: теоретически оценить скорость седиментации частиц геля с использованием уравнения Стокса:

$$V = \frac{2 \cdot g \cdot (\rho - \rho_0) \cdot r^2}{9\eta}, \quad (9)$$

где g - ускорение свободного падения, 980 см/с^2 ; ρ и ρ_0 - плотность частиц дисперсионной фазы и дисперсионной среды соответственно, г/см^3 ; r - радиус частиц суспензии, см ; η - динамическая вязкость дисперсионной среды.

Плотность набухших частиц оценить объемным методом на частицах полимера с максимальным значением абсорбционной емкости и диаметром частиц в набухшем виде от 2 до 3 см. Для определения объема частицу геля с известной массой поместить в цилиндр, зафиксировать изменение объема воды с погруженной в нее частицей. Плотность полимера рассчитать путем деления массы частицы на объем вытесненной воды.

В результате экспериментов средняя плотность полимера в набухшем виде составила $1,15\text{-}1,20 \text{ г/см}^3$. Плотность модели пластовой воды (4 М раствора хлористого натрия), выступающей в качестве дисперсионной жидкости составляет $1,143 \text{ г/см}^3$ динамическая вязкость дисперсионной среды составляет $1,49 \text{ МПа}\cdot\text{с}$, что составляет $0,0146 \text{ г/см}\cdot\text{с}$. Радиус набухших частиц оценен расчетным путем по результатам исследования, представленного в п. 2.8., для расчетов скорости седиментации использовались значения радиуса частиц в см. Результаты представлены в таблице 10. Расчет показал, что чем меньше фракционный состав PPG, тем более седиментационно устойчива суспензия.

Таблица 10 - Расчетная скорость седиментации PPG
различного фракционного состава

Фракция сухого порошка, мм	Принятый средний радиус набухших частиц фракции, см	Расчетный диапазон скорости седиментации частиц с плотностью 1,15-1,20 г/см ³ , см/с
0,25	0,033	4,44-33,52
0,25-0,50	0,086	0,77-5,80
0,50-133,5,0	0,206	0,11-0,84

Выводы по главе

На основе изученной литературы сформулированы основные критерии РРГ, которые требуют особого внимания при разработке продукта, адаптированного к условиям залежей Пермского края: абсорбционная емкость выше 10 г/г, рекомендованная около 50 г/г; прочность геля от 4000-8000 Па; гранулометрический состав 100-150 мкм и выше. Для разработки геля с целью применения на месторождениях Пермского края обеспечение термоустойчивости не требует дополнительного введения реагентов в связи с низкой температурой коллектора.

Для обеспечения рабочего параметра абсорбционной емкости в условиях повышенной минерализации воды изучен и подобран опытным путем способ сшивки геля РРГ. Получена рецептура геля РРГ, демонстрирующая абсорбционную емкость в высокоминерализованных моделях пластовой воды как минимум в два раза выше доступных коммерческих аналогов.

Отработана методика синтеза полимера, которая исключает внесение дорогостоящих сшивающих добавок, проста в исполнении и совмещает процесс полимеризации со сшиванием полимерных цепей и сушкой продукта за счет теплового эффекта реакции.

Проведены испытания продукта, которые позволили оценить его физико-химические свойства. Установлено, что время достижения равновесного значения абсорбционной емкости полимерного геля варьирует от 1 до 2 часов в зависимости от гранулометрического состава. Абсорбционная емкость варьирует от 35 до 45 в зависимости типа и минерализации модели пластовой воды. Скорость набухания для равновесного значения абсорбционной емкости в присутствии ионов поливалентных металлов снижается в среднем до 30%.

Диаметр частиц в максимальном набухшем состоянии в 4-6 раз больше в сухом виде. Испытания на прочность показали, что частицы способны сжиматься и проходить через отверстия как минимум в 20 раз меньше диаметра частиц полимера без разрушения частиц.

Полученный полимерный гель является частью технологии «Сезам». В соавторстве получен патент на изобретение (Приложение 1). Акт о внедрении технологии выравнивания профиля приемистости пласта методом закачки суспензии на основе ограниченно-набухающих полимерных гелей РРГ представлен в Приложении 2.

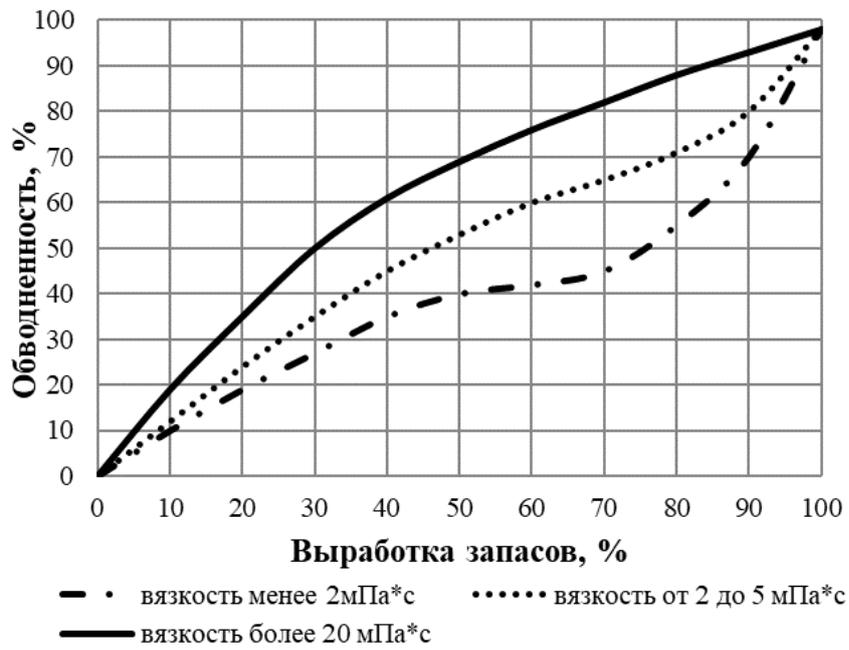
Глава 3. Критерии выбора условий эффективного применения составов сшитого полимерного геля PPG

3.1. Анализ мирового опыта применения геля PPG

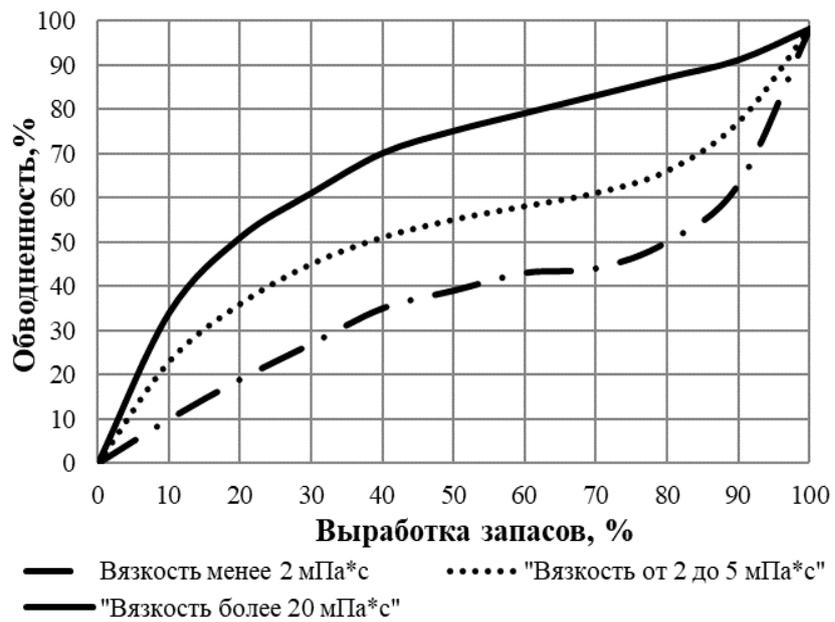
Анализ мирового опыта добычи нефти показывает, что проведение работ по снижению обводненности посредством только изоляции обводненных пропластков в добывающих скважинах не столь эффективна как комплексный подход к решению проблемы. Необходимым является воздействие на основной источник обводнения – нагнетательную скважину, что позволит перераспределить потоки воды [82]. Одним из зарекомендовавших себя методов успешного решения данной задачи является технология PPG.

Прежде всего, технология PPG применима к эксплуатационным объектам с высокой обводненностью продукции скважин и низкой степенью выработки начальных запасов нефти. Динамику выработки запасов нефти наиболее наглядно характеризует зависимость вида $w=f(\eta)$, где w - обводненность продукции скважин; η - степень выработки извлекаемых запасов нефти. В работах [5, 6] показано, что для залежей с ППД вид зависимостей $w=f(\eta)$ во многом определяется вязкостью нефти μ .

На рисунке 34 приведены примеры зависимостей $w=f(\eta)$ для карбонатных и терригенных эксплуатационных объектов [6], из которых видно, что равномерная отработка запасов происходит только при μ менее 2 мПа·с. По мере увеличения μ подвижность нефтей в сравнении с водой снижается, и рост обводненности продукции скважин начинается значительно раньше. В результате опережающего обводнения скважин по наиболее проницаемым пропласткам при повышенных значениях μ происходит формирование зон невыработанных остаточных запасов нефти.



а



б

Рисунок 34 - Зависимости обводненности продукции от выработки запасов для визейских терригенных (а) и карбонатных турне-фаменских (б) залежей в зависимости от вязкости нефти

Таким образом, для технологии PPG в большей степени перспективными объектами являются эксплуатационные объекты с μ более 5 МПа·с. При реализации для них технологии PPG в результате увеличения срока рентабельной работы высокообводненного фонда скважин, в разработку могут быть вовлечены дополнительные остаточные запасы нефти и увеличен конечный КИН.

Как было показано выше, значительный опыт успешного применения технологии PPG накоплен на нефтяных месторождениях Китая. Для определения оптимальных условий проведения технологии PPG, а также вычленения эффективных технологических решений, ниже проведен анализ опыта проведения технологии, взятый из открытых литературных источников.

В работах [48, 49] описан опыт применения PPG на двух нагнетательных скважинах месторождения Пученг (провинция Чжунъюань), для которого характерна высокая температура пласта 107 °С, минерализация пластовой воды - 150 г/л. Коэффициенты приемистости обеих скважин составляла 18-20 м³/(МПа·сут) с давлением 8,5-9,2 МПа. Обводненность продукции добывающих скважин составляла более 85%. Коллекторы нефтяной залежи отличались сильной слоистой неоднородностью. Трассерные испытания показали, что нагнетаемая вода доходит до добывающей скважины за двое суток. Концентрация суспензии PPG составляла 3000 мг/л, объем закачиваемой суспензии на скважину – от 2500 до 4300 м³, масса сухого порошка PPG – от 7,5 до 13 т реагента. Давление закачки суспензии поддерживалась на уровне 80% от давления гидроразрыва пласта. Закачка PPG осуществлялась попеременно с водой: в дневное время – гель, в ночное – вода. В результате обработки PPG произошло выравнивание проницаемости пропластков. Обводненность продукции скважины снизилась на 10%, дебиты нефти добывающих скважин увеличились с 40 до 60 т/сут. Результат

обработки показал, что каждая тонна полимерного геля PPG позволила добыть дополнительно 158 тонн нефти.

Другой пример использования PPG - месторождение Ксинбэй (провинция Дацин). Особенностью нефтяной залежи, на которой применялся реагент PPG: температура пласта 45 °С, минерализация пластовой воды 4500 мг/л, глубина перфорации составляет 890-1051,4 м, сильно выраженная слоистая неоднородность пласта (от нескольких 10^{-3} мкм² до 1,2 мкм²). Обводненность продукции соседних добывающих скважин составляла более 90%. Всего было закачано 3100 м³ суспензии PPG. Закачка проводилась по стадиям: сначала закачали 100 м³ с концентрацией PPG 1% (размер частиц - 5 мм) при скорости закачки 25 м³/ч. Основной задачей первого этапа являлось увеличение давления нагнетания, и заполнение высокопроницаемых интервалов частицами геля. На второй стадии проводилась закачка суспензии PPG с размером частиц 1,5 мм (в сухом виде). При этом ожидаемого эффекта увеличения давления не наблюдалось, по этой причине размер частиц был увеличен до 3 мм. Закачка геля на втором и третьем этапе проводилась попеременно с водой. На последнем этапе вновь осуществлялась закачка PPG с размером частиц 5 мм. После завершения обработки в скважину был закачен брейкер в объеме 0,5 м³ для того, чтобы очистить низкопроницаемые интервалы ПЗП. Через два дня после закачки брейкера скважину промыли и запустили в работу. Итоговым результатом обработки PPG стало: увеличение давления нагнетания с 5 МПа до 11,6 МПа; обводненность продукции соседних скважин снизилась на 8%; объем дополнительно добытой нефти составил 4200 т (270 т дополнительной нефти на каждую тонну закаченного PPG) [48, 49].

В публикации [50] описан опыт долгосрочного применения технологии PPG на месторождении Ламадиан (провинция Дацин). Температура пласта - 45° С, содержание солей в пластовой воде - 4000 мг/л, обводненность

продукции добывающих скважин - 95%. Критериями выбора скважин являлись: гидродинамическая связь нагнетательных скважин с добывающими; высокие приемистость нагнетательных и обводненность добывающих скважин; вертикальная и горизонтальная неоднородность пласта по проницаемости. Обработки PPG проводились для 4 нагнетательных скважин, которые сопряжены с 26 добывающими, реагентом с гранулометрическим составом 0,06-2,00 мм и абсорбционной емкостью 70 г/г. Концентрация закачиваемой суспензии составила 2000-3000 мг/л. Сначала закачивали суспензию, приготовленную на PPG с размером частиц 60 мкм. Закачка суспензии с большим размером частиц проводилась в случае отсутствия изменения давления нагнетания. Также для снижения седиментации вязкость дисперсионной среды дополнительно увеличивали путем введения водорастворимого полимера в концентрации 200 мг/л. Общий объем закачки суспензии составил 56 269 м³, масса сухого порошка PPG составила 132 т. Результатом обработки, которая длилась в течение 5 месяцев, стало снижение обводненности продукции сопряженных скважин на 3%. В общей сложности дополнительный прирост нефти составил 15000 т нефти, что составило 113 т нефти на каждую тонну использованного полимера.

В работе [118] приведен опыт применения микрогелей на месторождении Цзидун (минерализация пластовой воды - 5 г/л, температура пласта 90 °С). В условиях сильной неоднородности коллектора (10 до 1000·10⁻³ мкм²) для вырванивания профиля пласта использовалась фракция частиц около 20 мкм. Закачка микрогеля проводилась в два этапа: сначала закачивались микросферы большего размера (20-50 мкм) в концентрации 2000 мг/л с целью кольматации наиболее проницаемых интервалов, затем частицы фракции 0,4-30 мкм в концентрации 1500 мг/л. Концентрированный маточный раствор микрогеля подавался при закачке через дозирующий насос. В течение 65 дней обработки скважин давление нагнетания плавно увеличилось с 10 МПа до 14

Мпа, при этом обводненность продукции соседних скважин снизилась с 43 до 28% [118].

В работе [88] приведены испытания продукта Bright Water на Аляске, месторождение Майлн Пойнт. Коллектор в целом отличался однородностью, при этом на площади картировалось несколько макротрещин. Испытания проводились на трех скважинах: одна нагнетательная и две добывающие. Обводненность продукции добывающих скважин составляла около 90%. Для обработки использовался микрогель с размером частиц сухом виде от 0,1 до 1 мкм, в набухшем - 5 мкм. Проведенные лабораторные испытания микрогеля показали его устойчивость в течение 2 лет при повышенной температуре и минерализации воды 120 г/л. Закачка реагенты была разделена на три последовательных этапа: 1) быстрая закачка частиц с целью прохождения частиц через ПЗП; 2) заполнение частицами наиболее проницаемых интервалов, нагревание до температуры пласта, разрушение временной сшивки; 3) набухание частиц при температуре 50-75 °С. Приемистость нагнетательной скважины составляла около 270 м³ в сутки при давлении при 150 атм. Температура в зоне перфорации составляла около 45 °С. Высота интервала перфорации составляла 3 м, температура пласта в этой зоне достигала 80 °С. Закачка реагента производилась в течение 21 дня. Было закачено 60,8 т суспензии микрогеля с концентрацией 3300 ppm (0,33%). Увеличение дебита от обработки составило более 8000 м³. По другой скважине прирост наблюдался по прошествии одиннадцати месяцев. Эффект длился 2 года [88].

Выводы на основе проведенного анализа:

- Кандидатами для проведения технологии PPG являются участки разработки зрелых месторождений, с нагнетательной скважиной высокой приемистости и добывающими скважинами с обводненностью продукции от

50% и выше. Между нагнетательной скважиной и добывающими должна быть установлена гидродинамическая связь.

- Коллекторы нефтяной залежи должны иметь выраженную неоднородность пласта. Объектами для кольматации высокообводненных интервалов должны являться пропластки с проницаемостью более $0,5 \text{ мкм}^2$.

- Закачка суспензии PPG осуществляется попеременно с водой. Концентрация суспензии в среднем варьирует от 2000 – 3500 мг/л, объем суспензии для одной обработки в среднем варьирует от 2500-4300 м³. Масса порошка PPG для проведения обработки 5-15 т.

- Обработку PPG регулируют тремя основными параметрами: гранулометрическим составом частиц, скоростью закачки, концентрацией суспензии. Гранулометрический состав подбирается исходя из характеристик емкостного пространства, а также характеристик геля (прочность, абсорбционная емкость). Обработка может быть реализована по двум стратегиям. Наиболее распространенный алгоритм выполнения обработки предполагает закачку суспензии начиная с малых фракций PPG. Переход на закачку суспензии с более крупной фракцией PPG осуществляется при отсутствии изменения давления нагнетания. Второй вариант обработки применяется в том случае, если в коллекторе есть суперканалы. В этом случае, для увеличения эффективности обработки, сначала закачивают PPG большей фракции, а затем переходят на PPG с меньшим гранулометрическим составом. Если на начальной тапе обработки наблюдается увеличение давления нагнетания, то в первую очередь снижают скорость закачки и концентрацию PPG. Параметры подбираются и корректируются в ходе обработки так, чтобы давление нагнетания составляло не более 80% от давления ГРП. В целом продолжительность обработки PPG может составлять от 1,5 до 6 месяцев. Для очистки призабойной зоны пласта используется брейкер.

