

УДК 622.276

ВЛИЯНИЕ МИНЕРАЛИЗАЦИИ ПЛАСТОВЫХ ВОД НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЛЬТРАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИМЕРНЫХ РАСТВОРОВ И ГЕЛЕЙ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ НЕФТЕОТДАЧИ ПЛАСТОВ

Нажису¹,
Narisu33@126.com

Ерофеев Владимир Иванович¹,
erofeevvi@mail.ru

Лу Сянго²,
luxiangg2003@aliyun.com

Лу Цзиньлун²,
1461284070@qq.com

Ван Сяоянь³,
wurihan3668@163.com

Чжан Лидонг³,
1052287742@qq.com

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

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

³ Научно-исследовательский инженерно-технологический институт нефтяного месторождения Туха,
Китай, 838202, г. Шаньшань, ул. Освобождения, 67.

Актуальность. В последние годы технологии полимерного заводнения широко применяются при эксплуатации нефтяных и газовых месторождений, особенно на поздних стадиях разработки месторождений. Однако при эксплуатации коллекторов с повышенной температурой более 70–80 °С и высокой степенью минерализации пластовых вод многие полимерные нефтевытесняющие агенты подвергаются быстрой деструкции, что приводит к снижению уровня добычи углеводородного сырья. В связи с этим одной из важных проблем является создание и разработка термо- и солеустойчивых полимерных материалов и композиций на их основе для повышения добычи углеводородного сырья на нефтяных и газовых месторождениях.

Цель: исследование влияния минерализации пластовых вод на физико-химические и фильтрационные характеристики полимерных растворов и гелей для повышения нефтеотдачи пластов.

Методы. Определение вязкости растворов полимера и полимерного геля проводили на вискозиметре Брукфилда DV-II, форму и размеры частиц полимеров и полимерного геля изучали на сканирующем электронном микроскопе марки Hitachi S-400N, измерение размеров полимерного молекулярного клубка D_h определяли на установке Brookhaven BI-200SM, широкоугольная динамическая/статическая система рассеяния света (Brookhaven Instruments Corp., США), физическое моделирование процесса фильтрации жидкости при пластовых условиях проводили на фильтрационной установке, определение вязкоэластичности и реологических свойств полимерных растворов и гелей изучали с помощью реометра Harkn 10.

Результаты. Степень минерализации пластовой воды оказывает значительное влияние на вязкость растворов полимеров. В связи с тем, что в частично деминерализованной воде предварительно были удалены ионы кальция и магния, полимеры обладают хорошей растворимостью и способностью увеличения вязкости растворов. С увеличением концентрации вытесняющего агента вязкость растворов возрастает. Деструктивное воздействие солей пластовых вод на полимеры вызывает значительное снижение вязкости растворов вытесняющих агентов. Из-за высокой степени минерализации частично деминерализованной воды большое количество ионов хлористого натрия окружают молекулярный скелет полимера вытесняющего агента. Макромолекулы полимера П-1 имеют преимущественно двухмерную сетевую структуру. Макромолекулы полимеров П-2 и П-3 имеют преимущественно пространственную трехмерную сетевую структуру, в которой некоторые полимерные молекулярные цепи разорваны и сетевая структура полимеров является дефектной. По сравнению с полимером П-3, трехмерная сетевая структура полимерного молекулярного агрегата П-4 имеет более четкое пространственное строение. Из сравнения физико-химических свойств полимеров П-1, П-2 и П-3 следует, что коэффициент сопротивления и коэффициент остаточного сопротивления для полимера П-1 больше, чем для полимеров П-2 и П-3. Это связано с тем, что молекулы солеустойчивого полимера П-1 образуют агрегаты сетевой структуры вследствие межмолекулярной ассоциации, которая приводит к плохой совместимости с порами ядра, а коэффициент сопротивления и коэффициент остаточного сопротивления для полимера П-4 наибольшие за счет того, что в реакционной полимерной смеси прошли реакции внутримолекулярного сшивания молекул полимера и катионов Cr^{3+} , которые привели к значительному увеличению удерживания раствора полимера, фильтрационного сопротивления, давления нагнетания и к повышению нефтеотдачи пластов.

Ключевые слова:

Раствор полимера, полимерный гель, реологические свойства, вязкоэластичность, размер молекулярного клубка, фильтрационное сопротивление.

Введение

В последние годы технологии полимерного заводнения широко применяются в мире на большинстве нефтяных месторождениях, т. к. они не требуют больших капиталовложений в оборудование, технологии процессов являются наиболее эффективными для повышения нефтеотдачи пластов и стабильной добычи нефти на многих месторождениях [1–4]. Также и применение технологии использования полимерного геля дает высокие результаты в ряде эксплуатационных испытаний для повышения интенсификации добычи нефти на месторождениях [4–7]. Однако для коллекторов с повышенной температурой и высокой степенью минерализации пластовой воды в ходе применения простых систем полимерного заводнения возникают проблемы в процессе эксплуатации нефтяных месторождений – невысокая термо- и солеустойчивость применяемых полимерных систем, что приводит к значительной деградации вытесняющего агента, снижению влияния технологии водонагнетания и уровня добычи нефти [8–18]. Так, например, Вэньминский блок нефтяного месторождения Туха в Китае в настоящее время вступил в позднюю стадию разработки с высокой степенью обводненности, степень минерализации пластовой воды достигает 35,45 г/л, пластовая температура составляет 76 °С, что значительно затрудняет процесс добычи нефти. Поэтому, чтобы применять какие-то новые технологии для увеличения нефтеотдачи пластов на данном месторождении, необходимо исследовать и разработать наиболее эффективные полимерные системы для заводнения на конкретном нефтяном месторождении. В связи с этим для нефтяного месторождения Туха, блок Вэньми, с высокой минерализацией пластовой воды в качестве солеустойчивых вытесняющих агентов для повышения нефтеотдачи пластов были выбраны и исследованы: низкомолекулярный солеустойчивый полимер (Daqing Hualongxiang Chemical Co., Ltd.), солеустойчивый полимер 7760 (Shandong Norr Biotechnology Co., Ltd.), высокомолекулярный полимер (Нефтеперерабатывающая компания PetroChina Daqing) и сшитый полимерный гель, полученный путем компаундирования высокомолекулярного полимера (Нефтеперерабатывающая компания PetroChina Daqing) и сшивающего агента – ацетата хрома.