- Применение технологии PPG дает следующие эффекты: Прогнозируемое снижение обводненности продукции соседних добывающих скважин достигает 8-15%. Дополнительная добыча нефти: 120-250 т нефти на каждую тонну закаченного порошка PPG.

3.2. Основные принципы выбора эксплуатационного объекта для реализации технологии закачки PPG

В первую очередь для обоснования целесообразности проведения обработки необходимо провести оценку остаточных запасов нефти в зоне дренирования скважины-кандидата, распределение давления в пласте, свойствах пласта в межскважинном пространстве и интерференцию скважин. При этом применяемые методы должны быть направлены на выявление вертикальной и горизонтальной анизотропии пласта, в том числе распределение проницаемости коллектора. Для нагнетательной скважины должны быть известны ее приемистость, состояние ствола скважины и призабойной зоны пласта, интервалы нагнетания, результаты трассерных исследований, а также состав и концентрацию солей в пластовой воде. Экономическая оценка планируемого ГТМ должна включать потенциал по добыче нефти и снижения обводненности продукции скважины, стоимость реагентов и проведения обработки.

В работе [82] приведен подробный алгоритм выбора скважин – кандидатов для применения технологии выравнивания профиля коллектора.

Для выбора скважины используется два основных метода принятия решений:

- PI-метод – технология принятия решений по индексу давления (Pressure Index decision-making technology), оперативный метод.

- RS-метод – комплексная методика принятия решения (comprehensive decision-making technology), более длительный процесс принятия решения.

RS-метод (Reservoir simulation, комплексная методика принятия решения) основан на теории нечеткой логики [81]. Метод анализирует показатели гидродинамических исследований по трем основным параметрам:

1) Приемистость скважины определяется на основании:

- коэффициента кажущегося водопоглощения (apparent water injectivity index, K_s), который характеризует отношение между давлением на устье скважины и скоростью нагнетания. Данный параметр рассчитывается по формуле (10):

$$K_s = \frac{q}{h} (P_{wh} \Delta P_1), \quad (10)$$

где ΔP_1 – перепад давления нагнетания воды на выходе из трубы в случае наличия пакера, P_{wh} – давление на устье скважины.

- коэффициента водопоглощения (water injectivity index, K). Данный параметр рассчитывается в результате испытания на приемистость со ступенчатым дебитом путем регистрации забойного давления (P_{wf}).

В данном тесте вода нагнетается с постоянной скоростью в течение примерно 30 минут, затем скорость увеличивается и поддерживается в течение последовательных периодов, каждый из которых также длится 30 минут. График P_{wf} в зависимости от скорости закачки q дает прямую линию, а K определяется по уравнению (11).

$$K = \frac{q}{(P_{wf} - P_e) \cdot h}, \quad (11)$$

где P_e – давление закачки, h – толщина пласта.

- неоднородность пласта предполагает детальное рассмотрение таких данных как вертикальное распределение проницаемости и выявление поглощающих интервалов пласта;

2) производительность добывающих скважин: дебит, обводненность продукции скважины, коэффициент остаточной нефтенасыщенности.

На основе данного подхода в настоящее время в мировой практике применяется ряд программ, которые позволяют сделать качественную оценку входных параметров. Среди таких программ можно выделить UT Chem (Техас, США), Stars (Китай), Eclipse, Pol-Gel и др. [81].

Техника принятия решений PI основана на проведении краткосрочных гидродинамических исследований скважины для быстрого отбора кандидатов из множества нагнетательных скважин коллектора. Индекс PI рассчитывается по кривые падения давления (рисунок 35) в реальном времени при отключении нагнетательной скважины на 90 минут согласно уравнению (12):

$$PI = \frac{\int_0^T p(t)}{T}, \quad (12)$$

где PI – индекс давления, МПа; $p(t)$ – изменение давления во времени при отключении нагнетательной скважины; T – время отключения скважины [82].

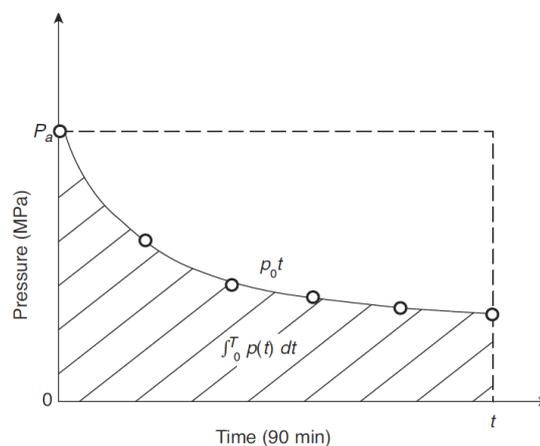


Рисунок 35 - Кривая падения давления для расчета PI-индекса [82].

На практике PI-метод реализуется по следующей схеме:

1. Закачка воды с определенной скоростью в течение суток до проведения теста.
2. Запись таких показателей как скорость закачки воды и давление до момента отключения скважины;
3. Отключение скважины на 90 минут, фиксирование изменение давления через определенные интервалы времени. Обычно запись давления ведется с интервалом 5-10 минут. Если давление падает слишком быстро, то временные интервалы записи показателей давления могут быть сокращены до 0,5-1,0 мин.
4. По графику изменения давления во времени рассчитать показатель PI по формуле (6).
5. Рассчитать индекс PI.
6. Составить рейтинг показателей PI среди нагнетательных скважин кандидатов, скважины с индексом PI ниже среднего являются кандидатами для проведения обработки [82, 25].

Чем ниже индекс PI, тем выше прогнозная эффективность обработки выравнивание профиля коллектора. Согласно опыту проведения обработок, суспензией PPG на китайских месторождениях, если блок нагнетательных скважин имеют средний индекс PI <10 МПа, то элемент разработки является кандидатом для обработки PPG. Чем выше разница между максимальным и минимальным показателями PI группы скважин, тем более необходимо проведение обработки на выбранном участке месторождения. По статистике, если для группы скважин разница между минимальным и максимальным индексом PI составляет более 5 МПа, то это является признаком необходимости выравнивания профиля коллектора.

Чем меньше индивидуальный индекс PI скважины, тем более жесткие частицы PPG необходимо применять для обработки.

Объем PPG оценивают по формуле (13):

$$V = \beta \cdot h \cdot \Delta PI, \quad (13)$$

где ΔPI – разница между желаемым и исходным индексами PI; h – высота высокопроницаемого интервала, на который планируется оказать воздействие PPG, β – коэффициент объемного расширения [82].

3.3. Выбор эксплуатационных объектов для обработки суспензией PPG на примере месторождений Пермского края

С учетом проведенного анализа можно сформулировать следующие условия для выбора участков эффективного применения технологии PPG. Во-первых, исходя из экономических соображений для реализации PPG необходимо наличие достаточных остаточных извлекаемых запасов нефти, что обычно оценивается на основе 3D цифровых геолого-технологических моделей. Для получения значительного эффекта от технологии обводненность продукции добывающих скважин должна превышать 50%. При этом на основе методов гидродинамических исследований скважин, гидропрослушивания и трассирования меченых веществ должна быть установлена устойчивая гидродинамическая связь нагнетательной скважины с соседними добывающими.

Для эффективного применения технологии PPG важна высокая анизотропия проницаемости коллекторов как по толщине, так и по латерали. С учетом этого можно выделить два типа потенциально перспективных эксплуатационных объектов. К первому относятся залежи с выраженной макротрещиноватостью, для которых задачей PPG является кольматация промытых крупных трещин. Для Пермского края данный тип преимущественно приурочен к карбонатным залежам турне-фаменского возраста (Т, Фм), которые встречены как для платформенной части, так и в Предуральском краевом прогибе. Наиболее информативными при

оконтуривании участков с коллекторами трещинного типа для территории исследования являются гидродинамические методы исследований скважин.

Преждевременное обводнение залежей по наиболее проницаемым пропласткам обычно наблюдается при повышенной вязкости нефти μ более 5 мПа·с. Анализ эксплуатационных объектов Пермского края показывает, что залежи такого типа ($k \geq 0,5$ мкм² и $\mu \geq 5$ мПа·с) преимущественно относятся к терригенным визейским пластам (Тл, Бб, Мл – 41 объект). К карбонатным залежам с такими условиями относятся 8 эксплуатационных объектов (5 турнейского и 3 верейского возраста). Все указанные залежи приурочены к платформенной части Пермского края (Башкирский свод, Бымско-Кунгурская впадина, Верхнекамская впадина, Пермский свод, Висимская впадина). Необходимо отметить, что на залежах с меньшей средней проницаемостью могут присутствовать локальные участки с $k \geq 0,5$ мкм², которые также могут являться целевыми объектами для применения PPG.

Примером трещиноватого эксплуатационного объекта является залежь нефти турнейского яруса Опалихинского месторождения. Для данного эксплуатационного объекта при текущей выработке запасов $\eta = 46,8$ % более 60% скважин работает с обводненностью более 50%, что свидетельствует о целесообразности применения третичных методов нефтеизвлечения. Плотность пластовой воды составляет более 1,1 г/см³. В качестве скважин-кандидатов для обработки PPG рассмотрены три нагнетательные скважины №423, 433, 439 (рисунок 36). Данный элемент разработки, на котором находятся указанные скважины, находится в зоне повышенной плотности запасов. Трещинный тип коллектора, согласно модели Уоррена-Рута, подтверждается характерным перегибом кривой падения давления (КПД) скважины (рисунок 37) [24, 26, 36].

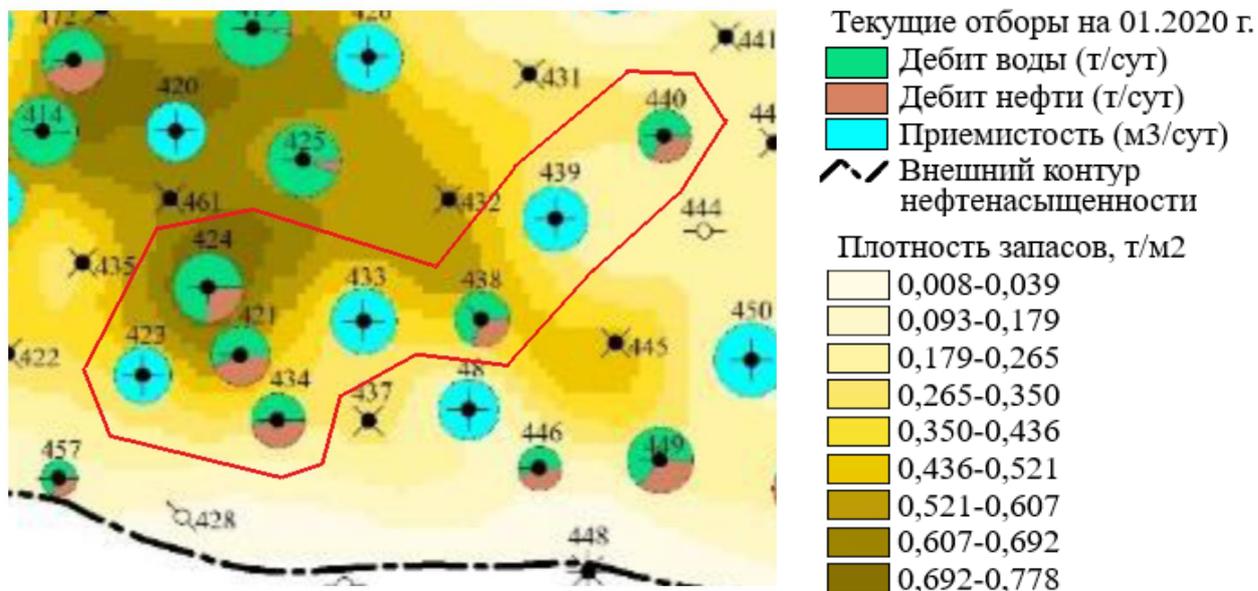
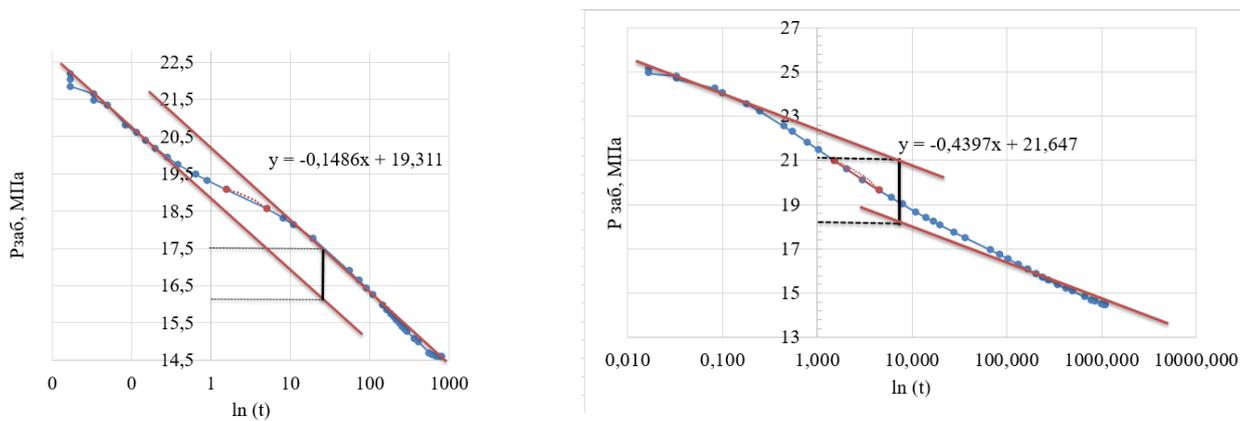


Рисунок 36 - Элемент системы разработки объекта Т Опалихинского месторождения

По данным ГДИ проведен расчет раскрытости трещины (таблица 11). Расчеты проводились по алгоритму, приведенному в [23]. Установлено, что раскрытость трещин нагнетательных скважин, рассчитанная на всю нефтенасыщенную толщину вскрытого интервалом перфорации порового коллектора (h_n от 8 до 13 м) варьирует от 30 до 50 мкм (таблица 12).

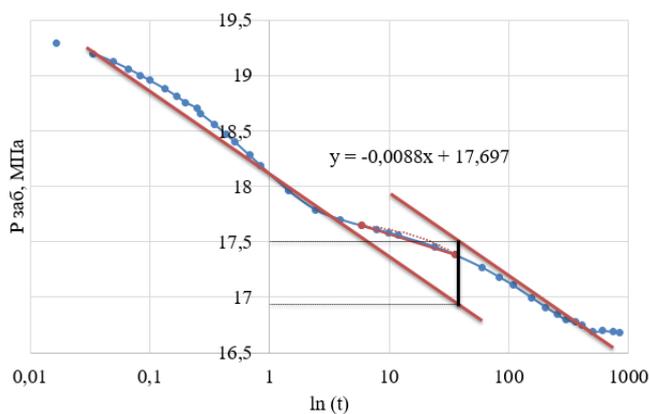
Во второй главе диссертации, на основании проделанных испытаний, сформированы следующие выводы: частицы набухшем виде могут проходить в отверстия в 20 раз меньше диаметра набухших частиц, диаметр частиц в набухшем виде имеют размер в 4-6 раз больше частицы в сухом состоянии. Полученные данные, позволяют определить гранулометрический состав порошка PPG для обработки. Таким образом, если отсутствуют данные расходомерии и рабочая толщина интервала перфорации не известна, то обработку рекомендуется начинать с минимальной рассчитанной фракции размерами частиц до 250 мкм. При отсутствии изменения давления нагнетания гранулометрический состав порошка PPG может быть постепенно увеличен. Концентрацию и объем суспензии на начальном этапе рекомендуется

рассчитывать в соответствии с международным опытом проведения обработок скважин, который представлен в п. 3.1.