В настоящей работе с помощью различных физико-химических методов были исследованы изменение вязкости, формы и размера полимерных структур, размеры молекулярных клубков полимеров, реологические и фильтрационные характеристики четырех солеустойчивых образцов вытесняющих агентов в условиях высокой минерализации пластовой воды для повышения нефтеотдачи пластов.

Экспериментальная часть

Материалы эксперимента. Исследуемые в работе полимеры: низкомолекулярный солеустойчивый полимер (П-1), произведен Daqing Hualongxi-

ang Chemical Co., Ltd., относительная молекулярная масса $6,24 \cdot 10^6$, эффективное содержание 90 %; солеустойчивый полимер 7760 (П-2), произведен Shandong Norr Biotechnology Co., Ltd., относительная молекулярная масса $(12-15) \cdot 10^6$, эффективное содержание 88 %; частично гидролизированный полиакриламид (П-3), высокомолекулярный полимер, произведен Daqing Refining & Chemical Company, относительная молекулярная масса $19 \cdot 10^6$, эффективное содержание 88 %; сшивающий агент с ацетатом хрома (П-4) был получен в ключевой лаборатории по увеличению нефтеотдачи пластов Института нефтегазового дела Северовосточного нефтяного университета Министерства образования (КНР), эффективное содержание Cr^{3+} составляло 1,52 %.

Для проведения экспериментов использовалась высокоминерализованная пластовая вода нефтяного месторождения Туха, которая содержала следующие катионы и анионы солей: $(\text{K}^+ + \text{Na}^+)$, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} и HCO_3^- . Общая степень минерализации пластовой воды составляла 35,45 г/л. В нагнетаемой пластовой воде содержалось большое количество ионов кальция и магния, чтобы удалить их избыточное количество в нагнетаемую пластовую воду добавляли определенное количество NaOH и Na_2CO_3 , выпавший осадок CaCO_3 и $\text{Mg}(\text{OH})_2$ удаляли фильтрованием и таким способом была получена частично деминерализованная вода.

Керны. В эксперименте были использованы искусственные керны, которые были изготовлены из кварцевых песков, цементированных эпоксидной смолой. Проницаемость искусственных кернов измерялась по адсорбции газа. Керны с различной проницаемостью были получены прессованием смесей порошков кварцевого песка с различным размером зерна и содержанием эпоксидной смолы. Размеры цилиндрических кернов составляли $\varnothing 2,5-10$ см.

Аппаратура. Вязкость была измерена с помощью вискозиметра Брукфилд DV-II. Форма, размеры и структура образцов полимеров были измерены на сканирующем электронном микроскопе марки Hitachi S-400N. Размеры полимерного молекулярного клубка Dh были измерены на установке Brookhaven BI-200SM, широкоугольной динамической/статической системе рассеяния света. Реологические свойства полимерных растворов измерялись с помощью реометра Harke 100. Характеристики потока полимерного раствора были изучены на фильтрационной установке испытания кернов [19]. Фильтрационная установка состояла из насоса, датчика давления, держателя керна, ручного насоса для создания гидравлического давления, промежуточного контейнера и других деталей. За исключением насоса и ручного насоса, остальные детали помещали в воздушный термостат с температурой 76 °С.

Метод синтеза полимерного геля. Определенное количество полимера полиакриламида добавляли в воду при перемешивании до полного раство-

рения полимера и после этого определенное количество сшивающего агента. В данной работе соотношение содержания полимера к содержанию хрома w ($\text{П}/\text{Cr}^{3+}$) = 180:1. После этого эффективность полимерного раствора и его свойства были исследованы в экспериментах на фильтрационной установке после выдерживания в течение 50 мин при температуре резервуара 76 °С.

Результаты и их обсуждение

Влияние степени минерализации воды, концентрации полимера и деструктивного действия деминерализованной пластовой воды на вязкость раствора полимера. Маточные растворы полимеров (5 г/л) были приготовлены с использованием нагнетательной воды и частично деминерализованной воды месторождения Туха, скорость перемешивания составляла 350 об/мин, время перемешивания 4 ч. Затем маточный раствор полимера разбавляли водой до концентрации 600, 1200, 1800 и 2400 мг/л. Результаты измерения вязкости растворов полимеров с разной концентрацией представлены в табл. 1.

Проведены исследования деструктивного воздействия деминерализованной воды на применение полимерных растворов различных концентраций с использованием высокоскоростной мешалки со временем перемешивания 10 с. Результаты измерения вязкости растворов после деструктивного воздействия пластовой воды на полимерные растворы представлены в табл. 2.

Из табл. 1 видно, что степень минерализации воды оказывает большое влияние на вязкость растворов полимеров. В частично деминерализованной пластовой воде ионы кальция и магния практически были удалены, поэтому полимер обладает хорошей растворимостью и способностью получения высоковязких растворов.

Это, возможно, объяснить тем, что в нагнетаемой пластовой воде содержится большое количество ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , процесс и время обезвоживания электролита увеличивается, сольватная оболочка вокруг макромолекул полимера в растворе уменьшается, неструктурная вязкость раствора снижается, что приводит к более низкой вязкости системы [20–22].

Проведены исследования деструктивного воздействия деминерализованной воды на применение полимерных растворов различных концентраций с использованием высокоскоростной мешалки со временем перемешивания 10 с.

Результаты измерения вязкости растворов после деструктивного воздействия пластовой воды на полимерные растворы представлены в табл. 2.

Из табл. 1 видно, что степень минерализации воды оказывает большое влияние на вязкость растворов полимеров. В частично деминерализованной пластовой воде ионы кальция и магния практически были удалены, поэтому полимер обладает хорошей растворимостью и способностью получения высоковязких растворов.

Таблица 1. Результаты измерения вязкости (мПа·с)

Table 1. Results of measuring the viscosity (mPa·s)

Параметры Parameters Типы полимера и воды Types of polymer and water		Концентрации раствора полимера (мг/л) Concentration of polymer solution (mg/L)			
		600	1200	1800	2400
П-1 P-1	Нагнетаемая вода Injection water	18,0	29,0	57,5	118
	Деминерализованная вода Demineralized water	4,6	25,6	95,0	961,0
	Рост вязкости (%) Viscosity increase (%)	–74,4	–11,7	65,2	714,4
П-2 P-2	Нагнетаемая вода Injection water	1,90	2,30	3,40	3,60
	Деминерализованная вода Demineralized water	3,50	6,70	12,30	25,90
	Рост вязкости (%) Viscosity increase (%)	84,2	191,3	261,8	619,4
П-3 P-3	Нагнетаемая вода Injection water	1,10	2,00	2,60	4,00
	Деминерализованная вода Demineralized water	3,10	6,30	9,70	15,80
	Рост вязкости (%) Viscosity increase (%)	181,8	215,0	273,1	295,0
П-4 P-4	Нагнетаемая вода Injection water	2,1	3,6	6,8	12,8
	Деминерализованная вода Demineralized water	3,3	10,7	32	547,9
	Рост вязкости (%) Viscosity increase (%)	57,1	197,2	370,6	4180,5

Это можно объяснить тем, что в нагнетаемой пластовой воде содержится большое количество ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , процесс и время обезвоживания электролита увеличивается, сольватная оболочка вокруг макромолекул полимера в растворе уменьшается, неструктурная вязкость раствора снижается, что приводит к более низкой вязкости системы [20–22].

С увеличением концентрации полимера вязкость полимерных растворов, приготовленных из обоих типов воды, возрастает. Из результатов следует, что процент прироста вязкости солеустойчивого полимерного раствора, приготовленного из деминерализованной воды, высокий. Дальнейший анализ показал, что при концентрации 600 и 1200 мг/л вязкость раствора полимера П-1, приготовленного из нагнетаемой пластовой воды, выше вязкости раствора полимера П-1, приготовленного из деминерализованной воды, что может быть связано с низкой концентрацией полимера и общей степенью высокой минерализации деминерализованной воды.

Из табл. 2 видно, что деструктивное воздействие деминерализованной воды на полимерные растворы вызывает значительное снижение вязкости раствора полимера. Раствор солеустойчивого полимера П-1, приготовленный из деминерализованной воды, не только значительно увеличивает прирост вязкости, но также улучшает сопротивление сдвигу раствора. Раствор солеустойчивого по-

Таблица 2. Результаты измерения вязкости после деструктивного воздействия пластовой воды (мПа·с)

Table 2. Results of measurement of viscosity after destructive impact of formation water (mPa·s)

Типы полимера и воды Types of polymer and water		Время срезывания (10 с) Shearing time (10 s)						Степень удерживания вязкости (%) Viscosity retention (%)		
		0			10					
		1200	1800	2400	1200	1800	2400	1200	1800	2400
П-1 P-1	Нагнетаемая вода Injection water	25,8	84,1	118,0	1,5	2,2	4,5	5,8	2,6	3,8
	Деминерализованная вода Demineralized water	25,6	95,0	961,0	6,8	21,5	388,9	26,6	22,6	40,5
П-2 P-2	Нагнетаемая вода Injection water	2,6	3,4	4,5	0,9	2,3	2,8	34,6	67,7	62,2
	Деминерализованная вода Demineralized water	6,7	12,3	25,9	3,2	4,3	8,8	47,8	35,0	34,0
П-3 P-3	Нагнетаемая вода Injection water	2,0	2,6	4,0	0,7	1,2	1,3	35,0	46,2	32,5
	Деминерализованная вода Demineralized water	6,3	9,7	15,8	2,5	3,9	6,6	39,7	40,2	41,8
П-4 P-4	Нагнетаемая вода Injection water	3,6	6,8	12,8	1,3	1,8	2,1	36,1	26,5	16,4
	Деминерализованная вода Demineralized water	10,7	32	547,9	4,1	6,1	12,6	38,3	19,1	2,3

лимера П-2 имеет более высокую степень удерживания вязкости, а полимерный раствор П-3 имеет среднее сопротивление сдвигу и среднюю степень удерживания вязкости. Для полимера П-4, при концентрации полимера 2400 мг/л, вязкость полимерного раствора П-4, приготовленного из деминерализованной воды, очень высокая, но степень удерживания вязкости снизилась до 2,3 %. Это связано с тем, что в растворе происходит межмолекулярное сшивание полимеров и катионов Cr^{3+} , которое значительно увеличивает вязкость раствора. Однако после деструктивного воздействия деминерализованной воды на полимерные растворы структура сшивания полимеров значительно разрушена и вязкость полимерного раствора сильно снижается.

Растворы полимера и полимерного геля, приготовленные из деминерализованной воды, имеют высокую вязкость и лучшее сопротивление сдвигу, чем растворы, приготовленные из нагнетаемой пластовой воды. В связи с этим была выбрана деминерализованная вода для проведения последующих экспериментальных исследований.

Форма и структура полимеров. Форму и структуру полимеров П-1 (100 мг/л), П-2 (100 мг/л), П-3 (100 мг/л) и П-4 (100 мг/л, $w(\text{P}/\text{Cr}^{3+})=180:1$) изучали на сканирующем электронном микроскопе и снимки полимерных агрегатов представлены на рис. 1.

Из рис. 1 видно, что полимерные агрегаты вытесняющих агентов П-1–П-4 имеют разную морфологию и структуру. Из-за высокой степени минерализации деминерализованной воды большое количество кристаллов NaCl окружают полимерный молекулярный скелет. Полимерные молекулярные агрегаты П-1 имеют преимущественно двухмерную сетевую структуру. Учитывая, что большое количество кристаллов NaCl окружают полимерные молекулярные агрегаты П-1, из снимка П-1 можно увидеть большие скелеты полимеров преимущественно двухмерной сетевой структуры. В отличие от П-1 полимерные молекулярные агрегаты П-2 имеют преимущественно пространственную трехмерную сетевую структуру, в которой некоторые полимерные молекулярные цепи разорваны и пространственная сетевая структура полимеров является частично дефектной. В связи с тем, что большое количество кристаллов NaCl покрывает полимерные молекулярные агрегаты, полимерные молекулярные агрегаты П-3 сжимаются, слипаются и существуют в форме большого массивного ствола цепи и молекулярная сетевая структура полимера имеет дефекты. Полимерные молекулярные агрегаты П-4 существуют в форме более четкой сетевой структуры. По сравнению с полимерными молекулярными агрегатами П-3,