а) КПД скважины №423

б) КПД скважины №433



в) КПД скважины №439

Рисунок 37 - КПД нагнетательных скважин Опалихинского месторождения, объект Т

Таблица 11 – Исходные данные для построения КПД нагнетательных скважин Опалихинского месторождения (объект Т)

Скважина №423 (данные от 15.05.2014)			Скважина №433 (данные от 08.05.2014)			Скважина №439 (данные от 27.08.2014)		
Время, мин	Время, час	Забойное давление, МПа	Время, мин	Время, час	Забойное давление, МПа	Время, мин	Время, час	Забойное давление, МПа
0	0,000	22,556	0	0,000	25,737	0	0,000	19,472
1	0,017	22,041	0	0,000	25,341	0	0,000	19,414
2	0,033	21,649	1	0,017	25,118	1	0,017	19,29
2	0,033	21,485	1	0,017	24,952	2	0,033	19,195
3	0,050	21,343	2	0,033	24,813	3	0,050	19,12
5	0,083	20,812	2	0,033	24,693	4	0,067	19,056
7	0,117	20,613	5	0,083	24,257	5	0,083	19,001
9	0,150	20,409	6	0,100	24,04	6	0,100	18,954
12	0,200	20,186	11	0,183	23,545	8	0,133	18,879
17	0,283	19,938	15	0,250	23,216	10	0,167	18,814
23	0,383	19,748	27	0,450	22,535	12	0,200	18,755
38	0,633	19,486	33	0,550	22,288	15	0,250	18,702
53	0,883	19,324	48	0,800	21,814	16	0,267	18,657
93	1,550	19,081	63	1,050	21,467	21	0,350	18,555
303	5,050	18,561	93	1,550	20,966	26	0,433	18,47
483	8,050	18,319	123	2,050	20,611	31	0,517	18,398
663	11,050	18,136	183	3,050	20,122	41	0,683	18,279
1143	19,050	17,774	273	4,550	19,647	51	0,850	18,186
3303	55,050	16,9	363	6,050	19,324	86	1,433	17,965

4383	73,050	16,642	483	8,050	19,009	146	2,433	17,789
5463	91,050	16,434	663	11,050	18,665	236	3,933	17,701
6543	109,050	16,259	843	14,050	18,42	356	5,933	17,645
8703	145,050	15,979	1023	17,050	18,226	476	7,933	17,611
9783	163,050	15,861	1203	20,050	18,07	596	9,933	17,581
10863	181,050	15,754	1683	28,050	17,752	716	11,933	17,558
11943	199,050	15,657	2223	37,050	17,495	1436	23,933	17,456
13023	217,050	15,567	4023	67,050	16,957	2156	35,933	17,381
14103	235,050	15,482	5103	85,050	16,735	3596	59,933	17,268
15183	253,050	15,403	6183	103,050	16,55	5036	83,933	17,181
16263	271,050	15,329	7983	133,050	16,304	6476	107,933	17,111
17343	289,050	15,26	10142	169,033	16,07	9356	155,933	16,996
21663	361,050	15,08	12302	205,033	15,879	12236	203,933	16,911
24513	408,550	14,985	14462	241,033	15,723	15116	251,933	16,847
33193	553,217	14,697	16622	277,033	15,592	17996	299,933	16,796
36038	600,633	14,651	20942	349,033	15,378	21525	358,750	16,775
38860	647,667	14,622	25262	421,033	15,209	24411	406,850	16,755
40300	671,667	14,61	30244	504,067	15,068	30216	503,600	16,687
44663	744,383	14,599	40422	673,700	14,83	36170	602,833	16,697
47469	791,150	14,599	47493	791,550	14,678	44547	742,450	16,687
			51878	864,633	14,612	50235	837,250	16,677
			60668	1011,133	14,509			
			64855	1080,917	14,463			
			66296	1104,933	14,453			

Таблица 12 – Параметры нагнетательных скважин объекта Т Опалихинского месторождения нефти

Показатель	Характеристики скважин		
	Скважина №423	Скважина №433	Скважина №439
Приемистость, Q, м ³ /сут	18	22	22
Эффективная мощность, h, м	13,0	8,0	11,6
Коэффициент проницаемости матрицы, k матр, мкм ²	0,004	0,003	0,015
Угловой коэффициент, n, МПа/цикл	1,34	3,96	0,79
Разность давлений между двумя параллельными прямыми, dP, МПа	1,2	2,8	0,6
Относительная емкость трещин, ω	0,127	0,196	0,175
Пористость горной породы, д. ед	0,14	0,14	0,14
Средняя проницаемость пласта, k средн, ·10 ⁻³ мкм ²	2,34	1,57	5,40
Трещинная проницаемость, ·10 ⁻³ мкм ²	1364,3	819,6	1946,4
Раскрытость трещины, мкм	48,3	30,1	49,1
Минимальная фракция PPG (в сухом виде), мкм	150-200	100-150	150-200

В качестве примера эксплуатационного объекта порового типа рассмотрена визейская залежь нефти (объект Тл-Бб) Шагиртско-Гожанского месторождения со следующими средними характеристиками: $\mu=38$ мПа·с, $k=1,2$ мкм², $\eta=60,9$ %. Плотность пластовой воды составляет более 1,1 г/см³. Для реализации технологии RPG выбран участок ее центральной части (рисунок 38), характеризующийся обводненностью добывающих скважин более 85% и относительно высокой плотностью ОИЗ (0,2-0,6 т/м²). Сравнительный анализ и выбор нагнетательных скважин осуществлялся на основе подсчета индекса PI по формуле 14.

$$PI = \frac{\int_0^T p(t)}{T}, \quad (14)$$

где PI – индекс давления; $p(t)$ – изменение давления во времени при отключении нагнетательной скважины; T – продолжительность остановки скважины. Результаты краткосрочных ГДИ за 90 минут представлены в таблице 13, расчетов - в таблице 14.

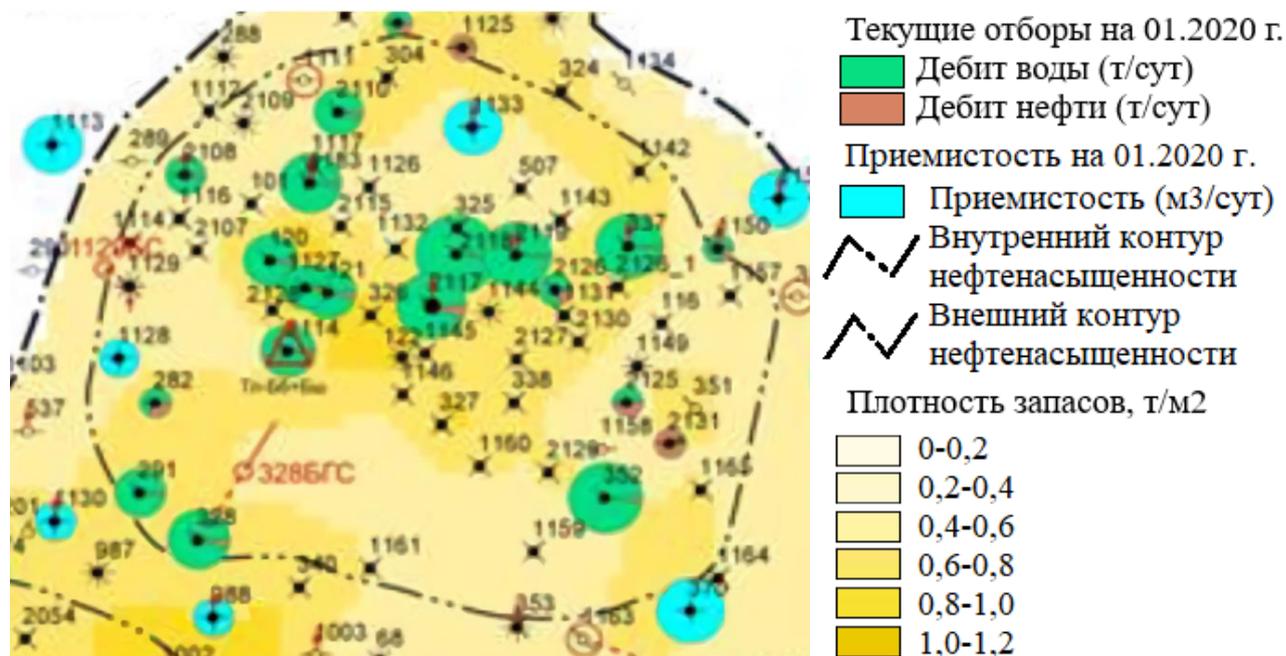


Рисунок 38 - Элемент системы разработки объекта Тл-Бб Шагиртско-Гожанское месторождение

Таблица 13 – Исходные данные для построения КПД нагнетательных скважин Шагиро-Гожанского месторождения
(объект Тл-Б)

Скважина №302		Скважина №370		Скважина №1113		Скважина №1128		Скважина №1133	
Данные от 17.10.2011		Данные от 02.09.2011		Данные от 14.05.2011		Данные от 20.01.2009		Данные от 28.03.2013	
Время, мин	P _{заб} , МПа								
0	22,278	0	29,259	0	28,48	0	23,265	0	33,075
5	21,928	2	28,182	2	27,883	3	23,157	4	31,419
10	21,752	4	25,637	4	27,637	8	23,107	8	29,646
15	21,629	5	25,521	9	27,343	13	23,06	14	27,894
20	21,535	10	25,083	20	26,951	18	22,988	20	27,136
30	21,398	20	24,547	34	26,6	23	22,915	32	26,402
40	21,288	30	24,199	49	26,245	28	22,864	44	26,052
50	21,207	40	23,925	70	25,741	33	22,782	56	25,855
60	21,125	70	23,344	84	25,532	43	22,672	90	25,453
70	21,049	90	23,08	90	25,453	53	22,572		
80	20,985					63	22,477		
90	20,916					78	22,367		
						90	22,279		

Таблица 14 – ФЕС в зонах дренирования скважин-кандидатов Шагиро-Гожанского месторождения (объект Тл-Б)

Скважина №	k (ПЗП), мкм ²	k (УЗП), мкм ²	PI
302	0,414	0,697	110,6
370	0,065	0,298	83,5
1113	0,057	0,225	104,8
1128	0,75	7,571	113,8
1133	0,141	0,588	78,9

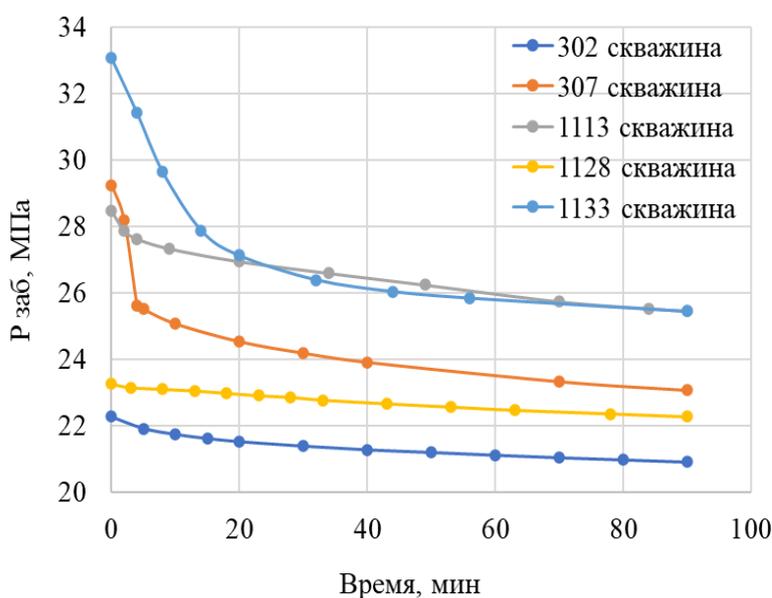


Рисунок 39 – Кривые падения давления нагнетательных скважин рассматриваемого участка Шагиро-Гожанского месторождения

Для группы нагнетательных скважин разница между максимальным и минимальным значением PI составляет 35. Согласно статистике, сформированной на основе опыта применения данной техники принятия решений на китайских месторождениях, рассмотренный элемент разработки характеризуется выраженной гетерогенностью коллектора и требует селективной изоляции высокопроницаемых интервалов в удаленной зоне

коллектора. Наименьший показатель индекса PI имеют скважины №370 и №1133. Анализ динамики КПД выявил (рисунок 39) резкую нисходящую кривую падения давления для этих скважин в сравнении с остальными рассматриваемыми скважинами выбранного участка.

Стоит отметить, применение индекса PI в российской практике ограничено, для оценки достоверности полученных результатов требуется больший массив более актуальных данных.

3.4. Подбор брейкера для реагента PPG

Во время закачки PPG на поверхности низкопроницаемых пропластков может происходить налипание частиц с образованием корки, которая блокирует невыработанные пропластки. В статье [72] для ликвидации гелевой корки рассмотрен вариант с использованием раствора соляной кислоты. Показано, что частицы PPG в состоянии максимальной абсорбционной емкости подвергаются дегидратации в присутствии соляной кислоты, что ведет к уменьшению размеров частиц. Показано, что степень дегидратации частиц зависит от минерализации воды, в которой находились частицы в процессе набухания. Чем ниже концентрация соли в модели пластовой воды, тем выше степень дегидратации в соляной кислоте. Частицы PPG отдают около 85% воды в соляной кислоте, если до этого они были в контакте с раствором соли выше 0,05-1,0%, 60% - при набухании в 10% растворе соли. Это явление обусловлено разными значениями абсорбционной емкости в растворах с разным уровнем минерализации. PPG не подвергаются дегидратации при pH менее 3, а, наоборот, их показатель абсорбционной емкости увеличивается. Фильтрационные испытания, направленные на оценку коэффициента проницаемости керна, показали, что при обработке PPG, который выдерживали в растворе хлорида натрия до равновесной абсорбционной емкости, проницаемость терригенного керна снижалась на 85-

99%, но после промывки керна соляной кислотой, восстановление проницаемости достигало практически 100%.

Традиционно в качестве брейкеров полиакриламидного геля используют окислители и ферменты. Ферменты разрушают полимерные цепи на короткие фрагменты с меньшей молекулярной массой путем воздействия на специфические участки полимерной цепи. Брейкеры на основе ферментов очень чувствительны к температуре и рН. Окислительные брейкеры обладают способностью неспецифичного разрушения полимерных цепей на мелкие фрагменты, которые приводят к падению показателя вязкости раствора. В статье [106] приведены испытания брейкеров для PPG на основе таких окислителей, как гипохлорит натрия и кальция, персульфата натрия. Показано, что брейкер на основе персульфата натрия более эффективен в сравнении с солями гипохлорита. Автором диссертации также были проведены испытания по подбору композиции брейкера для деструкции полученных PPG.

Цель испытания: определить влияние брейкера на частицы PPG.

Методика проведения испытания: частицы PPG выдерживались в модели пластовой воды до равновесной абсорбционной емкости, отбиралась проба навеской 20 г, заливался раствором брейкера. Через сутки проба фильтровалась через заранее взвешенное металлическое сито с ячейкой 60-100 меш, рассчитывалась масса полимера на сите. По значениям массы полимера до и после взаимодействия с брейкером вычислена доля растворившегося полимера.

Для выявления эффективного брейкера для PPG протестированы 2 различных окислительных состава. Оба состава брейкеров изготавливались на основе персульфата аммония с синергирующими добавками. Брейкеры отличались концентрацией действующих веществ.

К испытанию брали образец PPG фракцией 500-1000 мкм. Результаты (таблица 15) показали, что брейкер №1 растворил 87,8% полимера, брейкер №2 растворил 20,9% полимера.

Таким образом, для промывки призабойной зоны пласта от PPG предварительно рекомендован брейкер №1, который способен разрушить около 85% полимера за 24 часа.

Таблица 15 - Анализ воздействия брейкера на гель PPG

Брейкер	Масса полимера до контакта с брейкером, г	Масса полимера после контакта с брейкером, г	Массовая доля растворившегося полимера, %
№1	20,05	2,45	87,8
№2	20,75	16,40	20,9

Полученный брейкер является многокомпонентной окислительной системой, разрушающий полимерные цепи на мелкие фрагменты. Результаты испытаний показали его высокую эффективность в отношении полученных частиц PPG. Таким образом, полученный брейкер может быть рекомендован к применению на опытно-промышленных испытаниях технологии.

Выводы по главе

Выбор скважины необходимо осуществлять в соответствии со следующими геологическими и технологическими условиями:

1. Выраженная анизотропия по проницаемости пропластков как по толщине, так и по латерали. Рекомендованная проницаемость целевого интервала коллектора выше 500 мД.

2. Вязкость нефти больше 5 мПа·с.

3. Наличие устойчивой гидродинамической связи между нагнетательной и соседними добывающими скважинами.

4. Низкая выработка начальных запасов нефти участка (высокий коэффициент остаточной нефтенасыщенности пропластков).

5. Обводненность продукции соседних добывающих скважин более 50%.

6. Высокий коэффициент приемистости нагнетательной скважины.

При обработке суспензией PPG необходимо учитывать влияние минерализации пластовой воды и пластовую температуру. Чем выше минерализация пластовой воды и чем ниже температура пласта, тем ниже абсорбционная емкость PPG. Чем ниже абсорбционная емкость, тем жестче частицы и тем сложнее им проникать в удаленную зону пласта (УЗП).

Определены скважины-кандидаты для проведения обработки PPG на нефтяных месторождениях Пермского края. Примером трещиноватого эксплуатационного объекта является залежь нефти турнейского яруса Опалихинского месторождения. В качестве примера высокопроницаемого эксплуатационного объекта порового типа рассмотрена визейская залежь нефти (объект Тл-Бб) Шагиртско-Гожанского месторождения.

Для предупреждения блокировки низкопроницаемых интервалов ПЗП автором проведена работа по подбору брейкера к синтезированным частицам PPG. Полученная композиция брейкера разрушает около 85% полимера за сутки.

Глава 4. Проведение и анализ фильтрационных испытаний разработанного реагента PPG на керновых моделях

Анализ мировой практики тестирования технологии PPG показывает широкое использование фильтрационных испытаний на керновых моделях, на основе которых делается вывод об охвате низко проницаемых зон керна дисперсионной средой суспензии PPG [67, 91].

4.1. Фильтрационные испытания PPG на карбонатном трещиноватом керне

Целью испытаний являлась оценка возможности закачки частиц геля и его прохождения через трещиноватый карбонатный керн. Фильтрационные испытания проводились на установке для исследования керна при пластовых условиях УИК-5ВГ. При этом моделировались условия трещинного карбонатного коллектора проницаемостью по флюиду около $1,5 \text{ мкм}^2$. В качестве модели пласта использовался экстрагированный стандартный образец керна размерностью $30 \times 30 \text{ мм}$ с естественной трещиной (рисунок 40).



Торец со стороны «скважины»



Торец со стороны «пласта»

Рисунок 40 - Изображения торцов образца керна с естественной трещиной (стрелками обозначена трещина)

Раскрытие трещины формировали при закладке фильтровальной бумаги шириной 0,55 см вдоль обеих краев керна. Регулировка обжимного давления позволила создать необходимую проницаемость образца. Во всех экспериментах достигнут сопоставимый показатель проницаемости керна k_{mp} (от 0,8 до 2 мкм²) и раскрытость трещины W (от 65 до 90 мкм).

Для испытаний использовался разработанный в диссертации гель PPG с размером частиц от 250-500 мкм в концентрации 1000 ppm. В качестве дисперсионной среды первого испытания использовали 20% раствор хлористого натрия плотностью 1,145 г/см³.

С целью повышения стабильности суспензии в стационарных условиях эксперимента (ввиду отсутствия технологической возможности перемешивать суспензию во время испытания), руководствуясь зависимостью Стокса (п. 2.12.), во втором и третьем испытаниях для увеличения вязкости дисперсионной среды использовали водорастворимый полиакриламид марки FP-107 (производства SNF), который растворяли в указанном ранее 20% растворе хлорида натрия. Вязкость дисперсионной среды при этом увеличивали до 15 и 37 мПа·с соответственно.

Алгоритм приготовления суспензии:

- 1) приготовление раствора соли хлорида натрия;
- 2) добавление водорастворимого полимера FP-107, перемешивание до гомогенного раствора;
- 3) добавление PPG;
- 4) отстой в течение 2 часов для полного набухания частиц PPG.