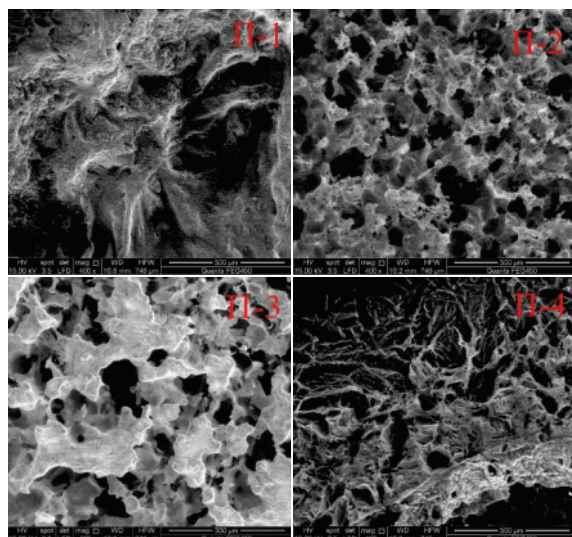


Рис. 1. Снимки полимерных молекулярных агрегатов, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа (увеличение в 400 раз)

Fig. 1. Pictures of polymer molecular aggregates obtained by the scanning electron microscope (magnification 400 times)

трехмерная сетевая структура полимерного молекулярного агрегата П-4 имеют более четкую форму и строение.

Размер молекулярного клубка полимера (D_h). Маточные растворы полимеров П-1, П-2, П-3 и П-4 были приготовлены с использованием деминерализованной воды и разбавлены до целевых растворов (50, 100 и 150 мг/л). Размеры полимерного молекулярного клубка D_h были измерены на установке Brookhaven BI-200SM, широкоугольной динамической/статической системе рассеяния света. Результаты измерения D_h представлены в табл. 3.

Из табл. 3 видно, что с увеличением концентрации полимера размеры четырех полимерных молекулярных клубков показывают разные тенденции изменения. Для солеустойчивого полимера П-1, когда концентрация полимера увеличивается с 50 до 150 мг/л, размер молекулярного клубка тоже увеличивается, а остальные полимеры П-2–П-4 проявляют тенденцию к уменьшению.

Таблица 3. Результаты измерения размера молекулярного клубка полимера D_h (нм)

Table 3. Results of measuring the molecular coil size of polymer D_h (nm)

Полимер Polymer	Параметры Parameters	Концентрация полимерного раствора (мг/л) Concentration of polymer solution (mg/L)		
		50	100	150
П-1 P-1		428,5	1310,3	1407,8
П-2 P-2		143,8	123,4	92,3
П-3 P-3		200,3	105,8	91,1
П-4 P-4		231,9	120,5	92,3

По сравнению с П-2, П-3 и П-4 размер молекулярного клубка полимера П-1 больше (1310,3 и 1407,8 нм), что свидетельствует о наличии ассоциации молекул в молекулярной цепи полимера П-1 и приводит к увеличению размера молекулярных агрегатов. Для полимеров П-2 и П-3, в связи с высокой концентрацией катионов Na^+ в воде, катионы Na^+ вызывают дегидратацию полимерных молекулярных агрегатов, гидратная оболочка молекулярной цепи полимерного агрегата становится тоньше, молекулярный клубок становится более сжатым и молекулярный клубок полимера D_h становится меньше. С увеличением концентрации полимера количество молекул растворителя на единицу объема раствора, толщина гидратной оболочки на поверхности полимерной молекулярной цепи и размер молекулярного клубка полимера D_h уменьшаются. По сравнению с солеустойчивыми полимерами П-1 и П-2, большое количество катионов Na^+ в растворе полимера П-3 входит в электрический двойной слой молекулы полимера, а отрицательный заряд карбоксильной группы на молекулярной цепи полностью нейтрализован, общий заряд группы тоже практически нейтрализован и

сила электростатического отталкивания между молекулярными цепями полимера сильно ослаблена, степень скручивания полимерной молекулярной цепи увеличивается и размер молекулярного клубка полимера D_h уменьшается.

Для раствора полимера П-4 при увеличении концентрации полимера размер молекулярного клубка полимера D_h в полимерном геле постепенно снижается. При такой же концентрации полимера П-4 размер молекулярного клубка полимера D_h в полимерном геле чуть выше, чем в растворе полимера П-3, поэтому реакция сшивания между катионами Cr^{3+} и молекулами полимера в основном происходит между различными ветвями на одной молекулярной цепи, т. е. преимущественно протекает реакция внутримолекулярного сшивания молекул полимера.

Реологические свойства. Растворы полимера и полимерного геля П-1, П-2, П-3 и П-4 с концентрацией 1200 мг/л были приготовлены при использовании деминерализованной воды и реологические свойства растворов полимеров были измерены при 76 °С с использованием реометра Хааке 100. Связь между вязкостью и скоростью сдвига растворов полимера и полимерного геля представлена на рис. 2.

Из рис. 2 видно, что с увеличением скорости сдвига вязкости растворов полимеров постепенно уменьшаются. С увеличением скорости сдвига межмолекулярные силы не могут восстановить разрушенные пространственные структуры и степень разрушения пространственной сетевой структуры полимерной системы постепенно увеличивается, а градиент скорости жидкости между слоями увеличивается в процессе движения молекул вытесняющего агента.

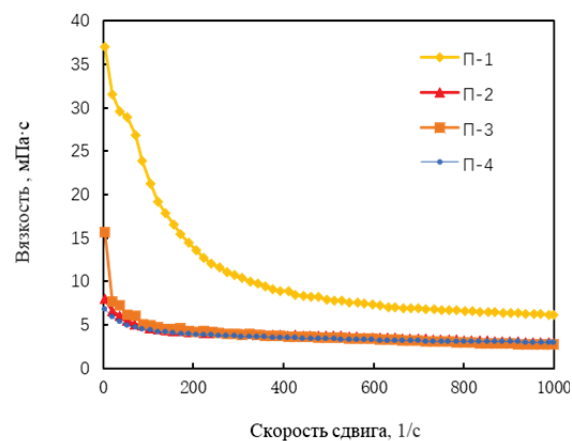


Рис. 2. Связь между вязкостью и скоростью сдвига

Fig. 2. Relationship between viscosity and shear rate

Тонкие и длинные макромолекулы полимера одновременно проходят через несколько слоев жидкости с разной скоростью потока, разница в скорости движения каждой части макромолекулы становится больше, активность ориентации молекул усиливается и вязкость вытесняющего агента значительно уменьшается.

Когда скорость сдвига возрастает до определенной степени, большая часть сетевой структуры вытесняющего агента имеет преимущественно линейную структуру, а влияние эффекта сдвига на нее становится меньше и вязкость полимерного раствора практически не изменяется.

Вязкость полимерного раствора П-1 всегда выше, чем вязкость других трех полимерных растворов при равной скорости сдвига. Это связано с ассоциацией между молекулами полимера раствора П-1 и образованием сетевой структуры, что приводит к более высокой вязкости, чем вязкость полимерных растворов П-2, П-3 и П-4. Из сравнения полимеров П-3 и П-4 следует, что вязкость раствора П-4 всегда меньше, чем вязкость полимерного раствора П-3. Это связано с тем, что в растворе полимера П-4 протекают реакции внутримолекулярного сшивания между молекулами полимера и катионами Sr^{3+} и образуется более четкая локальная сетевая структура и вязкость полимерного раствора П-4 становится меньше, чем вязкость полимерного раствора П-3.

Фильтрационные характеристики. Характеристики фильтрации полимерных растворов и полимерных гелей обычно оценивают по коэффициенту сопротивления и коэффициенту остаточного сопротивления, которые являются техническими индикаторами, описывающими количество удерживания химического вытесняющего агента в пористой среде и обычно представляют символами F_R и F_{RR} . Определение коэффициентов F_R и F_{RR} проводили по следующим формулам [19]:

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

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

где ∂P_1 – перепад давления в процессе заводнения; ∂P_2 – перепад давления в процессе полимерного заводнения; ∂P_3 – перепад давления в процессе последующего заводнения. Скорость нагнетания вышеуказанного процесса 0,3 мл/мин, а объем нагнетания жидкости в процессе полимерного заводнения и последующего заводнения 4PV...5PV (PV – поровый объем зерна).

Когда полимерный раствор и полимерный гель проходят через поры породы, соотношение между давлением нагнетания и объемом нагнетания PV, коэффициент сопротивления и коэффициент остаточного сопротивления отражают их уровни удерживания в пористой среде, которые представляют собой совместимость между растворами полимера и полимерного геля и порами породы.

Результаты определения коэффициента сопротивления полимерного раствора (F_R) и коэффициента остаточного сопротивления (F_{RR}) показаны в табл. 4. Взаимосвязь между давлением нагнетания и кратным числом порового объема нагнетания показана на рис. 3.

Таблица 4. Коэффициент сопротивления и коэффициент остаточного сопротивления

Table 4. Resistance coefficient and residual resistance coefficient

Полимеры Polymers	Концентрация (мг/л) Concentration (mg/L)	Вязкость (мПа·с) Viscosity (mPa·s)	Проницаемость K_g (10^{-3} мкм ²) Permeability K_g (10^{-3} μm^2)	Коэффициент сопротивления Resistance coefficient	Коэффициент остаточного сопротивления Residual resistance coefficient
П-1 P-1	800	15,5	64,0	130,7	56,7
П-2 P-2		6,6	63,0	17,2	5,9
П-3 P-3		6,5	64,1	27,9	14,3
П-4 P-4		6,1	65,2	305,0	266,5

Из табл. 4 и рис. 3 следует, что тип полимера влияет на коэффициент сопротивления и коэффициент остаточного сопротивления. Сравнение полимеров П-1, П-2 и П-3 показывает, что коэффициент сопротивления и коэффициент остаточного сопротивления полимера П-1 больше, чем у полимеров П-2 и П-3.

Это связано с тем, что молекулы солеустойчивого полимера П-1 образуют агрегаты сетевой структуры путем межмолекулярной ассоциации молекул полимера, что приводит к плохой совместимости с порами зерна. Дальнейший анализ показал, что тип вытесняющего агента также влияет на коэффициент сопротивления и коэффициент остаточного сопротивления. По сравнению с полимерным раствором П-3, вязкость полимерного геля П-4 низкая (меньше на 0,4 мПа·с), однако коэффициент сопротивления и коэффициент остаточного сопротивления полимера П-4 значительно больше.

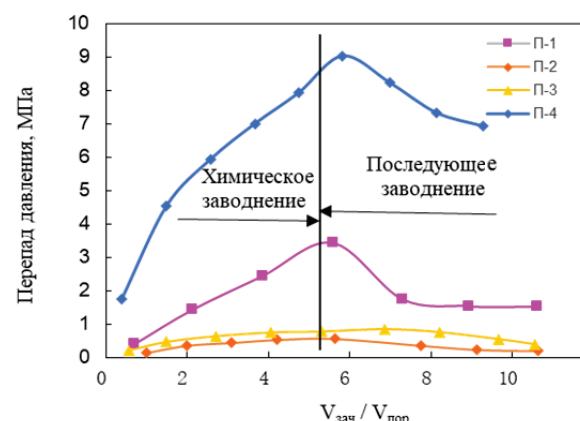


Рис. 3. Зависимость перепада давления от относительного объема закачки жидкости $V_{зач}/V_{пор}$

Fig. 3. Dependence of relative pressure drop and volume of injection fluid $V_{зач}/V_{пор}$

Это связано с тем, что в полимерном растворе протекают реакции внутримолекулярного сшивания молекул полимера и катионов Sr^{3+} , что приво-

дит к значительному увеличению удерживания раствора полимера и значительному увеличению сопротивления прокачиванию и давлению нагнетания.

Из рис. 4 следует, что давление нагнетания полимерного геля П-4 значительно выше, чем у полимерных растворов. Результаты определения коэффициента сопротивления полимерного раствора (F_R) и коэффициента остаточного сопротивления (F_{RR}) полимерного геля П-4 показаны в табл. 5. Взаимосвязь между давлением нагнетания и кратным числом порового объема нагнетания показаны на рис. 4.