Описание проведения испытания:

Керна помещался в кернодержатель при температуре 25 °С и давлении гидрообжима 80 атм. Закачка модели пластовой воды и суспензии PPG осуществлялись в одном направлении.

Испытания проходили в три этапа.

1) Определение проницаемости модели пласта до воздействия. Раствор хлорида натрия прокачивали через образец при поддержании объемного расхода 5 см³/мин до стабилизации перепада давления, при котором определялась проницаемость образца до воздействия K_{np1} .

$$K_{np1} = \frac{q \cdot \mu \cdot l}{F \cdot \Delta P} \cdot \frac{1000}{60}, 10^{-15} \text{ м}^2, \quad (15)$$

где F - площадь сечения образца, см², ΔP - перепад давления, атм, q - расход флюида, см³/мин, l - длина образца, μ - вязкость жидкости, мПа·с, см, $\frac{1000}{60}$ - коэффициент пересчета.

Раскрытость трещины определяли расчетным путем из формулы для трещинной проницаемости:

$$\delta = \sqrt[3]{\frac{12 \cdot K_{np1}}{\Gamma}}, \quad (16)$$

где δ – средний поперечный размер трещины; Γ – густота трещин [31].

2) Закачка суспензии PPG при скорости 1 см³/мин из разделительной поршневой емкости, ориентированной вертикально с нижним отводом.

3) Определение проницаемости модели пласта после обработки гелем. После промывки торца со стороны подачи суспензии от частиц геля возобновлялась прокачка водного раствора хлорида натрия через образец при объемном расходе 5 см³/мин для определения проницаемости керна трещиной, кольматированной полимером (K_{np2}). Расчет фактора остаточного сопротивления проводился по формуле (17):

$$F_{RR} = \frac{K_{np2}}{K_{np1}}, \quad (17)$$

Результаты:

Испытание №1: закачка суспензии на основе 20% раствора хлорида натрия и PPG концентрацией 1000 ppm. Данное испытание было

установочным, поэтому скорость закачки флюида и тестируемого состава менялись в ходе этапов его проведения.

Этап 1. Раствор хлорида натрия прокачивали через образец при поддержании объемного расхода $20 \text{ см}^3/\text{мин}$ до стабилизации перепада давления. В ходе испытания установлено, что проницаемость керна составляет $1,357 \text{ мкм}^2$. При такой проницаемости образца, густота трещин Γ равна $1/3 \text{ см}^{-1}$ ($3,3 (3) \cdot 10^{-5} \text{ мкм}^{-1}$). Значение раскрытости трещины δ составляет $78,7 \text{ мкм}$.

Этап 2. Закачка суспензии PPG осуществлялась при скорости $1 \text{ см}^3/\text{мин}$. После прокачки около 70 см^3 химреагента давление стабилизировалось на уровне $0,041 \text{ атм}$, при этом на выходе полимер отсутствовал. Затем скорость закачки была увеличена до $5 \text{ см}^3/\text{мин}$ (рисунок 42.а). Частицы полимера появились на выходе в разорванном виде. Максимальный перепад давления при закачке суспензии достиг $7,81 \text{ атм}$.

Этап 3. Определение проницаемости модели пласта после воздействия суспензией PPG. После промывки торца со стороны закачки от частиц полимера возобновлялась прокачка водного раствора хлорида натрия через образец при объемном расходе $5 \text{ см}^3/\text{мин}$, при этом фильтрация возобновилась при перепаде $2,15 \text{ атм}$.

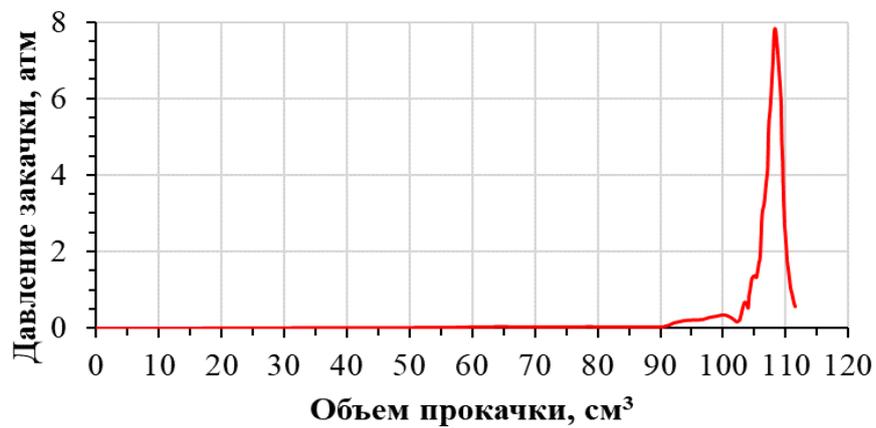
Затем расход был увеличен до $20 \text{ см}^3/\text{мин}$ (как при определении $K_{\text{пр1}}$), Максимальный перепад давления достиг отметки в $3,13 \text{ атм}$. При стабилизации перепада давления около $2,50 \text{ атм}$ проницаемость образца после воздействия $K_{\text{пр2}}$ составила $0,081 \text{ мкм}^2$. Незначительное изменение давления при прокачке суспензии объемом $347\text{-}467 \text{ см}^3$ вероятно обусловлено перераспределением полимера в трещине. Расчет раскрытости трещины показал, что полученная проницаемость соответствует трещине $6,65 \text{ мкм}$. Соотношение начальной и конечной раскрытости трещины показало, что его ширина уменьшилась примерно в 12 раз.

Присутствие частиц полимера в трещине наглядно видно на фотографическом изображении поверхности трещины после опыта (рисунок 41).

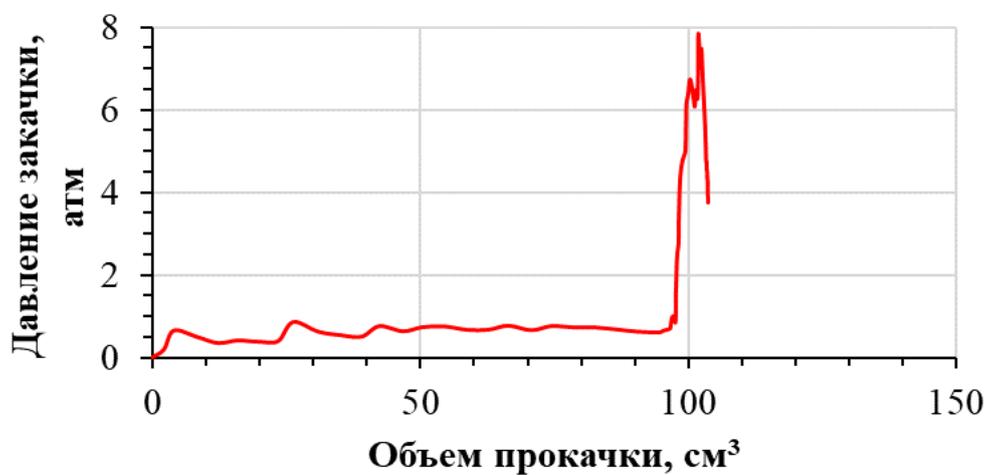


Рисунок 41 - Поверхность трещины после опыта №1: слева – с частицами полимера, справа – вторая половина образца, отмытая от частиц полимера.

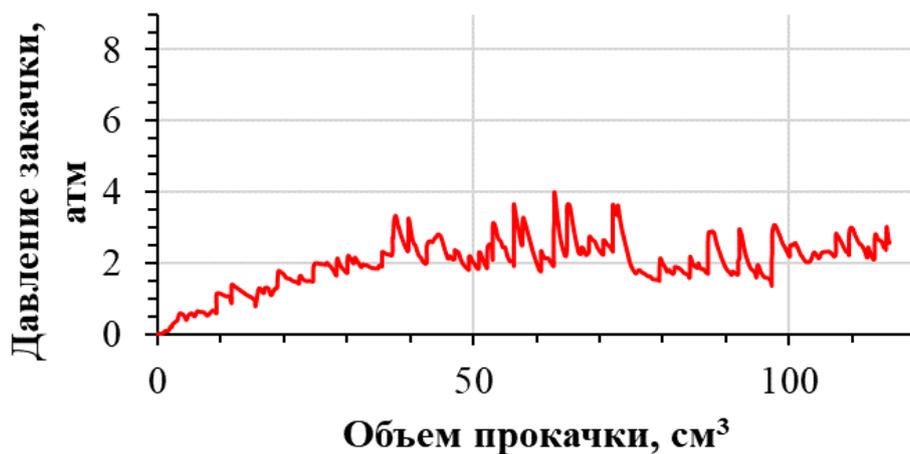
В ходе испытания установлено, что частицы PPG размером 0,25-0,50 мм в готовом растворе способны проникать в трещины с раскрытостью 78,7 мкм и кольматировать ее. Проницаемость трещинного образца керна в опыте после закачки химреагента снизилась с 1,357 до 0,081 мкм² (в 16,8 раз). Фактор остаточного сопротивления составляет 0,06. При возросшем при этом перепаде давления с 0,15 до 2,50 атм вынос частиц геля практически отсутствует. При увеличении давления до 7,81 атм происходит вынос частиц геля из трещины, об этом свидетельствует резкий спад давления в конце испытания.



а



б



в

Рисунок 42 - Динамика перепада давления при закачке суспензии с вязкостями РРГ 1,5 мПа·с (а), 15 мПа·с (б) и 37 мПа·с (в)

Испытание №2: закачка суспензии PPG концентрацией 1000 ppm, приготовленной на основе дисперсионной среды вязкостью 15 мПа·с. Состав дисперсионной среды: 20% раствора хлорида натрия, водорастворимый полиакриламид FP-107 концентрацией 1000 ppm.

Этап 1. Закачка раствора хлористого натрия плотностью 1,145 г/см³ с объемным расходом 5 см³/мин. Проницаемость керн составила 0,791 мкм². Расчетная раскрытость трещины – 65,79 мкм.

Этап 2. Закачка суспензии PPG. На рисунке 42.б приведена динамика перепада давления в процессе закачки химреагента. Видно, что давление при закачке основного объема реагента изменялось незначительно. После прокачки 95 см³ реагента из 104 суммарно прокачанных (113,7 на шкале абсцисс) перепад давления увеличивался, достигнув 7,84 атм в конце закачки. Это свидетельствует о том, что во время испытания при отсутствии перемешивания, частицы полимера не удерживаются в объемном геле и оседают на дно емкости (рисунок 42.б).

Этап 3. Закачка раствора хлористого натрия плотностью 1,145 г/см³ с объемным расходом 5 см³/мин для повторного определения константы проницаемости.



Рисунок 43. Фотография поверхности трещины после опыта №2

Результаты испытания свидетельствуют о том, что частицы $utkz$ способны проникать в трещины с раскрытостью 65,8 мкм и уверенно кольтматировать их. Проницаемость трещинного образца керна после закачки химреагента снизилась с 0,791 до 0,015 мкм² (в 52,7 раза), при этом расчетная раскрытость трещины составила 8,2 мкм, трещина заполнилась полимером на 87,5%. Фактор остаточного сопротивления – 0,02. При этом в ходе испытания был зафиксирован перепад давления с 0,64 до 3,50 атм, при его пиковом значении 7,82 атм вынос полимера отсутствовал. Использование объемного геля с вязкостью 15 мПа·с в качестве несущей фазы существенно не повлияло на процесс закачки: суспензия стабильна ограниченное время, полимерные частицы оседают на дно и закачиваются лишь при «посадке поршня» на дно разделительной емкости.

Испытание №3: закачка суспензии PPG, концентрацией 1000 ppm, на основе дисперсионной среды вязкостью 37 мПа·с. Состав дисперсионной среды: 20% раствора хлорида натрия, водорастворимый полиакриламид FP-107 концентрацией 5000 ppm.

Этап 1. Закачка раствора хлористого натрия плотностью 1,145 г/см³ с объемным расходом 5 см³/мин. Проницаемость керна составила 2,005 мкм². Расчетная раскрытость трещины – 89,70 мкм.

Этап 2. Динамика давления при закачке разительно отличается от таковой в предыдущих трех опытах. В течение закачки первых 37 см³ происходило размещение частиц полимера в трещине и блокировка большей части ее «живого» сечения – об этом свидетельствует рост перепада давления и относительно небольшие амплитуды его скачков (рисунок 42.в). Прокачка остального раствора происходила вероятно по незаблокированным участкам трещины практически неизменного сечения – давление колебалось в районе значения 2,5 атм, при этом амплитуды скачков заметно выросли. Эти скачки перепада давления обусловлены прохождением по трещине отдельных частиц

полимера, а амплитуда - размерами этих частиц. Наибольшее зафиксированное давление при закачке реагента 3,96 атм оказалось вдвое меньше аналогичных значений в предыдущих опытах.

Применение более вязкого объемного геля обеспечило стабилизацию суспензии на период проведения испытания (около 2 часов). Частицы полимера в значительном количестве были обнаружены в емкости, в которой собиралась вышедшая из модели пласта жидкость.

Этап 3. Закачка раствора хлористого натрия плотностью 1,145 г/см³ с объемным расходом 5 см³/мин для повторного определения константы проницаемости. Полученное значение коэффициента проницаемости составило 0,120 мкм², расчетная раскрытость трещины составила 16,3 мкм. Соотношение исходной и расчетной раскрытости трещины демонстрирует, что трещина заполнилась PPG на 82%.

Результаты испытаний свидетельствуют о перспективности применения водорастворимого ПАА в качестве несущей фазы способного удерживать частицы полимера в объеме раствора. Благодаря повышенной вязкости дисперсионной среды обеспечивается продвижение частиц полимера через ПЗП непосредственно в пласт. При этом блокирующие свойства состава остаются на хорошем уровне: проницаемость образца керна после закачки химреагента снизилась с 2,0 до 0,120 мкм² (в 16,7 раза) при возросшем при этом перепаде давления при фильтрации флюида с 0,103 до 1,70 атм. Фактор остаточного сопротивления составил 0,06.

Необходимо отметить, что в промысловых условиях увеличение вязкости дисперсионной среды, может быть эффективно заменена механическим перемешиванием суспензии.

На фотографическом изображении поверхности трещины (рисунок 44) после извлечения образца из кернодержателя отчетливо видны частицы геля, равномерно распределенные по поверхности трещины.



Рисунок 44 - Фотография поверхности трещины после опыта №3

В таблице 16 сведены основные параметры всех испытаний РРГ фракцией 250-500 мкм на трещиноватом карбонатном керне.

Таблица 16 - Сопоставление результатов фильтрационных испытаний на исходных трещиноватых кернах и после закачки полимерных суспензий

№ опыта	μ , мПа·с	W, мкм	$K_{пр1, мк}$ м ²	$K_{пр2, мкм^2}$	P_{max} , атм	$F_{гг}$
1	1,5	78,7	1,357	0,081	7,8	0,06
2	15	65,8	0,791	0,015	7,8	0,02
3	37	89,7	2,005	0,120	4,0	0,06

Размер набухших частиц полимера с указанной фракцией составляет 1716 ± 387 (п. 2.10.). В испытаниях 1 и 3 визуально был зафиксирован видимый вынос частиц из керна. Отношение среднего размера набухшей частицы и диаметра трещины показало, что частицы РРГ способны проникать и проходить сквозь трещину диаметром в 20 раз меньше собственного [19, 20]. Данные результаты сопоставимы с результатами испытаний из раздела 2.9.

4.2. Фильтрационные испытания реагента PPG на терригенном керне с привлечением метода рентгеновской томографии

Целью экспериментов было поставлено:

- продемонстрировать возможность закачки PPG и его прохождения через высокопроницаемый терригенный керн, моделируя условия призабойной зоны пласта;
- сравнить заполнение порового пространства реагентом при традиционном полимерном заводнении и при закачке суспензии PPG.

Фильтрационные испытания проводились на установке для исследования керна при пластовых условиях УИК-5ВГ. Анализ порового пространства образцов керна реализовывался с использованием системы рентгеновского контроля с функцией компьютерной томографии Nikon Metrology XT H 225, которая позволяет проводить детальные исследования образцов стандартного диаметра (30 мм). Расстояние от источника облучения до объекта исследования составляет 1000 мм. Минимально распознаваемый размер пор на терригенном образце – 0,04 мкм. Процесс визуализации 3D модели реализовывался с использованием программного обеспечения Avizo Fire.

Используемые в экспериментах два образца стандартного керна (диаметром 30 мм) взяты из близких по глубине интервалов одной скважины. Предварительно они были экстрагированы и насыщены раствором хлористого натрия (модель пластовой воды) плотностью 1,198 г/мл. Газоволюметрическим методом определен коэффициент открытой пористости ($K_{п-газ}$), который в обоих случаях составил 17,6%. Оба образца представлены высокопроницаемыми коллекторами и имеют близкие фильтрационно-емкостные свойства (ФЕС) (таблица 17), что позволяет использовать их для сравнения альтернативных технологий воздействия на пласт. Образец керна

№1 принят для тестирования геля PPG, образец №2 – для полимерного заводнения.

Таблица 17 - Характеристика кернов для фильтрационных испытаний

№ образца	Длина, см	Диаметр, см	Коэффициент открытой пористости по газу, %	Коэффициент газопроницаемости, 10^{-3} мкм ²	Объем открытых пор $V_{\text{пор}}$, см ³
1	3,02	3,32	17,6	774,0	4,02
2	3,00	3,31	17,6	718,1	3,97

С целью изучения механизма воздействия PPG на поровое пространство кернов проведены лабораторные испытания по введению рентгеноконтрастной метки в полимер. На основании имеющегося опыта использования меток для томографии кернов изначально в качестве маркера использовали иодид натрия, который вводили в полимер при синтезе. Однако ионы йода в необходимой концентрации ингибировали процесс полимеризации. Неудовлетворительные результаты также были получены при использовании в экспериментах в качестве рентгеноконтрастного состава сульфата бария и гидроксида бария. Однако, добиться значимого отличия по цветности от порового пространства коллекторов и не удалось.