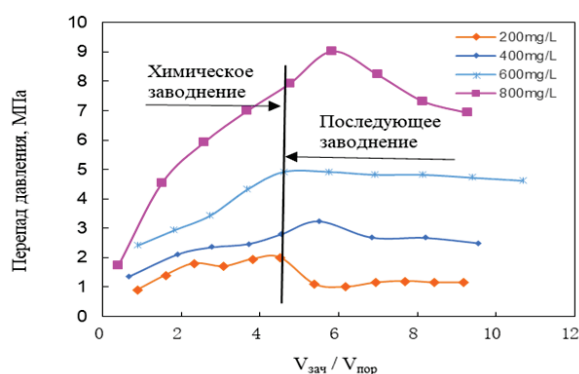


Рис. 4. Зависимость перепада давления от относительного объема закачки жидкости $V_{зач}/V_{пор}$

Fig. 4. Dependence of relative pressure drop and volume of injection fluid $V_{зач}/V_{пор}$

Из табл. 5 и рис. 4 следует, что концентрация полимерного геля сильно влияет на коэффициент сопротивления и коэффициент остаточного сопротивления.

Таблица 5. Коэффициент сопротивления и коэффициент остаточного сопротивления ($Kg=60 \cdot 10^{-3} \text{ мкм}^2$)

Table 5. Resistance coefficient and residual resistance coefficient ($Kg=60 \cdot 10^{-3} \text{ μm}^2$)

Номер эксперимента Experiment number	Концентрация (мг/л) Concentration (mg/L)	Вязкость (мПа·с) Viscosity (mPa·s)	Коэффициент сопротивления Resistance coefficient	Коэффициент остаточного сопротивления Residual resistance coefficient
1	200	2,7	76,9	44,2
2	400	4,1	107,7	96,2
3	600	5,4	217,2	193,2
4	800	6,1	305,0	266,5

В тех же условиях проницаемости керна коэффициент сопротивления и коэффициент остаточного сопротивления возрастают с увеличением концентрации полимерного геля. Когда концен-

трация полимерного геля П-4 превышает 400 мг/л, давление нагнетания, коэффициент сопротивления и коэффициент остаточного сопротивления значительно возрастают, полимерные молекулярные агрегаты П-4 плохо совместимы с порами породы и даже вызывают блокировку. Поэтому необходимо, чтобы концентрация полимерного геля П-4 в нефтевытесняющем агенте на месторождении Туха была не выше 400 мг/л.

Заключение

Таким образом, степень минерализации пластовой воды оказывает значительное влияние на вязкость растворов полимеров. В связи с тем, что в частично деминерализованной воде предварительно были удалены ионы кальция и магния, полимеры обладают хорошей растворимостью и способностью к увеличению вязкости растворов. С увеличением концентрации вытесняющего агента вязкость растворов возрастает, деструкция полимеров вызывает значительное снижение вязкости растворов вытесняющих агентов. Из-за высокой степени минерализации частично деминерализованной воды большое количество молекул NaCl окружают молекулярный скелет полимера вытесняющего агента. Макромолекулы полимера П-1 имеют очень тонкую, преимущественно двухмерную сетевую структуру. Макромолекулы полимеров П-2 и П-3 имеют пространственную трехмерную сетевую структуру, в которой некоторые полимерные макромолекулярные цепи частично разорваны и за счет этого сетевая структура полимеров является дефектной. По сравнению с полимером П-3, трехмерная сетевая структура полимерного макромолекулярного фрагмента П-4 имеет более четкое строение. Из сравнения физико-химических свойств полимеров П-1, П-2 и П-3 следует, что коэффициент сопротивления и коэффициент остаточного сопротивления для полимера П-1 больше, чем для полимеров П-2 и П-3. Это обусловлено тем, что молекулы солеустойчивого полимера П-1 образуют фрагменты сетевой структуры вследствие межмолекулярной ассоциации, которая приводит к плохой совместимости с порами керна, а коэффициент сопротивления и коэффициент остаточного сопротивления для полимера П-4 наибольшие. Это связано с тем, что в полимерном растворе прошла реакция внутримолекулярного сшивания макромолекул полимера П-4 и катионов Cr^{3+} , которая приводит к значительному увеличению удерживания раствора полимера, фильтрационного сопротивления, давления нагнетания и к повышению нефтеотдачи пластов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Algharaib M., Alajmi A., Gharbi R. Improving polymer flood performance in high salinity reservoirs // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2014. – V. 115. – P. 17–23.
2. Standnes D. C., Skievra I. Literature review of implemented polymer field projects // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2014. – V. 122. – P. 761–775.
3. Кувшинов И.В., Кувшинов В.А., Алтунина Л.К. Применение термотропных композиций для повышения нефтеотдачи // *Нефтяное хозяйство*. – 2017. – № 1. – С. 44–47.
4. Нажису, Ерофеев В.И., Исследование и применение комплексной технологии заводнения для повышения нефтеотдачи пластов // *Успехи современного естествознания*. – 2017. – № 10. – С. 96–100.
5. Das B.M., Gogoi S.B., Mech D. Micellar-polymer for enhanced oil recovery for Upper Assam Basin // *Resource-Efficient Technologies*. – 2017. – V. 3. – P. 82–87.
6. Bai B., Zhou J., Yin M. A comprehensive review of polyacrylamide polymer gels for conformance control // *Petroleum exploration and development*. – 2015. – V. 42. – № 4. – P. 481–487.
7. Манжай В.Н., Поликарпов А.В., Рождественский Е.А. Применение нефтерастворимых полимеров для повышения нефтеотдачи пластов // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. – 2017. – Т. 328. – № 12. – С. 29–35.
8. Rahimi S., Habibian M., Salehi M.B. Effect of polymer molar mass and montmorillonite content on polymer flooding using a glass micromodel // *Applied Clay Science*. – 2018. – V. 163. – P. 186–195.
9. Preparation and use of hydrophobically associating polymer gelling fluid for water injectivity profile modification in high temperature and high salinity reservoirs / H. Chen, S. Zhang, Y. Chu, H. Yang, F. Liu // *Oilfield Chemistry*. – 2004. – V. 21. – № 4. – P. 343–346.
10. Research advances in profile control and oil displacement agents for high temperature and high salinity reservoirs / H. He, Y. Wang, G. Wang, Z. Qi, K. Kan // *Oilfield Chemistry*. – 2012. – V. 29. – № 3. – P. 375–379.
11. Composite profile control system of secondary crosslinking gels and polymer microspheres for low permeability reservoir / S. Qin, J. Wang, C. Ni, F. Wu, J. Chen, Y. Zhang // *Xinjiang Petroleum Geology*. – 2016. – V. 37. – № 1. – P. 69–73.
12. Study on polymer nanosphere HP-2 system used in high temperature and high salinity reservoirs / Y. Ju, G. Xu, L. Tie, Y. Jia, J. Yang // *Journal of Liaoning Shihua University*. – 2018. – V. 38. – № 4. – P. 31–35.
13. Study on oil-displacing agent of anti-high temperature and high salinity polymer in Ecuador Oriente oil field / J. Wang, Z. Fu, Y. Zhao, T. Zhuang // *Oilfield Chemistry*. – 2014. – V. 31. – № 1. – P. 82–85.
14. Stability research of polymer/crosslinker gelling systems under high temperature and high salinity condition / Y. Hai, C. Lv, M. Cui, Z. Tan, G. Zhou, S. Zhang // *Oilfield Chemistry*. – 2016. – V. 33. – № 4. – P. 682–686.
15. Combination flooding technology used in high-temperature, high-salinity heavy oil reservoirs of Shengli oilfield / J. Shi, X. Cao, H. Wang, S. Guo, X. Xia // *Special oil and gas reservoirs*. – 2018. – V. 25. – № 4. – P. 129–133.
16. Lu X., Gao Z., Yan W. Experimental study of factors influencing permeability of artificial core // *Petroleum Geology – Oilfield Development in Daqing*. – 1994. – V. 13. – № 4. – P. 53–55.
17. Analysis of reservoir applicability of hydrophobically associating polymer / K. Xie, X. Lu, Q. Li, W. Jiang, Q. Yu // *SPE Journal*. – 2016. – V. 21. – № 1. – P. 1–9.
18. Analysis of dynamic imbibition effect of surfactant in micro cracks in reservoir with high temperature and low permeability / K. Xie, X. Lu, H. Pan, D. Han, G. Hu, J. Zhang, B. Zhang, B. Cao // *SPE Production & Operations*. – 2018. – V. 33. – № 3. – P. 596–606.
19. Influence of rock pores on gel-forming of amphiphilic polymer gel / J. Liu, X. Lu, Y. Zhou, S. Hu, B. Xue // *Journal of China University of Petroleum*. – 2014. – V. 38. – № 2. – P. 171–179.
20. Performance of hydrophobic associating water-solute polymer/surfactant system / W. Cao, X. Lu, X. Su, H. Yang, J. Zhang // *Oilfield Chemistry*. – 2016. – V. 33. – № 2. – P. 305–315.
21. Study on influence factors of the initial viscosity of HPAM solution / X. Zhao, Z. Wang, G. Qiu, Y. Xin, J. Ni // *Chemical engineering of oil & gas*. – 2009. – V. 38. – № 3. – P. 231–234.
22. Effects of salinity on gelation behavior and rheological properties of organic chromium/HPAM weak gels / X. Zhao, L. Zhang, M. Yang, L. Liu, Q. She // *Oilfield Chemistry*. – 2016. – V. 33. – № 3. – P. 431–436.