После неудачных попыток пометить сам гель было принято решение ввести метку в дисперсионную среду, таким образом для контроля заполняемости пор испытываемые реагенты готовились на основе раствора иодида натрия плотностью $1,432 \text{ г/см}^3$ (37,5%), который был принят в качестве модели пластовой воды. Высокие концентрации ионов йода являются рентгеноконтрастной меткой, которые на томографических снимках дают визуальный сигнал белого цвета (аналогичен горной породе).

К тестированию были приняты два реагента:

- Раствор полиакриламида марки SNF AN-132 вязкостью 9,9 сПз приготовленный на основе раствора иодида натрия плотностью, массовая концентрация полимера в растворе – 5000 ppm.

- Разработанный в диссертации реагент PPG, суспензия которого была приготовлена на основе предыдущего раствора полиакриламида с добавлением PPG фракцией менее 100 мкм с массовой долей 1000 ppm.

Методика оценки порового пространства образца вытеснением при фильтрационных испытаниях полимерных составов на керне с последовательным применением метода рентгеновской томографии до и после закачки реагентов может быть сведена к следующему алгоритму.

1. Томографирование порового пространства образцов до проведения испытаний.

2. Определение коэффициента проницаемости K_{pr1} . Расчет коэффициента проницаемости производился по формуле (15). Насыщенные водой образцы закладывались в фильтрационную установку, создавались условия испытаний: температура 23 °С, давление обжима 50 атм, выход из кернодержателя сообщался с атмосферой. Вязкость модели пластовой воды, закачиваемой в керн, составила 1,92 мПа·с.

3. Закачка реагента в количестве двух поровых объемов.

4. После закачки реагента образцы извлекались из установки, производилась их томографическая съемка. Для предотвращения сушки образцов керна при перемещении, они герметизировались полиэтиленовой пленкой.

5. Определение коэффициента проницаемости K_{pr2} (аналогично методике определения K_{pr1}).

График закачки суспензии на основе PPG представлен на рисунке 45.а. На графике отображено три этапа эксперимента:

- первый - с 0 до 10,5 поровых объемов – стадия определения K_{pr1} ;

- второй – с 10,5 до 12,5 закачка двух поровых объемов суспензии PPG;
- третий – с 12,5 поровых объемов до конца графика – этап определения K_{pr2} .

Коэффициент проницаемости до и после закачки суспензии составляет $582,7 \cdot 10^{-3}$ и $16,4 \cdot 10^{-3}$ мкм² соответственно. Фактор остаточного сопротивления равен 0,02. Проницаемость снизилась в 35,5 раз.

При определении K_{pr2} график демонстрирует постепенное увеличение давления при закачке 19 поровых объемов (с 14 до 33 п.о.). Динамика изменения графика демонстрирует, что в этот период частицы геля перемещались по высокопроницаемым каналам в керне, формируя при этом «экран», который после закачки 20 поровых объемов начал постепенно перемещаться по керну при давлении закачки 0,9 атм. Отсутствие резких пиков подтверждает, что частицы постепенно проходят сквозь керн, компенсируя при этом давление нагнетания.

На рисунке 45.б представлен график испытания раствора водорастворимого полиакриламида. На графике также можно выделить три этапа эксперимента:

- первый - с 0 до 4,2 поровых объемов – определение K_{pr1} ;
- второй – с 4,2 по 6,2 поровых объема – закачка двух поровых объемов раствора полиакриламида;
- третий – с 6,2 поровых объемов – определение K_{pr2} .

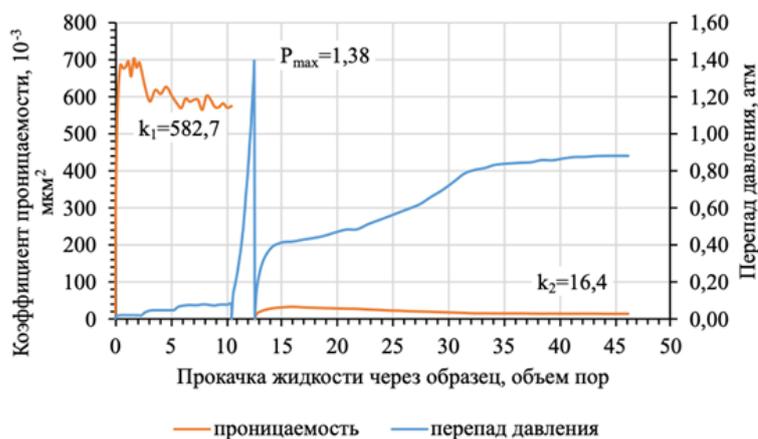
Динамика изменения давления при определении K_{pr2} представляет собой равномерную кривую, которая стремится к асимптоте 0,6 атм. График показывает, что полимерный раствор постепенно вытесняется из керна. Основные параметры фильтрационных испытаний приведены в таблице 18.

Остаточный фактор сопротивления $F_{гр}$, характеризующий снижение проницаемости при испытаниях, для технологии PPG составил – 0,027; для полимерного заводнения – 0,049. Это свидетельствует о том, что

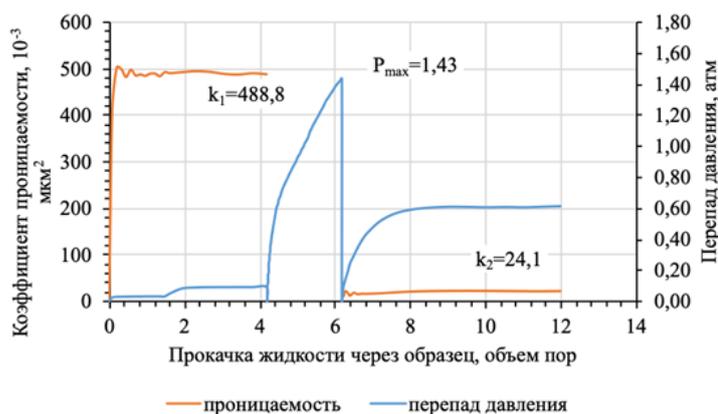
эффективность блокировки проницаемых интервалов при использовании полимера PPG в 1,5 раза выше.

Таблица 18 - Результаты фильтрационных испытаний

Образец керна	Реагент	K_{pr1} , 10^{-3} мкм ²	K_{pr2} , 10^{-3} мкм ²	P_{max} , атм	$F_{гр}$
1	Суспензия PPG	582,7	16,4	1,38	0,028
2	Раствор ПАА	488,8	24,1	1,43	0,049



а



б

Рисунок 45 - Результаты фильтрационных испытаний и на терригенных образцах керна для технологий PPG (а) и полимерного заводнения (б)

Для оценки заполнения порового пространства тестируемыми реагентами применен метод рентгеновской томографии керн. Суть метода заключается в создании объемных моделей из серии рентгеновских снимков – полутоновых изображений, в которых различным оттенкам серого соответствуют участки с разной плотностью [22, 37]. Достоинством метода является то, что он позволяет без разрушения образца визуализировать структуру емкостного пространства, позволяя визуально оценивать количество и направление трещин, распределение каверн и крупных пор.

Чаще всего рентгеновская томография применяется в коллекторах карбонатного состава, с визуализацией в них крупных пор, каверн и трещин [12, 60]. Применение метода на терригенных породах осложняется низкой чувствительностью метода при оценке пор малого размера. Однако для однородных песчаников и алевропесчаников, средние диаметры пор находятся в пределах разрешающей способности метода [65, 116]. Изменения порового пространства образцов в результате закачки реагентов оценивались путем сопоставления томограмм до и после проведения фильтрационных экспериментов.

На рисунке 46 представлены 3D модели кернов до и после воздействия суспензией РРГ. Синий цвет соответствует поровому пространству керн, интенсивность окраски пропорциональна количеству пор. Визуальный анализ представленных томограмм показывает, что при тестировании суспензии РРГ почти все видимые поры заполнились дисперсионной средой суспензии, содержащей рентгеноконтрастную метку. Видимая пористость снизилась с 7,6 до 0,64%.

На рисунке 47 представлены 3D снимки керн до и после воздействия раствором традиционного полиакриламида. Визуально, заполнение кернов рентгеноконтрастная метка заполнила половину порового пространства керн:

коэффициент пористости по томографу снизился с 8,02% до 4,26%. Томограмма обработанного раствором ПАА керна демонстрирует неравномерную заполненность нижней части образца.

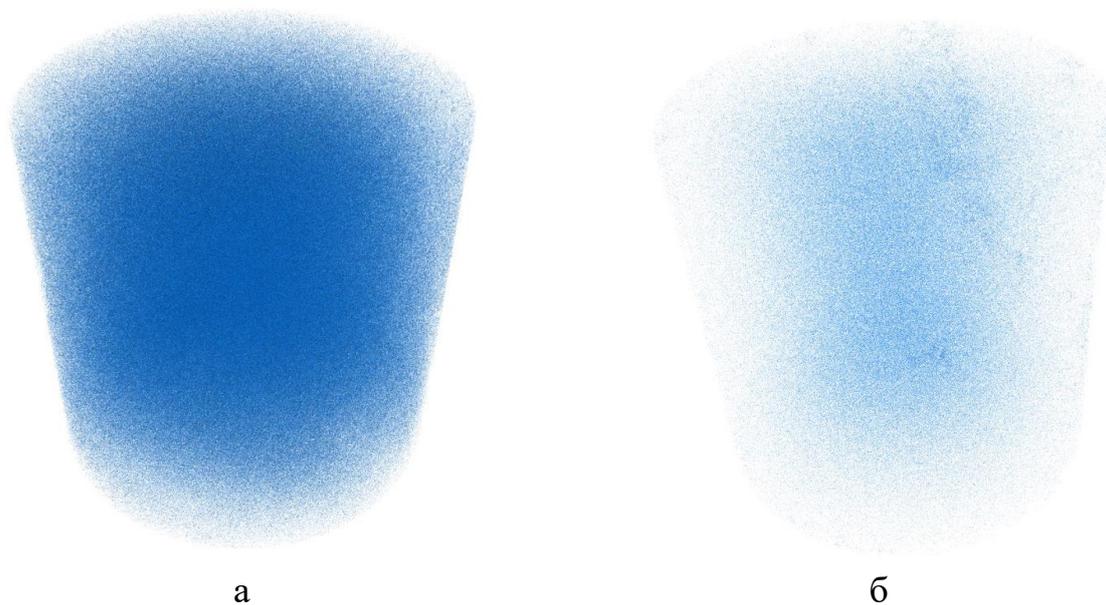


Рисунок 46 - 3D модели кернов до (а) и после (б) обработки реагентом PPG

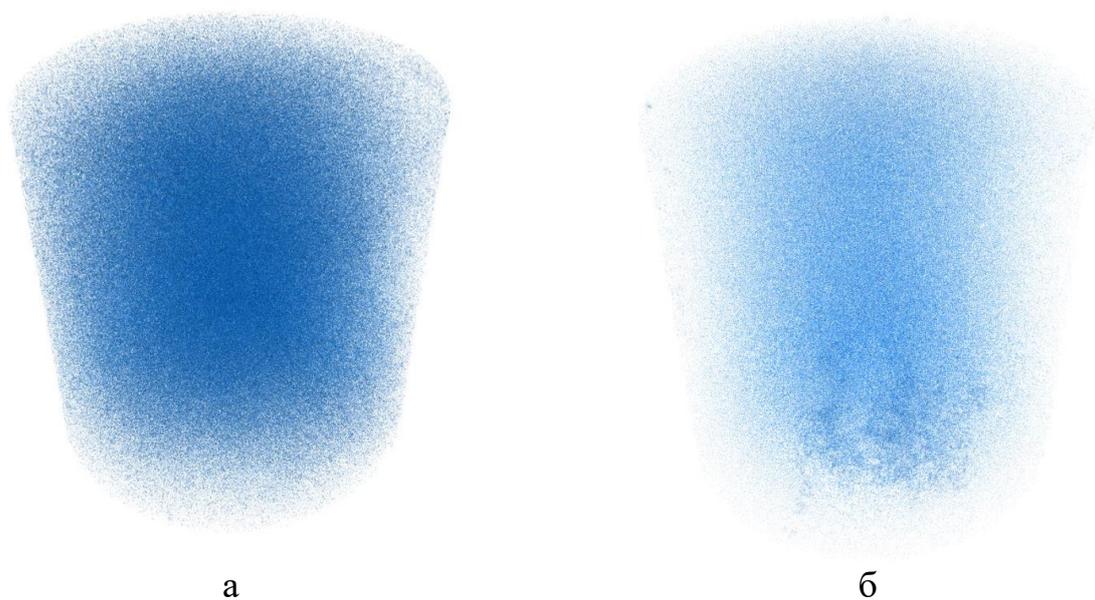


Рисунок 47 - 3D модели кернов до (а) и после (б) обработки раствором ПАА

Результаты томографирования до и после закачки реагентов в образцы кернов представлены в виде 2D срезов на рисунке 48. Поры в сухом состоянии образцов породы заполнены воздухом, ввиду чего визуализируются как наименее плотная среда темным (черным или синим) цветом. Белым цветом визуализируются характеризующиеся наибольшей рентгеновской плотностью включения пирита. Сравнение томограмм керна в сухом состоянии (46а, 47а) показывает, что используемые в экспериментах образцы имеют сходную структуру минерального скелета и емкостного пространства, что подтверждается близкими значениями проницаемости и пористости ($K_{п-газ}$), определенные стандартным газоволюметрическим методом.

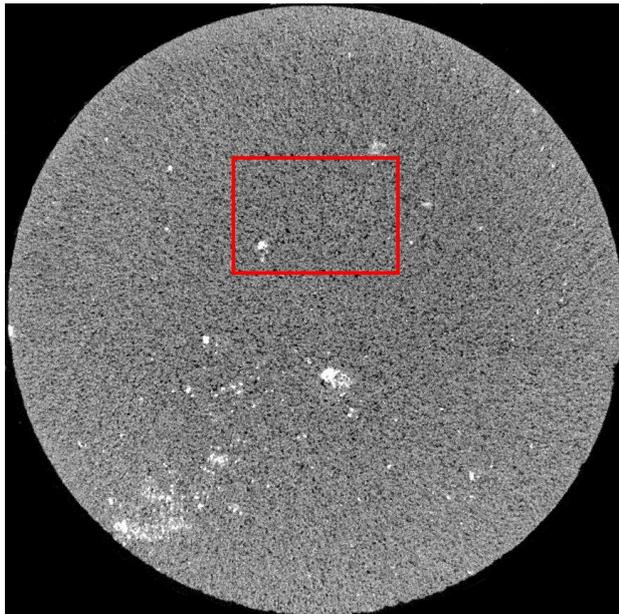
В таблице 19 приведены данные томографических испытаний керна до и после обработки тестируемыми реагентами.

Таблица 19 - Характеристики образцов керна

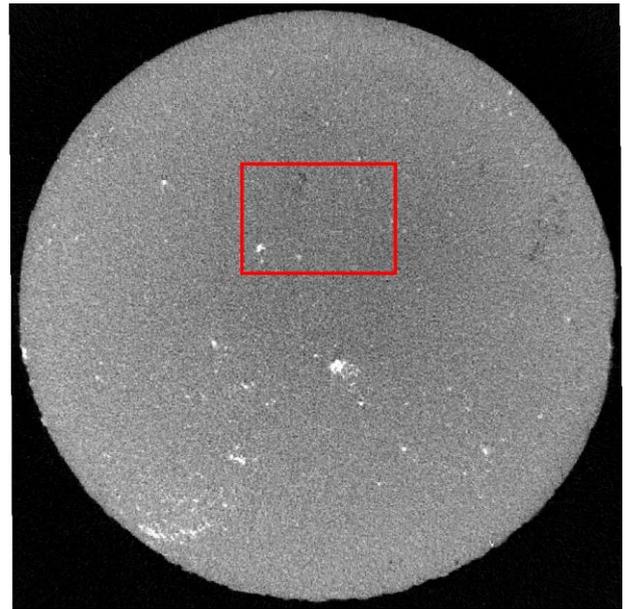
тип реагента	в сухом состоянии			после закачки реагента	
	Коэффициент пористости по газу	Коэффициент проницаемости $k_1, 10^{-3} \text{мкм}^2$	Коэффициент пористости по томографии $K_{п-1\text{том}}, \%$	Коэффициент проницаемости $k_2, 10^{-3} \text{мкм}^2$	Коэффициент пористости по томографии $K_{п-2\text{том}}, \%$
суспензия РРГ	17,6	583	7,60	16	0,64
полимерный раствор	17,6	489	8,02	24	4,26

Зная пористость до ($K_{п-1\text{том}}$) и после ($K_{п-2\text{том}}$) закачки реагента для визуализируемых по томографии размеров пор, можно рассчитать коэффициент заполнения ($K_{охв}$) пор воздействием реагентом по формуле 18:

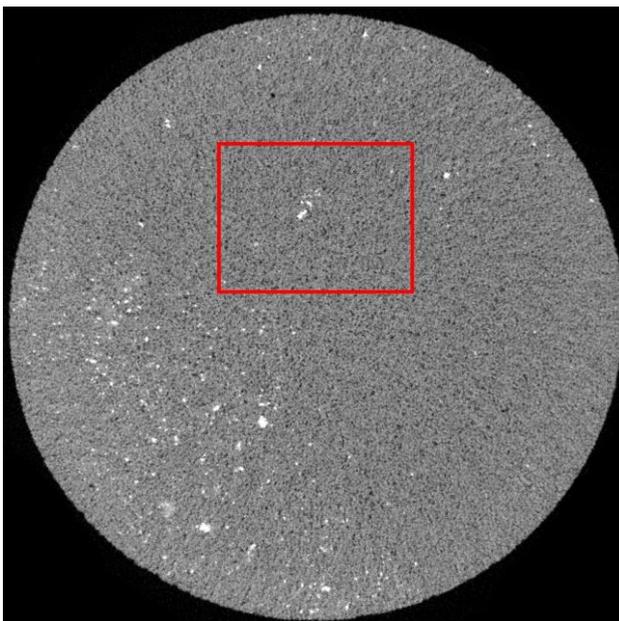
$$K_{охв} = (K_{п-1\text{том}} - K_{п-2\text{том}}) / K_{п-1\text{том}} \quad (18)$$



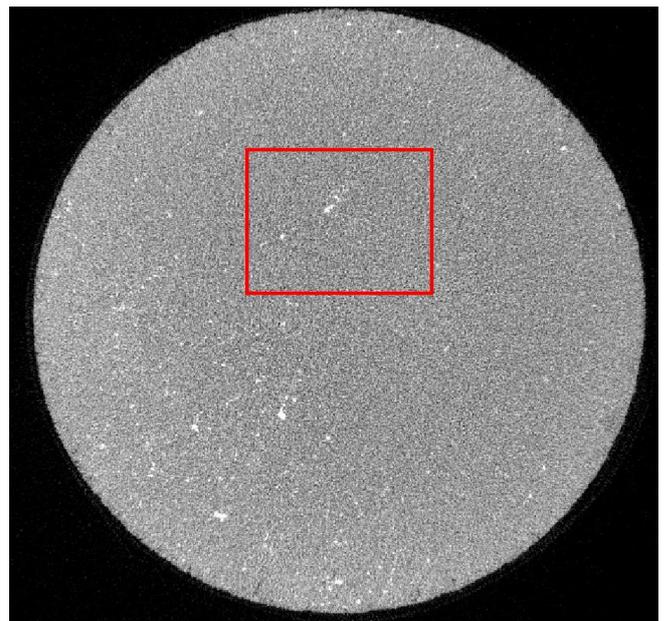
а - керн до обработки PPG



б - керн после обработки PPG



в - керн до закачки раствора ПАА



г - керн после закачки раствора ПАА

Рисунок 48. 2D срезы образцов керна до и после воздействия реагентами

В среднем при тестировании технологии PPG меченой дисперсионной средой оказались не заполненными лишь 0,6% ($K_{п-2том}$) из видимых по томографии 7,6% пор ($K_{п-1том}$), что свидетельствует о том, что 91,6% видимых пор заполнены меченой дисперсионной средой суспензии. Для полимерного

заводнения результаты заполнения порового пространства воздействием заметно ниже: $K_{п-1\text{ТОМ}} = 8,0\%$; $K_{п-2\text{ТОМ}} = 4,3\%$; $K_{охв} = 46,9\%$.

Еще более показательны результаты расчетов заполняемости емкостного пространства для различных диапазонов размеров пор, которые приведены в таблице 20. Для PPG поры с диаметром более 0,08 мм во всех интервалах заполнены дисперсионной средой на 94% и выше. Для пор диаметром от 0,07 до 0,08 мм $K_{охв}$ составил 93,1%; для минимального размера пор (0,06-0,07 мм) $K_{охв}$ чуть ниже - 80,9%. Результаты томографии показывают высокий коэффициент заполнения порового пространства дисперсионной средой при закачке суспензии PPG для всех размеров видимых по томографии пор.

При тестировании полимерного заводнения только самые крупные поры с размером более 0,10 мм установлен, заполнились раствором полиакриламида на 62-73%. Для пор диаметром от 0,09 до 0,10 мм - $K_{охв} = 61,0\%$; от 0,08 до 0,09 мм - $K_{охв} = 52,4\%$. Для пор меньших диаметров $K_{охв}$ начинает резко падать: $K_{охв} = 35,9\%$ в интервале от 0,07 до 0,08 мм; $K_{охв} = 12,2\%$ в интервале от 0,06 до 0,07 мм (таблица 20). Необходимо заметить, что размер более 0,06 мм характеризует достаточно крупные поры, т. е. эксперимент с полимерным заводнением в целом свидетельствует о неудовлетворительном заполнении порового пространства керна.

Полученные данные показывают, что при тестировании технологии PPG эффективность блокировки высокопроницаемых зон керна и заполнение керна дисперсионной средой увеличивается в 2 раза. Таким образом, данный эксперимент подтверждает свойство суспензии на основе полимера PPG воздействовать на высокопроницаемые интервалы и перераспределять потоки в низкопроницаемые менее доступные зоны пласта. Результаты фильтрационных и томографических испытаний синтезированной автором PPG представлены в статьях [7, 27, 72].

Таблица 20 - Распределение коэффициентов пористости по данным томографии до и после закачки реагентов и коэффициента заполнения воздействием дисперсионной средой для различных размеров диаметра пор

Диаметр пор, мм	Технология PPG			Полимерное заводнение		
	К _{п-1том} , %	К _{п-2том} , %	К _{охв} , %	К _{п-1том} , %	К _{п-2том} , %	К _{охв} , %
0,06-0,07	2,6303	0,5024	80,9	1,6396	1,4394	12,2
0,07-0,08	0,7857	0,0545	93,1	1,9783	1,2688	35,9
0,08-0,09	1,2196	0,0453	96,3	0,6713	0,3195	52,4
0,09-0,10	1,0858	0,0176	98,4	1,0702	0,4171	61,0
0,10-0,11	0,6175	0,0059	99,0	0,9734	0,2967	69,5
0,11-0,12	0,3916	0,0032	99,2	0,5404	0,1715	68,3
0,12-0,13	0,3668	0,0029	99,2	0,4120	0,1306	68,3
0,13-0,14	0,1935	0,0016	99,2	0,2267	0,0650	71,3
0,14-0,15	0,1036	0,0012	98,8	0,1600	0,0450	71,9
0,15-0,16	0,0844	0,0011	98,7	0,1163	0,0328	71,8
0,16-0,17	0,0508	0,0005	99,0	0,0628	0,0239	61,9
0,17-0,18	0,0236	0,0005	97,9	0,0531	0,0180	66,1
0,18-0,19	0,0160	0,0002	98,8	0,0325	0,0112	65,5
0,19-0,20	0,0112	0,0006	94,6	0,0231	0,0069	70,1
0,20-0,21	0,0079	0,0002	97,5	0,0172	0,0051	70,3
0,21-0,22	0,0059	0,0004	93,2	0,0143	0,0042	70,6
0,22-0,23	0,0027	0,00015	94,4	0,0094	0,0026	72,3
0,23-0,24	0,0010	0,00005	95,0	0,0089	0,0026	70,8
0,24-0,25	0,0006	0,00000	100,0	0,0076	0,0021	72,4
Итого	7,60	0,64	91,6	8,02	4,26	46,9

Выводы по главе

Результаты испытаний на карбонатном трещиноватом керне показали, что частицы PPG способны проникать и проходить сквозь трещину диаметром в 20 раз меньше собственного. В ходе исследований выявлено, что суспензия PPG не стабильна в стационарном состоянии в течение двух часов, для стабилизации суспензии возможно применение водорастворимого ПАА в качестве несущей фазы способного удерживать частицы полимера в объеме раствора. В промышленных условиях добавка ПАА для увеличения вязкости полимера, может быть эффективно заменена механическим перемешиванием суспензии.

PPG продемонстрировал блокирующие свойства: фактор остаточного сопротивления в трех испытаниях составлял от 0,02 до 0,06.

Испытания на терригенных образцах кернов проведены в параллели с тестированием традиционного полимерного заводнения. Для оценки воздействия суспензии PPG на поровое пространство керна разработана методика оценки коэффициента заполнения порового пространства образца при фильтрационных испытаниях полимерных составов на керне с применением метода рентгеновской томографии.

Результаты применения метода рентгеновской томографии керна показывают, что при введении в раствор водорастворимого полимера частиц PPG эффективность блокировки высокопроницаемых зон керна увеличивается, что ведет к увеличению заполнения порового пространства керна дисперсионной средой суспензии практически в 2 раза. Эксперименты подтверждает свойство суспензии на основе полимерного геля PPG воздействовать на высокопроницаемые интервалы и перераспределять потоки в низкопроницаемые менее доступные зоны пласта.

Заключение

Основные выводы проведенных исследований, представленных в диссертации, сводятся к следующему:

1) Разработан состав сшитого полимерного геля РРГ для закачки в нагнетательные скважины, адаптированный к залежам с низкими температурами и высокой минерализацией пластовой воды. Изучены физико-химические свойства полученных частиц РРГ: равновесная абсорбционная емкость полученного РРГ в соленой воде составляет от 35 до 45 г/г в зависимости от минерализации воды, кинетика набухания составляет варьирует от 1 до 2 часов в зависимости от гранулометрического состава, размеры частиц в набухшем виде в 4-6 раз больше размера частиц в сухом виде. Испытания по определению прочности полимерного геля показали, что частицы способны проникать в трещины и поры с диаметром в 20 раз меньше диаметра частиц в набухшем виде.

2) Проведены фильтрационные и томографические испытания разработанного состава на трещиноватых и пористых кернах для установления эффективности применения реагента. В испытаниях на трещиноватом карбонатном керне показано, что проницаемость керна после обработки гелем РРГ снизилась в 17 раз. Испытания на терригенных кернах проводились при томографическом контроле порового пространства керна. Показано, что суспензия РРГ снизила проницаемость керна в 36 раз, при этом 92% порового пространства керна в ходе испытания было заполнено дисперсионной средой суспензии, что в два раза выше при аналогичном тестировании раствора полиакриламида. Проведенные исследования показали, что суспензия РРГ позволяет снизить проницаемость высокообводненных интервалов и перераспределить фильтрационные потоки в низкопроницаемые зоны, которые содержат остаточную нефть.

3) Сформированы основные рекомендации для проведения обработки нагнетательных скважины с целью выравнивания профиля коллектора. Установлено, что такие факторы как гранулометрический состав, концентрация частиц и скорость закачки являются факторами, позволяющие регулировать давление нагнетания при проведении обработки.

4) Определены условия для использования состава сшитого полимерного геля PPG. Определены скважины-кандидаты для проведения обработки PPG на нефтяных месторождениях Пермского края. Примером трещиноватого эксплуатационного объекта является залежь нефти турнейского яруса Опалихинского месторождения. В качестве примера высокопроницаемого эксплуатационного объекта порового типа рассмотрена визейская залежь нефти (объект Тл-Бб) Шагиртско-Гожанского месторождения.

Список используемой литературы

1. Али Г. Х., Сохошко С. К., Саранча А. В. Исследование влияния различных типов гранулированных гелей PPG на низкопроницаемые породы. // Современные проблемы науки и образования. – 2015. – № 2 (часть 3). – С. 1-6.
2. Баранов В. Л., Демьяносский В. Б., Каушанский Д. А. Изучение реологической неоднородности жидких систем на примере набухших в воде дисперсионных гелей полиакриламида. // Актуальные проблемы нефти и газа. – 2016. – Т. 1, № 13. – DOI: 10.29222/ipng.2078-5712.2016-13.art4.
3. Байбурдов Т. А. Синтез, химические и физико-химические свойства полимеров акриламида: Учебное пособие для бакалавров Института химии СГУ. / Байбурдов Т. А., Шиповская А. Б. / Саратов: Изд-во ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского 2014. – С. 67.
4. Байкова Е. Н., Муслимов Р.Х. Опыт применения технологий ограничения водопритока и ремонтно-изоляционных работ в трещиноватых карбонатных коллекторах // Георесурсы. – 2016. – Т. 18, № 3, ч. 1. – С. 175–188. - DOI: 10.18599/grs.18.3.6.
5. Галкин С. В., Илюшин П. Ю. Прогноз динамики обводненности продукции скважин в различных геолого-технологических условиях разработки нефтяных месторождений. // Нефтяное хозяйство. - М. – 2011. - №10. – С. 22-24.
6. Галкин С. В., Илюшин П. Ю., Щербаков А. А. Прогнозирование обводненности на завершающих стадиях разработки нефтяных месторождений с трудноизвлекаемыми запасами. // Изд-во Перм. нац. исслед. политехн. ун-та. - 2013. – 67 с.
7. Галкин С. В., Кетова Ю. А., Савицкий Я. В., Ванли К., Сарсенбекулы Б. Изучение механизма перераспределения фильтрационных потоков при

закачке синтезированных сшитых гелей методом рентгеновской томографии керна // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2020. Т. 331. - № 11. - С. 127-136.

8. ГОСТ 12536 – 2014. Грунты. Методы лабораторного определения гранулометрического (зернового) и микроагрегатного состава.

9. Демьяновский В. Б., Бохан А. А., Каушанский Д. А. Изучение механических свойств полимерно-гелевых систем «Темпоскрин-плюс» и «Темпоскрин-люкс» методом индентирования. // Актуальные проблемы нефти и газа. – 2018. – Вып. 3, №22.

10. Дятлов В.А. Акриламидобразующие полимеры: синтез, свойства и применение: дис. на соиск. учен. степ. док. хим. наук (02.00.06) / Дятлов Валерий Александрович; РХТУ им. Д.И. Менделеева. – Москва, 2015. – 496 с.

11. Идиятуллин А. Р. «Ритин-10»: новый эффективный реагент для повышения нефтеотдачи пластов. // Нефтяное хозяйство. – 2007. – № 2. – С. 54–58.

12. Ефимов А. А., Савицкий Я. В. Опыт исследования керна карбонатных отложений методом рентгеновской томографии / Ефимов А. А., Савицкий Я. В., Галкин С. В., Шапиро С. А. // Вестник ПНИПУ. Геология. Нефтегазовое и горное дело. - 2016. - Т.15, №18. - С.23-32.

13. Каушанский Д.А. Многофункциональная инновационная технология повышения нефтеотдачи пластов на поздней стадии разработки «Темпоскрин-люкс». // Георесурсы. Геоэнергетика. Геополитика [Электронный ресурс]. – Электрон. журн. - 2014. – Т. 1, № 9. – Режим доступа: http://oilgasjournal.ru/vol_9/kaush-adv.pdf (дата обращения: 12.02.2019).

14. Каушанский Д. А., Батырбаев М. Д. Результаты использования технологии «Темпоскрин» на месторождениях республики Казахстан (на примере ПФ «Эмбаунайгаз»). / Д.А. Каушанский, М.Д. Батырбаев, С.К.

Дузбаев, В.Б. Демьяновский // Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений. – 2006. – № 9. – С. 51–58.

15. Кетова Ю.А. Актуальные направления разработки полимерных составов в условиях эксплуатации объектов Пермского края // Вестник ПНИПУ. Геология Нефтегазовое и горное дело. - 2017. - Т. 16, №4. - С. 342-349. - DOI: 10.15593/2224-9923/2017.4.5.

16. Кетова Ю.А., Галкин С. В. Разработка технологии кислотно-водоизоляционной обработки добывающей скважины на основе неорганических кремниевых полимеров. // Нефтепромысловое дело. – 2018. - № 6. - С. 49-53.

17. Кетова Ю. А., Бай Б. Анализ эффективности применения заводнения нефтеносных пластов на основе водорастворимого полиакриламида и предварительно сшитых полиакриламидных частиц. / Кетова Ю. А., Бай Б., Казанцев А. Л., Галкин С. В. // Вестник ПНИПУ. Геология. Нефтегазовое и горное дело. - 2019. - Т. 19. № 3. - С. 260-270. - DOI: 10.15593/2224-9923/2019.3.5.

18. Кетова Ю. А., Галкин С. В., Седова В. А. Анализ эффективности применения полимерных составов при проведении ремонтно-изоляционных работ на нефтяных скважинах // Нефтепромысловое дело. - 2019. – Т. 12, № 612. - С.71-73.

19. Кетова Ю. А., Бай Б. Тестирование технологии предварительно сшитых частиц полимерного геля для ограничения водопритокков на фильтрационных керновых моделях. / Кетова Ю. А., Бай Б., Хижняк Г. П., Гладких Е. А., Галкин С. В. // Записки горного института. – 2020. – т. 241, №1. – С. 91-96.

20. Кетова Ю. А. Возможности применения технологии PPG для ограничения водопритокков в условиях низкотемпературных нефтяных пластов. // Актуальные проблемы повышения эффективности и безопасности

эксплуатации горношахтного и нефтепромыслового оборудования. – 2019. - Т. 1. – С. 1-5.

21. Кетова Ю.А., Галкин С. В. Анализ мирового опыта применения технологий выравнивания профилей приемистости на основе сшитых полимерных гелей. / Кетова Ю.А., Галкин С. В., Вотинов А. С., Ванли К., Янг Х.// Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Геология. Нефтегазовое и горное дело. - 2020. - Т.20, №2. - С.250–261. – DOI: 10.15593/2224-9923/2020.2.5

22. Кривошеков С. Н., Кочнев А. А. Опыт применения рентгеновской компьютерной томографии для изучения свойств горных пород. // Вестник ПНИПУ. Геология. Нефтегазовое и горное дело. - 2013. - №6. - С. 32-42.

23. Мартюшев Д.А. Исследование влияния трещиноватости на особенности разработки нефтяных залежей в карбонатных коллекторах: дис. на соиск. учен. степ. канд. техн. наук (25.00.12) / Мартюшев Дмитрий Александрович, ПНИПУ. – Пермь, 2018. – 152 с.

24. Мартюшев Д. А., Пономарева И. Н. Исследование особенностей выработки запасов трещинно-поровых коллекторов с использованием данных гидродинамических исследований скважин. // Нефтяное хозяйство. – 2017. - №10. - С.102-104.

25. Патент на изобретение. Способ разработки нефтяного пласта / Сусанов Я. М., Устькачкинцев Е. Н., Рожкова Ю. А. Патентообладатель ООО «НефтеПром Сервис». - № 2 729 652. Дата подачи заявки: 30.12.2019. Опубликовано: 11.08.2020. Бюл. №23.

26. Пономарева И. Н., Мартюшев Д. А. Оценка достоверности определения фильтрационных параметров пласта на основе анализа добычи и кривых стабилизации давления. // Нефтяное хозяйство. – 2019. - №8. - С.111-113.

27. Рожкова Ю. А., Галкин С. В. Испытание технологии PPG для выравнивания профиля приемистости пласта на терригенных кернах. // Материалы XXI Всероссийской научно-технической конференции «Аэрокосмическая техника, высокие технологии и инновации» (г. Пермь, 19–21 ноября 2020 г.). Пермь. – 2020. – Т. 1. – С. 182-188.

28. Нажису, Ерофеев В. И. Исследование и применение технологии полимерного заводнения для повышения нефтеотдачи пластов. // Успехи современного естествознания. – 2018. – № 11 (часть 2) – С. 420-424. – DOI: 10.17513/use.36963.