Поступила 08.02.2019 г.

Информация об авторах

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

Ерофеев В.И., доктор технических наук, профессор отделения нефтегазового дела Школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Лу Сянго, доктор технических наук, профессор Института нефтегазового дела Северо-Восточного нефтяного университета.

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

Ван Сяоянь, инженер Научно-исследовательского инженерно-технологического института нефтяного месторождения Туха.

Чжан Лидонг, инженер Научно-исследовательского инженерно-технологического института нефтяного месторождения Туха.

UDC 622.276

THE EFFECT OF LAYER WATER MINERALIZATION ON PHYSICAL CHEMICAL AND FILTRATION CHARACTERISTICS OF POLYMERIC SOLUTIONS AND GELS FOR INCREASING OIL RECOVERY

Narisu¹,
Narisu33@126.com

Vladimir I. Erofeev¹,
erofeevvi@mail.ru

Lu Xiangguo²,
luxiangg2003@aliyun.com

Lv Jinlong²,
1461284070@qq.com

Wang Xiaoyan³,
wurihan3668@163.com

Zhang Lidong³,
1052287742@qq.com

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

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

³ Tuha Oilfield Engineering and Technology Research Institute,
67, Osvobozhdeniya street, Shanshan, 838202, China.

Relevance. In recent years, polymer flooding technologies have been widely used in exploitation of oil and gas fields, especially in the later stages of field development. However, when operating reservoirs with elevated temperature of more than 70–80 °C and a high degree of salinity of formation water, many polymeric oil-displacing agents undergo rapid degradation, which leads to decrease in the level of hydrocarbon production. In this regard, one of the important problems is the creation and development of thermo- and salt-resistant polymeric materials and compositions based on them to increase the production of hydrocarbons in the oil and gas fields.

The main aim of the research is to investigate the effect of formation water salinity on the physicochemical and filtration characteristics of polymer solutions and gels to enhance oil recovery.

Methods. Viscosity of the polymer solutions and polymer gel were determined on Brookfield DV-II viscometer; shape and size of the polymer particles and polymer gel were studied on Hitachi S-400N scanning electron microscope; polymer size of molecular tangle D_h was measured on a wide-angle dynamic/static light scattering system Brookhaven BI-200SM (Brookhaven Instruments Cop., USA); physical modeling of fluid filtration at reservoir conditions was carried out on the filtration unit; determination of viscoelasticity and rheological properties of polymer solutions and gels was studied using a rheometer Harkn 10.

Results. The degree of mineralization of formation water has a significant effect on the viscosity of polymer solutions. Due to the fact that calcium and magnesium ions were preliminarily removed in partially demineralized water, the polymers have good solubility and the ability to increase the viscosity of the solutions. With increasing concentration of displacing agent, the viscosity of the solutions increases. Destructive effects of salts of formation water on polymers cause a significant decrease in viscosity of solutions of displacing agents. Due to the high degree of mineralization of partially demineralized water, a large amount of sodium chloride ions surround the molecular skeleton of the polymer of the displacing agent. The macromolecules of polymer P-1 have a predominantly two-dimensional network structure. The macromolecules of polymers P-2 and P-3 have a predominantly spatial three-dimensional network structure, in which some polymer molecular chains are broken and the network structure of polymers is defective. Compared with polymer P-3, the three-dimensional network structure of the polymer molecular aggregate P-4 has a clearer spatial structure. Comparing the physico-chemical properties of polymers P-1, P-2 and P-3, it follows that the coefficient of resistance and the coefficient of residual resistance for polymer P-1 are greater than for polymers P-2 and P-3. This is due to the fact that the salt-resistant polymer P-1 forms aggregates of the network structure due to intermolecular association, which leads to poor compatibility with core pores, and the resistance coefficient and residual resistance coefficient for polymer P-4 are the greatest the polymer mixture underwent reactions of intramolecular crosslinking of polymer molecules and Cr^{3+} cations, which led to a significant increase in the retention of the polymer solution, filtration resistance, injection pressure and to enhance oil recovery.