29. Нажису, Ерофеев В. И. Влияние минерализации пластовых вод на физико-химические и фильтрационные характеристики полимерных растворов и гелей для повышения нефтеотдачи пластов. / Нажису, Ерофеев В.И., Сянго Л., Цзиньлун Л., Сяоянь В., Лидонг Ч. // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. - 2019. - Т. 330. № 3. – С. 136–145. – DOI: 10.18799/24131830/2019/3/173.

30. Нифантьев И. Э., Ивченко П. В. Практический курс спектроскопии ядерного магнитного резонанса. // Методическая разработка. – М: 2006. – С. 200. – Режим доступа: http://eee.gubkin.ru/LECTURES_RF_files/2006_NMR.pdf (дата обращения 10.02.2020 г.).

31. Подземная гидромеханика: учеб. пособие // Пономарева И. Н., Мордвинов В.А. – Пермь: Изд-во Перм. гос. техн. ун-та, 2009. – С. 33.

32. Серенсон У., Кемпбел Т. Препаративные методы химии полимеров. М.: ИЛ, 1963. – С. 399.

33. Сладовская О. Ю., Башкирцева Н. Ю. Применение коллоидных систем для увеличения нефтеотдачи пластов. / Сладовская О. Ю., Башкирцева Н. Ю., Кудряшов Д. А., Лахова А. И., Мингазов Р. Р., Исмагилов И. Ф., Вагапов Б. Р. // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – № 10. – С. 585–591.

34. Тома А., Саюк Б. Полимерное заводнение для увеличения нефтеотдачи на месторождениях легкой и тяжелой нефти. / Тома А., Саюк Б., Абиров Ж., Мазбаев Е. // Территория «НЕФТЕГАЗ». - 2017. - № 7–8. - С. 58–67.

35. Хавкин А. Я. Снижение затрат при нефтедобыче. // Neftegaz.ru [Электронный ресурс]. – Электрон. журн. – 2016. – Режим доступа: <https://neftegaz.ru/science/booty/331578-snizhenie-zatrat-pri-neftedobyche/> (Дата обращения: 18.05.2020).

36. Черепанов С. С. Комплексное изучение трещиноватости карбонатных залежей методом Уоррена-Рута с использованием данных сейсмофациального анализа (на примере турне-фаменской залежи Озерного месторождения). // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Геология. Нефтегазовое и горное дело. - 2015. - № 14. - С. 6-12.

37. Чугунов С. С., Казак А. В., Черемисин А. Н. Комплексование методов рентгеновской микротомографии и трёхмерной электронной микроскопии при исследовании пород баженовской свиты Западной Сибири. // Нефтяное хозяйство. – 2015. - №10. - С. 44-49.

38. Abdilbaki M., Huh Ch. A critical review on use of polymer microgels for conformance control purposes. / Abdilbaki M., Huh Ch., Sepehrnoori K., Delshad M., Varavei A. // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2014. – Is. 122. – P. 741–753. – DOI: 10.1016/j.petrol.2014.06.034.

39. Al-Anazi H. A., Sharma M. M. Use of a pH Sensitive Polymer for Conformance Control. // International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control, 20-21 February, Lafayette, Louisiana. – 2002. – DOI: 10.2118/73782-MS.

40. Albonico P., Burrafato G., Lockart T. P. Polyacrylamide Gels Formed with Cr^{3+} Ion and $\text{Cr}(\text{Acetate})_3$: Thermodynamically and Kinetically Controlled

Crosslinking Reaction. // Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry. – V. 30, №6. – P. 1071-1075. – DOI: 10.1002/pola.1992.080300612.

41. Albonico P., Bartosek M. Studies on Phenol-Formaldehyde Crosslinked Polymer Gels in Bulk and in Porous Media. / Albonico P., Bartosek M., Malandrino A., Bryant S., Lockhart T. P. // SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, 14-17 February, San Antonio, Texas. - 1995. – DOI: 10.2118/28983-MS.

42. Aldhaheri M., Wei M. A Review of Responses of Bulk Gel Treatments in Injection Wells-Part I: Oil Production. / Aldhaheri M., Wei M., Zhang N., Bai B. // SPE Improved Oil Recovery Conference, 14-18 April, Tulsa, Oklahoma, USA. – 2018. – P. 1-36 - DOI: 10.2118/190164-MS.

43. Almohsin A., Aramco S. Experimental Study on the Transport and Improved Oil Recovery Mechanism of Submicron Particle Gel / Almohsin, A., Aramco, S., Ding, H., Bai, B. // SPE [Электронный ресурс]. – 2018. – Режим доступа: <https://doi.org/10.2118/190364-MS>. (Дата обращения 22.03.2019).

44. Al-Muntasheri G. A., Nasr-El-Din H. A., Zitha P. L. J. Gelation Kinetics and Performance Evaluation of an Organically Crosslinked Del at High Temperature and Pressure. // SPE Journal. – 2008. - Vol. 13, Is. 03. – P. 337-345. – DOI: 10.2118/104071-PA.

45. Amir Z., Said I. M., Jan B. M. In situ organically cross-linked polymer gel for high-temperature reservoir conformance control: A review. // Polym. Adv. Technol. – 2019. - №30. – P. 13-39. – DOI: 10.1002/pat.4455.

46. Baldock C., Rintoul L. Fourier transform Raman spectroscopy of polyacrylamide gels (PAGs) for radiation dosimetry. / Baldock C., Rintoul L., Pope J. M., George G.A. // Phys. Med. Biol. – 1998. - Is. 43. – P. 3617–3627. - DOI: 10.1088/0031-9155/43/12/017

47. Bai B., Liu Y., Coste J.-P., Li L. Preformed Particle Gel for Conformance Control: Transport Mechanism Through Porous Media. // SPE Reservoir Evaluation & Engineering. – 2007. – Vol. 10, Is, 02. – P. 1-9. - DOI: 10.2118/89468-PA.

48. Bai B., Li L. Preformed Particle Gel for Conformance Control: Factors Affecting its Properties and Applications. / Bai B., Li L., Liu Y., Wang Zh., Liu H. // SPE/DOE Symposium on Improved Oil Recovery, 17-21 April, Tulsa, Oklahoma. – 2004. - DOI:10.2118/89389-MS.

49. Bai B., Li L. Preformed Particle Gel for Conformance Control: Factors Affecting Its Properties and Application / Bai B., Li L., Liu Y., Liu H., Wang Z., You C. // SPE Reservoir Evaluation & Engineering. – 2007. - V. 10, Is. 04. – P. 1-10. - DOI: 10.2118/89389-PA.

50. Bai B., Wei M., Liu Y. Injecting Large Volumes of Preformed Particle Gel for Water Conformance Control. // Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP Energies nouvelles. - 2012. - Vol. 67, Is. 6. - P. 941-952. - DOI: 10.2516/ogst/2012058.

51. Bai B., Zhou J., Yin M. A comprehensive review of polyacrylamide polymer gels for conformance control Petroleum exploration and development. - 2015. - Vol. 42. - DOI: 4.10.1016/S1876-3804(15)30045-8.

52. Bjorsvik M., Hoiland H., Skauge A. Formation of colloidal dispersion gel from aqueous polyacrylamide solution // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. - 2008. - № 317. – P. 504–511. – DOI: 10.1016/j.colsurfa.2007.11.025.

53. Bryant S. L., Bartosek M., Lockhart T. P. Laboratory evaluation of phenol-formaldehyde polymer gelants for high-temperature application. // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 1997. - № 17. – P. 197-209. – DOI: 10.1016/S0920-4105(96)00079-4.

54. Castro-Garcia R.-H., Maya-Toro G. A, Sandoval-Munoz J. E., Cohen-Paternina L. – M. Colloidal Dispersion Gels (CDG) to Improve Volumetric Sweep

Efficiency in Waterflooding Processes. // Latin American journal of Oil & Gas and Alternative Energies. – Vol. 5, №3. – P. 61-78.

55. Chang H. L., Sui X. Successful Field Pilot of In-Depth Colloidal Dispersion Gel (CDG) Technology in Daqing Oil Field. / Chang H.L., Sui X., Guo Z., Yao Y., Yiao Y., Chen G., Song K., Mack J. C. //SPE Reservoir Evaluation & Engineering. – Vol. 09, № 06. – P. 664-673. - DOI: 10.2118/89460-PA.

56. Diaz D., Saez N. CDG in a Heterogeneous Fluvial Reservoir in Argentina: Pilot and Field Expansion Evaluation. / Diaz D., Saez N., Cabrera M., Manrique E., Romero J., Kazempour M., Aye N. // SPE/EOR Kuala Lumpur, Malaysia, 11-13 August. – 2015. - DOI: 10.2118/174704-MS.

57. Du Y., Guan L. Field Field-Scale Flooding: Lessons Learnt and Experiences Gained During Past 40 Years. // SPE International Petroleum Conference in Mexico, 7-9 November, Puebla Pue., Mexico. – 2004. – P. 1-6. - DOI: 10.2118/91787-MS.

58. Dupuis G., Lesuffleur T. Water Conformance Treatment using SMG Microgels: A Successful Field Case. / Dupuis G., Lesuffleur T., Desbois M., Bouillot J., Zaitoun A. // SPE EOR Conference at Oil and Gas West Asia, 21-23 March, Muscat, Oman. – 2016. - DOI: 10.2118/179765-MS.

59. Duran-Valencia C., Bai B. Development of enhanced nanocomposite preformed particle gels for control of High-temperature and high-salinity oil reservoirs. / Duran-Valencia C., Bai B., Reyes H., Fajardo-Lopez R., Barragan-Aroche F., Lopez-Ramirez S. // Polymer Journal. – 2014. - № 46. – P. 277-284. - DOI: 10.1038/pj.2013.99.

60. Efimov A. A., Galkin S. V. Estimation of heterogeneity of oil & gas field carbonate reservoirs by means of computer simulation of core x-ray tomography data. / Efimov A. A., Galkin S. V., Savitckii Ia. V., Galkin V. I. Estimation // Ecology, Environment and Conservation. - 2015. – Vol. 21. - P.79-85.

61. Elsharafi M. O., Bai B. Effect of Strong Preformed Particle Gel on Unswept Oil Zones/Area during Conformance Control Treatments. // EAGE Annual Conference & Exhibition incorporating SPE Europec, 10-13 June, London, UK. – 2013. - DOI: 10.2118/164879-MS.

62. Elsharafi M., Bai B. Minimizing Formation Damage for Preformed Particle Gels in Mature Reservoirs. // SPE Asia Pacific Enhanced Oil Recovery Conference, 11-13 August, Kuala Lumpur, Malaysia. – 2015. - DOI: 10.2118/174645-MS.

63. El-hoshoudy A.N., Desouky S.E.M. Evaluation of solution and rheological properties for hydrophobically associated polyacrylamide copolymer as a promised enhanced oil recovery candidate. / El-hoshoudy A.N., Desouky S.E.M., Alsabagh A.M., Betiha M.A., El-kady M.Y., Mahmoud S. // Egyptian Journal of Petroleum. – 2016. - DOI: 10.1016/j.ejpe.2016.10.012.

64. Firozjahi A.M., Saghaifi H.R. Review on chemical enhanced oil recovery using polymer flooding: Fundamentals, experimental and numerical simulation, Petroleum. - 2019. - DOI:10.1016/j.petlm.2019.09.003.

65. Galkin S. V., Efimov A. A. X-ray tomography in petrophysical studies of core samples from oil and gas fields. / Galkin S. V., Efimov A. A., Krivoshechekov S. N., Savitskiy Ya. V., Cherepanov S. S. // Russian Geology and Geophysics. - 2015. - №5. - P.782-792.

66. Gussenov I., Nuraje N., Kudaibergenov S. Bulk gels for permeability reduction in fractured and matrix reservoirs. // Energy Reports. – 2019. - № 5. – P. 733–746. - DOI: 10.1016/j.egyr.2019.06.012.

67. Goudarzi A., Zhang H. Water Management in Mature Oil Fields using Preformed Particle Gels. / Goudarzi A., Zhang H., Varavei A., Hu Y., Delshad M., Bai B., Seperhroori K. // SPE Western Regional & AAPG Pacific Section Meeting 2013 Joint Technical Conference, 19-25 April, Monterey, California, USA. – 2013. - DOI: 10.2118/165356-MS.

68. Hashmet M. R., Onur M., Tan I. M. Empirical Correlations for Viscosity of Polyacrylamide Solution with the Effects of Salinity and Hardness // Journal of Dispersion Science and Technology. – 2014. – V. 35. – P. 510-517. – DOI: 10.1080/01932691.2013.797908.

69. Hasmet M. R., Onur M., Tan, I. M. Empirical Correlation for Viscosity of Polyacrylamide Solution with the Effects of Concentration, Molecular Weight and Degree of Hydrolysis of Polymer // Journal of Applied Science. – 2014. – V. 14, №10. – P. 1000-1007. – DOI: 10.3923/jas.2014.1000.1007.

70. Imqam A., Bai B. Optimizing the strength and size of preformed particle gels for better conformance control treatment. // Feul. – 2015. – №148. – P. 178-185.

71. Imqam A., Bai B., Delshad M. Preformed Particle Gel Propagation Through Super-K Permeability Sand and Its Resistance to Water Flow During Conformance Control. // SPE/IATMI Asia Pacific Oil & Gas Conference and Exhibition, 20-22 October, Nusa Dua, Bali, Indonesia. – 2015. - DOI: 10.2118/176429-MS.

72. Imqam A., Bai B. Use of Hydrochloric Acid To Remove Filter-Cake Damage From Preformed Particle Gel During Conformance-Control Treatments. / Imqam A., Bai B., Wei M., Elue H., Muhammed F.A. // – 2016. – Vol. 31, Is. 03. – P. 1-11. - DOI: 10.2118/172352-PA

73. Po R. Water-Absorbent Polymers: A Patent Survey. // Journal of Macromolecular Science, Part C. – 1995. – Vol. 34, Is. 4. – P. 607-662. - DOI: 10.1080/15321799408014168.

74. Ketova Yu., Galkin S., Kolychev I. Evaluation and X-Ray tomography analysis of super-absorbent polymer for water management in high salinity mature reservoirs. // Journal of Petroleum Science and Engineering. - 2021. - №196, article №107998. - DOI: 10.1016/j.petrol.2020.107998.

75. Ketova Yu., Pankov A., Galkin S. Mechanical properties determination of preformed particle gels. // AIP Conference Proceedings. – 2020. - V. 2216, Is. 1. - article №040009. - DOI: 10.1063/5.0003669.

76. Kamal M. S., Sultan A. S. Review on Polymer Flooding: Rheology, Adsorption, Stability, and Field Applications of Various Polymer Systems. / Kamal M. S., Sultan A. S., Al-Mudaiyedh U. A., Hussein I. A // Polymer Reviews. – 2015. - P. 1–40. - DOI: 10.1080/15583724.2014.982821.

77. Khamees T., Flori R. Investigating the Propagation of the Colloidal Dispersion Gel (CDG) in Thick Heterogeneous Reservoirs Using Numerical Simulation. // American Journal of Science, Engineering and Technology. – 2019. – Vol. 4, №1. – P. 1-17. - DOI: 10.11648/j.ajset.20190401.11.

78. Lei G., Li L., Nasr-El-Din H. New Gel Aggregates to Improve Sweep Efficiency During Waterflooding. // SPE Reservoir Evaluation & Engineering. – 2011. – V. 14, № 01. – P.120-128. - DOI: 10.2118/129960-PA.

79. Lin M., Zhang G. Conformation and plugging properties of crosslinked polymer microspheres for profile control. / Lin M., Zhang G., Hua Z., Zhao Q., Sun F. // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. – 2015. - №477. – P. 49–54. - DOI: 10.1016/j.colsurfa.2015.03.042.

80. Liu P. Experimental Study of Rheological Properties and Oil Displacement Efficiency in Oilfields for a Synthetic Hydrophobically Modified Polymer / Liu P., Mu Zh., Wang Ch., Wang Y. // Scientific Reports. – V. 7, №8791. – DOI: 10.1038/s41598-017-09057-9.

81. Liu Y. Z., Bai B. Optimization Design for Conformance Control Based on Profile Modification Treatments of Multiple Injectors in Reservoir. / Liu Y.Z., Bai B., Li Y.X., Coste J-P. // International Oil and Gas Conference and Exhibition in China, 7-10 November, Beijing, China. – 2000. – P. 1-10. - DOI: 10.2118/64731-MS.

82. Liu Y., Bai B., Wang Y., Applied Technologies and Prospects of Conformance Control Treatment in China. // Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP Energies nouvelles. – 2010. – Vol. 65, Is. 6. – P. 859-878. - DOI: 10.2516/ogst/2009057.

83. Manrique E., Ahmadi M., Samani S. Historical And Recent Observations In Polymer Floods: An Update Review. // Journal of oil, gas and alternative energy sources. – Vol. 6, №5. – P. 17-48. - DOI: 10.29047/01225383.72.

84. Manrique E., Reyes S. Colloidal Dispersion Gels (CDG): Field Projects Review. / Manrique E., Reyes S., Romero J., Aye N., Kiani M., North W., Tomas C., Kazempour M., Izadi M., Roostapour A., Munix G., Cabrera F., Lantz M., Norman C. // SPE EOR Conference at Oil and Gas West Asia, 31 March-2 April, Muscat, Oman. – 2014. – DOI: 10.2118/169705-MS.

85. Moradi-Araghi A., Bjornson G., Doe P. H. Thermally Stable Gels for Near-Wellbore Permeability Contrast Corrections. // SPE Advanced Technology Series. – V. 1, №1. - DOI: 10.2118/18500-PA.

86. Muhammed F. A., Bai B., Brahim A. A. A Simple Technique to Determine the Strength of Millimeter-Sized Particle Gel // SPE 169106, SPE Improved Oil Recovery Symposium, 12-16 April, Tulsa, Oklahoma, USA, 2014. DOI: 10.2118/169106-MS.

87. Muruaga E., Flores M. Combining Bulk Gels and Colloidal Dispersion Gels for Improved Volumetric Sweep Efficiency in a Mature Waterflood. / Muruaga E., Flores M., Norman C., Romero J. // SPE Symposium on Improved Oil Recovery, 20-23 April, Tulsa, Oklahoma, USA. – 2008. – P. 1-12. - DOI: 10.2118/113334-MS.

88. Ohms D., McLeod J. Incremental-Oil Success From Waterflood Sweep Improvement in Alaska. / Ohms D., McLeod J., Graff C. J., Frampton H., Morgan J. C., Cheung S., Chang K. I. // SPE Production & Operations. – 2010. - Vol. 25, Is. 03. – DOI: 10.2118/121761-PA.

89. Ricks G. V., Portwood J. T. Injection-side Application of MARCIT Polymer Improves Waterflood Sweep Efficiency, Decreases Water-Oil Ratio, and Enhances Oil Recovery in the McElroy Field, Upton Country, Texas. // SPE Permian Basin Oil and Gas Recovery Conference, 21-23 March, Midland, Texas. – 2000. - DOI: 10.2118/59528-MS.

90. Sandengen K., Melhuus K., Kristoffersen A. Polymer “viscoelastic effect”; Does it reduce residual oil saturation? // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2017. – V. 153. – P. 355-363. - DOI: 10.1016/j.petrol.2017.03.029.

91. Sang Q., Li Y. Enhanced oil recovery by branched-prefirmed particle gel injection in parallel-sandpack models. / Sang Q., Li Y., Yu L., Li Z., Dong M. // Fuel. – 2014. - № 135. – P. 295-306. - DOI: 10.1016/j.fuel.2014.07.065.

92. Seright R.S., Campbell A. R. Stability of Partially Hydrolyzed Polyacrylamides at Elevated Temperatures in the Absence of Divalent Cations. / Seright R.S., Campbell A. R., Mozley P. S., Han P. // SPE Journal. – Vol. 15, Is. 02. – P. 341-348. - DOI: 10.2118/121460-PA.

93. Shabaka I. M., Abdel Wahab M. On Rheological Behavior Of Aqueous Polyacrylamide Solution. I-Empirical Relation Of The Viscosity As a Function Of Concentration And Shear Rate. / Shabaka I. M., Abdel Wahab M., Hamza S. E. E., El-Bakry M. Y., Hasem S. // Int J of Advanced Research. – 2016. – Vol. 4., Is. 7. – P. 1499-1507. - DOI: 10.21474/IJAR01/104.

94. Sheng J. J., Leonhardt B., Azri N. Status of Polymer-Flooding Technology // Journal of Canadian Petroleum Technology. – 2015. – V. 54, Is. 02. – P. 116-126. - DOI: 10.2118/174541-PA.

95. Silva P. G., Aguiar A. A. A polymer flooding mechanism for mature oil fields: laboratory measurements and field results interpretation. / Silva P. G., Aguiar A. A., Rezende V. P., Monsorens A. L. M., Lucas E. F. // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2018. - V. 161. – P. 468-475. - DOI: 10.1016/j.petrol.2017.12.008.

96. Smith J. E., Liu H., Guo Z. D. Laboratory Studies of In-Depth Colloidal Dispersion Gel Technology for Daqing Oil Field. // SPE/AAPG Western Regional Meeting, Long Beach, California, USA, 19-22 June. - 2000. - DOI: 10.2118/62610-MS.

97. Stimulation PermSeal Service. Versatile, Cost-Effective Sealants for Conformance Applications [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://www.halliburton.com/content/dam/ps/public/pe/contents/Data_Sheets/web/H/H02857.pdf (Дата обращения 15.04.2020).

98. Sun Y., Fang Y. Gelation Behavior Study of a Resorcinol-Hexamethylenetetramine Crosslinked Polymer Gel for Water Shut-Off Treatment in Low Temperature and High Salinity Reservoirs. / Sun Y., Fang Y., Chen A., You Q., Dai C., Cheng R., Liu Y. // Energies. – 2017. – Vol. 10, № 913. - DOI:10.3390/en10070913.

99. Sydansk R.D. A Newly Developed Chromium (III) Gel Technology. // SPE Reservoir Engineering. – 1990. – V. 5, Is. 03. – P. 1-7. - DOI: 10.2118/19308-PA.

100. Takeda H. Taniguchi Y., Process for Preparing Dry Solid Water Absorbing Polyacrylate Resin // US Patent 4 618 631. - American Colloid Co - 1987.

101. Takeda H. Taniguchi Y., Production Process for Highly water Absorbable Polymer // US Patent 4 618 361. - American Colloid Co – 1986.

102. Thomas A. Chemical Enhanced Oil Recovery (сEOR) – a Practical Overview: Chapter 2. Polymer Flooding. - Электронные текстовые данные. – IntechOpen, 2016. – P. 54-99. - ISBN 978-953-51-2701-7. – Режим доступа: <https://www.intechopen.com/books/chemical-enhanced-oil-recovery-ceor-a-practical-overview/polymer-flooding> – Заглавие с экрана. – 21.05.2020.

103. Thomas A., Gaillard N., Favero C. Some Key Features to Consider When Studying Acrylamide-Based Polymers for Chemical Enhanced // Oil Recovery Oil

& Gas Science and Technology – Rev. IFP Energies nouvelle. – 2012.- Vol. 67, № 6. - P. 887-902. - DOI: 10.2516/ogst2012065.

104. Vargas-Vasquez S. M., Romero-Zeron L. B. A Review of the Partly Hydrolized Polyacrylamide Cr (III) Acetate Polymer Gels // Petroleum Science and Technology. – 2008. - № 26. – P. 481–498. - DOI: 10.1080/10916460701204594.

105. Wang B., Lin M. Plugging properties and profile control effects of crosslinked polyacrylamide microspheres. / Wang B., Lin M., Guo J., Wang D., Xu F., Li M. // Journal of Applied Polymer Science. 2016. – P. 1-7. - DOI: 10.1002/APP.43666.

106. Wang Z., Bai B. Experimental Evaluation of Oxidation Breakers for a Polyacrylamide-Based Re-Crosslinkable Performed Particle Gel. / Wang Z., Bai B., Zhou E., Pu J., Schuman T. // Energy&Fuels. – 2019. – Vol. 33, № 6. – P. 5001-5010. - DOI: 10.1021/acs.energyfuels.9b00709.

107. Wang Z., Gao S. Synthesis and application of water-soluble phenol-formaldehyde resin crosslinking agent. / Wang Z., Gao S., You J., Yu J., Jiang T., He D., Gong H., Zhang T., Wei J., Guo S. // IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science. – 2017. - №61. – DOI: 10.1088/1755-1315/61/1/012150.

108. Wanli K., Xin K. Study on the design and synthesis of amphiphilic polymers and their synergistic systems (VI) / Wanli K., Xin K., Haizhuang J., Lan M., Honbin Y., Ketova Yu. A., Galkin S. V. // Emulsification with amphiphilic polymers. China Surfactant Detergent and Cosmetics. – 2020. – Vol. 50, №6. – P. 366-372.

109. Ward J. A., Goshen N.Y. Polyelectrolyte Hydrogels and Methods of Their Preparation // US Patent 4 192 727. – Union Carbide Corporation, New York, N.Y. – 1980.

110. Wei B., Romeo-Zeron L., Rodrigue D. Oil Displacement Mechanism of Viscoelastic Polymers on Enhanced Oil Recovery (EOR): a review. // Journal of

Petroleum Exploration and Production Technology. – 2013. – DOI: 10.1007/s13202-013-0087-5.

111. Wever, D. A. Z., Picchinoni, F., Broekhuis, A. A. Polymers for enhanced oil recovery: A paradigm for structure-property relationship in aqueous solution // Progress in polymer science. – 2011. - №36. – P. 1558-1628. – DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2011.05.006.

112. Xiong B., Loss R. D. Polyacrylamide degradation and its implications in environmental systems. / Xiong B., Loss R. D., Shelds D., Pawlik T., Hochreiter R., Zydney A. L., Kumar M. // Clean Water. – 2018. – Vol. 1, №1. - DOI: 10.1038/s41545-018-0016-8.

113. Yang, H., Kang, W., Liu, S., Bai, B., Zhao, J., Zhang, B., 2015. Mechanism and Influencing Factors on the Intitial Particle Size and Swelling Capability of Viscoelastic Microspheres. // J. of Dispersion Sci. and Technology. – Vol. 36, Is.11. - 1673-1684. - DOI: 10.1080/01932691.2014.1000463.

114. Yang H., Zhang H. Effect of hydrophobic group content on the properties of betaine-type binary amphiphilic polymer. / Yang H., Zhang H., Zheng W., Zhao B., Zhao H., Li X., Zhang L., Zhu Zh., Kang W, Ketova Yu. A, Galkin S. V. // Journal of Molecular Liquids. – 2020. - № 311, № статьи 113358. - DOI: 10.1016/j.molliq.2020.113358.

115. Yang H., Zhou B. Conformance control mechanism of low elastic polymer microspheres in porous medium / Yang H., Zhou B., Zhu T., Wang P., Zhang X., Wang T., Wu F., Zhang L., Kang W., Ketova Y.A., Galkine S.V. // Journal of Petroleum Science and Engineering. - 2021. - Vol.196, N. 107708. - DOI: 10.1016/j.petrol.2020.107708

116. Yang S.-Q., Yang Z. Fracture evolution mechanism of hollow sandstone under conventional triaxial compression by X-ray micro-CT observations and three-dimensional numerical simulations. / Yang S.-Q., Yang Z., Jing H.-W., Xu T. //

International Journal of Solids and Structures. – 2020. - № 190. - P. 156-180. - DOI: 10.1016/j.ijsolstr.2019.11.011.

117. Yao C., Lei G. Controllable Preparation, Rheology, and Plugging Property of Micron-Grade Polyacrylamide Microspheres as a Novel Profile Control and Flooding Agent. / Yao C., Lei G., Gao X., Li L. // J of Applied Polymer Science. – 2013. – P.1124-30. - DOI: 10.1002/app.39283.

118. Yao C., Lei G. Selectivity of Pore-Scale Elastic Microspheres as a Novel Profile Control and Oil Displacement Agent. / Yao C., Lei G., Li L., Gao X. // Energy Fuels. – 2012. - № 26. – P. 5092–5101. - DOI: 10.1021/ef300689c.

119. Yu L., Sang Q., Dong M. Enhanced oil recovery ability of branched preformed particle gel in heterogeneous reservoirs. // Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP Energies nouvelles. – 2018. – Vol. 73., Is. 65. – P. 1-14. - DOI: 10.2516/ogst/2018062.

120. Yung Q., Chu B. Overlap Concentration of Macromolecules in Solution. // Macromolecules. – 1987. - №20. – P. 362-366. - DOI: 10.1021/ma00168a023.

121. Zhang H., Bai B. Preformed-Particle-Gel Transport Through Open Fractures and Its Effect on Water Flow. // SPE J. – 2011. - V. 16, Is. 02. - DOI: 10.2118/129908-PA.

122. Zhang L., Khan N., Pu C. Influence of salinity on the properties of the different HPAM/ Al³⁺ systems. // Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP Energies nouvelles. – 2019. – V. 74, № 37. – P. 1-12. - DOI: 10.2516/ogst/2019011.

123. Zhong H. Microflow Mechanism of Oil Displacement by Viscoelastic Hydrophobically Associating Water-Soluble Polymers in Enhanced Oil Recovery // Zhong H., Li Y., Zhang W., Yin H., Lu J., Guo D. // Polymers. – 2018. – V. 10, № 628. – DOI: 10.3390/polym10060628.

124. Zhu D., Bai B., Hou J. Polymer Gel Systems for Water Management in High-Temperature Petroleum Reservoirs: A Chemical Review. // Energy Fuels. – 2017. - №31. – P. 13063-13087. – DOI: 10.1021/acs.energyfuels.7b02897.

125. Zohuriaan-Mehr M. J., Kabiri K. Superabsorbent Polymer Materials: A Review. // Iranian Polymer Journal. – 2008. – Vol. 17, №6. – P. 451-477.

126. Zhu D., Hou J. Effect of Different Phenolic Compounds on Performance of Organically Cross-Linked Terpolymer Gel Systems at Extremely High Temperatures. / Zhu D., Hou J., Meng X., Zhend Z., Wei Q., Chen Y., Bai B. // Energy Fuels. – 2017. – P. 1-39. - DOI: 10.1021/acs.energyfuels.7b01386.

Патент на изобретение «Способ разработки нефтяного пласта»

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



(19) **RU** (11) **2 729 652**⁽¹³⁾ **C1**

(51) МПК
E21B 43/22 (2006.01)
E21B 43/16 (2006.01)
C09K 8/58 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(52) СПК
E21B 43/16 (2020.02); *C09K 8/58* (2020.02); *C09K 8/588* (2020.02)

(21)(22) Заявка: 2019145017, 30.12.2019
 (24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 30.12.2019
 Дата регистрации:
 11.08.2020
 Приоритет(ы):
 (22) Дата подачи заявки: 30.12.2019
 (45) Опубликовано: 11.08.2020 Бюл. № 23
 Адрес для переписки:
 614064, г.Пермь, ул.Чкалова, 22, а/я 3, ООО
 "Пермский патент", Бутолина Алла
 Валентиновна

(72) Автор(ы):
 Сусанов Яков Михайлович (RU),
 Устькачкинцев Егор Николаевич (RU),
 Рожкова Юлия Анатольевна (RU)
 (73) Патентообладатель(и):
 Общество с ограниченной ответственностью
 "НефтеПром Сервис" (RU)
 (56) Список документов, цитированных в отчете
 о поиске: RU 2639341 C1, 21.12.2017. RU
 2193045 C2, 20.11.2002. RU 2272899 C1,
 27.03.2006. RU 25533 U1, 10.10.2002. RU 2418156
 C1, 10.05.2011. US 4297226 A, 27.10.1981.
 ТОЛСТЫХ Л.И., ГОЛУБЕВА И.А.,
 Химические реагенты для интенсификации
 добычи нефти, Полимеры для повышения
 нефтеотдачи, Ч.1, М., 1993, с.19-45.
 ГУМЕРОВА Г.Р. и др., Технология
 применения (см. прод.)

RU 2 729 652 C 1

RU 2 729 652 C 1

(54) Способ разработки нефтяного пласта

(57) Формула изобретения

Способ разработки нефтяного пласта, включающий геофизические исследования нагнетательной скважины, определение профиля приемистости пласта, приготовление суспензии с частицами предварительно сшитого полимера, закачку суспензии в пласт, регулирование концентрации суспензии, отличающийся тем, что в качестве предварительно сшитого полимера используют полимер на основе полиакриламида, для приготовления суспензии используют пластовую жидкость, подаваемую в нагнетательную скважину, введением регуляторов абсорбционной емкости и/или степенью помола полимера обеспечивают абсорбционную емкость 35–42 г воды на 1 г полимера для данной пластовой жидкости, для приготовления суспензии используют установку закачки полимера, у которой входной и выходной патрубки соединены с трубопроводом, подающим пластовую жидкость в нагнетательную скважину, для регулирования концентрации суспензии измеряют расход жидкости, поступающей в нагнетательную скважину, и расход жидкости, проходящей через установку закачки полимера, передают значения расхода на управляющее устройство, автоматически поддерживают уровень жидкости в емкости установки закачки полимера, автоматически регулируют частоту вращения шнекового дозатора, подающего сухой полимер в

емкость, автоматически регулируют частоту вращения валов электродвигателей насосов, подающих суспензию из емкости в трубопровод нагнетательной скважины, в качестве насосов в установке закачки полимера используют насосы объемного вытеснения.

(56) (продолжение):

сшитых полимерных систем, УГНТУ, Нефтегазовое дело, Электронный научный журнал, N2, 2017, с.63-79, Найдено в Интернет: <<http://ogbus.ru>>.

R U 2 7 2 9 6 5 2 C 1

R U 2 7 2 9 6 5 2 C 1

Акт о внедрении

Общество с ограниченной
ответственностью
«НефтеПром Сервис»



614022, г. Пермь, ул. Лизы Чайкиной,
д- 25.
Тел/факс: 8 (342) 2505-585
ОГРН 1095944000316
ИНН/КПП 5944206233/590501001

АКТ О ВНЕДРЕНИИ

Технологии выравнивания профиля приемистости пласта методом закачки суспензии на основе ограниченно-набухающих полимерных гелей РРГ.

Настоящий акт подтверждает, что Рожкова Юлия Анатольевна входила в состав исследовательской группы компании ООО «НефтеПром Сервис», выполнившей научную разработку реагента на основе ограниченно-набухающих полимерных гелей РРГ, позволяющего снижать обводненность продукции скважин за счет кольматации промытых обводненных интервалов.

Разработанный реагент является частью технологии «Сезам» (зарегистрированный товарный знак), исключительные права принадлежат ООО «НефтеПром Сервис», получен патент на изобретение (Патент на изобретение № 2729652 Способ разработки нефтяного пласта, дата государственной регистрации 11.08.2020 года).

Рожковой Ю.А. внесен вклад в разработку метода синтеза и подбора рецептуры полимерного геля «Сезам».

Применение ограниченно-набухающих полимерных гелей РРГ может позволить поддерживать уровень добычи нефти в регионе в качестве новой эффективной и экономичной технологии направленного воздействия на профиль пласта, способствующего перераспределению фильтрационных потоков нагнетаемой воды с целью выработки остаточных запасов нефти в незатронутых целиках коллектора. Зарубежный опыт внедрения технологии РРГ показывает, что технология позволяет снизить обводненность продукции скважины и увеличить конечный КИН высокообводненных эксплуатационных объектов.

Состав адаптирован к условиям низкотемпературных пластов с высокой минерализации пластовых вод месторождений Пермского края. Рожковой Ю.А. на трещиноватых карбонатных и пористых терригенных кернах месторождений Пермского края проведены тестовые фильтрационные испытания технологии, в том числе, впервые в мировой практике с применением технологии рентгеновской томографии. Результаты показывают высокую эффективность кольматирования разработанным составом порового пространства горных пород.

Генеральный директор ООО «НефтеПром Сервис»



/С.Н. Шилов/