Key words:

Polymer, polymer gel, rheological properties, viscoelasticity, molecular coil size, resistance coefficient.

REFERENCES

- Algharaib M., Alajmi A., Gharbi R. Improving polymer flood performance in high salinity reservoirs. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2014, vol. 115, pp. 17–23.
- Standnes D.C., Skievra I., Literature review of implemented polymer field projects. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2014, vol. 115, pp. 761–775.
- Kuvshinov I.V., Kuvshinov V.A., Altunina L.K. Field experience of thermotropic compositions application for enhanced oil recovery. *Oil industry*, 2017, no. 1, pp. 44–47. In Rus.
- Narisu, Erofeev V.I., Investigation and application of integrated technology of the plant for improvement of petroleum oil refining. *Advances in current natural sciences*, 2017, no. 10, pp. 96–100. In Rus.
- Das B.M., Gogoi S.B., Mech D. Micellar-polymer for enhanced oil recovery for Upper Assam Basin. *Resource-Efficient Technologies*, 2017, vol. 3, pp. 82–87.
- Bai B., Zhou J., Yin M., A comprehensive review of polyacrylamide polymer gels for conformance control. *Petroleum exploration and development*, 2015, vol. 42, no. 4, pp. 481–487.
- Manzhay V.N., Polikarpov A.V., Rozhdestvensky E.A. Application of oil-soluble polymers for increasing petroleum oil refining. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 2017, vol. 328, no. 12, pp. 29–35. In Rus.
- Rahimi S., Habibian M., Salehi M.B. Effect of polymer molar mass and montmorillonite content on polymer flooding using a glass micromodel. *Applied Clay Science*, 2018, vol. 163, pp. 186–195.
- Chen H., Zhang S., Chu Y., Yang H., Liu F. Preparation and use of hydrophobically associating polymer gelling fluid for water injectivity profile modification in high temperature and high salinity reservoirs. *Oilfield Chemistry*, 2004, vol. 21, no. 4, pp. 343–346.
- He H., Wang Y., Wang G., Qi Z., Kan K. Research advances in profile control and oil displacement agents for high temperature and high salinity reservoirs. *Oilfield Chemistry*, 2012, vol. 29, no. 3, pp. 375–379.
- Qin S., Wang J., Ni C., Wu F., Chen J., Zhang Y., Composite profile control system of secondary crosslinking gels and polymer microspheres for low permeability reservoir. *Xinjiang Petroleum Geology*, 2016, vol. 37, no. 1, pp. 69–73.
- Ju Y., Xu G., Tie L., Jia Y., Yang J. Study on polymer nanosphere HP-2 system used in high temperature and high salinity reservoirs. *Journal of Liaoning Shihua University*, 2018, vol. 38, no. 4, pp. 31–35.
- Wang J., Fu Z., Zhao Y., Zhuang T. Study on oil-displacing agent of anti-high temperature and high salinity polymer in Ecuador Oriente oil field. *Oilfield Chemistry*, 2014, vol. 31, no. 1, pp. 82–85.
- Hai Y., Lv C., Cui M., Tan Z., Zhou G., Zhang S. Stability research of polymer/crosslinker gelling systems under high temperature and high salinity condition. *Oilfield Chemistry*, 2016, vol. 33, no. 4, pp. 682–686.
- Shi J., Cao X., Wang H., Guo S., Xia X. Combination flooding technology used in high-temperature, high-salinity heavy oil reservoirs of Shengli oilfield. *Special oil and gas reservoirs*, 2018, vol. 25, no. 4, pp. 129–133.
- Lu X., Gao Z., Yan W. Experimental study of factors influencing permeability of artificial core. *Petroleum Geology – Oilfield Development in Daqing*, 1994, vol. 13, no. 4, pp. 53–55.
- Xie K., Lu X., Li Q., Jiang W., Yu Q. Analysis of Reservoir Applicability of Hydrophobically Associating Polymer. *SPE Journal*, 2016, vol. 21, no. 1, pp. 1–9.
- Xie K., Lu X., Pan H., Han D., Hu G., Zhang J., Zhang B., Cao B. Analysis of dynamic imbibition effect of surfactant in micro cracks in reservoir with high temperature and low permeability. *SPE Production & Operations*, 2018, vol. 33, no. 3, pp. 596–606.
- Liu J., Lu X., Zhou Y., Hu S., Xue B. Influence of rock pores on gel-forming of amphiphilic polymer gel. *Journal of China University of Petroleum*, 2014, vol. 38, no. 2, pp. 171–179.
- Cao W., Lu X., Su X., Yang H., Zhang J. Performance of hydrophobic associating water-solute polymer/surfactant system. *Oilfield Chemistry*, 2016, vol. 33, no. 2, pp. 305–315.
- Zhao X., Wang Z., Qiu G., Xin Y., Ni J. Study on influence factors of the initial viscosity of HPAM solution. *Chemical engineering of oil & gas*, 2009, vol. 38, no. 3, pp. 231–234.
- Zhao X., Zhang L., Yang M., Liu L., She Q. Effects of salinity on gelation behavior and rheological properties of organic chromium/HPAM weak gels. *Oilfield Chemistry*, 2016, vol. 33, no. 3, pp. 431–436.

Received: 8 February 2019.

Information about the authors

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

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

Lu Xiangguo, Dr. Sc., professor, Northeast Petroleum University.

Lv Jinlong, graduate student, Northeast Petroleum University.

Wang Xiaoyan, engineer, Tuha Oilfield Engineering and Technology Research Institute.

Zhang Lidong, engineer, Tuha Oilfield Engineering and Technology Research Institute.