

УДК 622.726

П.В. Химченко^{1,2}, e-mail: gasoilspb@mail.ru

¹ ООО «СНФ-Восток» (Санкт-Петербург, Россия).

² ФГБОУ ВО «Российский государственный университет нефти и газа (Национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина» (Москва, Россия).

Подбор полиакриламидов различных составов для увеличения нефтеотдачи пластов при применении технологии полимерного заводнения в условиях высокотемпературных коллекторов и пластовых вод с высокой минерализацией

Полимерное заводнение – физико-химический метод повышения нефтеотдачи пластов, при котором путем добавления синтетических водорастворимых полиакриламидов увеличивают вязкость закачиваемой в пласт жидкости в целях снижения отношения подвижностей между нефтью и водой и увеличения коэффициента извлечения нефти (КИН). При полимерном заводнении обычно используется концентрация полимера от 500 до 3000 ppm, что обеспечивает дополнительный прирост КИН от 5 до 15 %.

Несмотря на то что полимерное заводнение было признано эффективным методом повышения нефтеотдачи зрелых объектов, новые задачи, которые ставят основные заинтересованные стороны, на сегодняшний день включают оптимизацию общих затрат и снижение рисков, связанных с реализацией физико-химических методов повышения нефтеотдачи пластов.

Наиболее эффективно данная практика проявляет себя в условиях высоких пластовых температур (выше 85 °С) при использовании закачиваемого солевого раствора с повышенной минерализацией.

В таких условиях необходимо использовать специальные устойчивые полимеры с мономерными добавками для обеспечения стабильности в пласте. Данные полимеры, содержащие акриламид-трет-бутилсульфонат (АТБС) и N-винилпирролидон (НВП), стоят дороже, чем обычные полимеры, и их дозировка должна быть увеличена для обеспечения необходимой вязкости, поскольку их молекулярный вес ниже. Однако на многих месторождениях имеется доступ к мягким солевым растворам закачки с общим содержанием растворенных солей менее 3000 ppm. Использование такого солевого раствора является огромным преимуществом для полимерного заводнения, поскольку могут быть выбраны менее прочные полимеры и необходимая вязкость может быть достигнута при меньших дозировках.

В работе обосновывается подбор полимеров, предназначенных для высокотемпературных условий пласта (от 85 до 140 °С), с использованием солевого раствора различной минерализации.

Была проведена серия реологических тестов и тестов на определение стабильности при сдвиге и термической стабильности для выбора наиболее подходящего полимера в каждом случае. Воздействие химического состава и микроструктуры показывает, что введение НВП не всегда необходимо для обеспечения стабильности в течение 6 месяцев при температуре выше 100 °С с использованием солевого раствора низкой минерализации. Результаты также показывают, что АТБС улучшает стабильность при сдвиге и термическую стабильность как в мягких, так и в жестких солевых растворах. Кроме того, введение термостойких компонентов в полимер увеличивает вязкость, что приводит к уменьшению дозировки применяемого реагента даже при высокой температуре для достижения необходимой вязкости.

Задача исследования также заключается в демонстрации возможности разработки инновационных и рентабельных полимеров для конкретных условий коллектора. Это подразумевает тесное сотрудничество между производителем полимера и компанией.

Ключевые слова: полимерное заводнение, полиакриламид, мономерные добавки, АТБС, НВП, высокая температура, высокая минерализация, физико-химический метод увеличения нефтеотдачи, нефтеотдача пластов.

.....

P.V. Khimchenko^{1,2}, e-mail: gasoilspb@mail.ru

¹ 000 SNF-Vostok (St. Petersburg, Russia).

² Federal state budgetary educational institution of higher education (FSBEIHE) Gubkin Russian State University of oil and gas (National research university) (Moscow, Russia)

The Selection of Polyacrylamides of Various Compositions to Increase the Oil Recovery Using the Polymer Flooding Technology in the Conditions of High-Temperature Reservoirs and Blanket Waters with a High Salt Content

Polymer flooding – a physico-chemical method of enhanced oil recovery when, the viscosity of the injected liquid is increased to reduce the ratio of mobility between oil and water and increase the oil recovery factor (ORF) by adding synthetic water-soluble polyacrylamides. A polymer concentration from 500 to 3000 ppm is typically used in polymer flooding, which provides an additional increase of the ORF from 5 to 15 %. Despite the fact, that the polymer flooding was recognized as an effective method of enhanced oil recovery of mature objects, new tasks posed by the interested partners nowadays are include optimizing total costs and reducing risks, associated with the implementation of physico-chemical methods of improving the oil recovery of blankets. This practice is most effective in conditions of high reservoir temperatures (above 85 °C) using the injected saline with an increased salt content.

It is necessary to use special stable polymers with monomer additives to ensure stability in the blanket in such conditions. These polymers containing acrylamide-tert-butyl sulfonate (ATBS) and N-vinylpyrrolidone (NVP) are more expensive than usual polymers, and their dosage should be increased to provide the required viscosity, because their molecular weight is lower. However, in many deposits there is an access to soft saline solutions of injection containing a total dissolved salts less than 3000 ppm. The usage of such salt solution is a major advantage for polymer flooding because less durable polymers can be chosen, and the required viscosity can be achieved with smaller doses. The selection of polymers for high-temperature conditions of the formation (from 85 to 140 °C) using saline solution of various mineralization is justified in the work.

A series of rheological tests and tests for determining the shear and thermal stability were performed to select the most suitable polymer in each case. The influence of chemical composition and microstructure shows that the introduction of NVP is not always necessary to ensure stability for six months at temperatures above 100 °C using a solution of a low salt content. The results also show that ATP improves shear and thermal stability in both soft and hard salt solutions. In addition, the injection of heat-resistant components in the polymer increases the viscosity, which leads to a reduction in the dosage of the used reagent, even at a high temperature, to achieve the required viscosity. The research goal is also to demonstrate the possibility of developing innovative and cost-effective polymers for specific blanket conditions. This implies a close collaboration between the polymer manufacturer and the company.

Keywords: the polymer flooding, a polyacrylamide, monomer additives, ATBS, NVP, a high temperature, a high salt content, the physico-chemical method of enhanced oil recovery of blankets, oil recovery.

При полимерном заводнении в пласт закачивается вода, вязкость которой увеличена путем добавления синтетических водорастворимых полимеров (полиакриламидов) для снижения отношения подвижностей между нефтью и водой и увеличения КИН. При полимерном заводнении обычно используется концентрация полимера 500–3000 ppm, что обеспечивает дополнительный прирост КИН от 5 до 15 %.

Статья нацелена на уточнение определения порога применения сульфони-

рованных полимеров в зависимости от минерализации и пластовой температуры. Работа направлена на оптимизацию мономерного состава для снижения расходов, связанных как с удельными затратами, так и с дозировкой, обеспечивающей стабильную вязкость в пластовых условиях. Полимеры с разными составами и уровнями АТБС теряют свои свойства в результате «старения» при температурах до 140 °C, а затем проходят оценку путем замеров вязкости и ядерно-магнитного резонанса (ЯМР)

для оценки изменений состава с течением времени.

Многие авторы сообщают о преимуществах полимерного заводнения, наблюдаемых на разных нефтяных месторождениях: Делаплас и др. (2013), Деламейд и др. (2013, 2014), Аль-Саади и др. (2012), Пандев и др. (2012), Клеменс и др. (2013), Мо Со Лет и др. (2012), Ванг и др. (2006), Лаорунгрой и др. (2014), Маничан (2013). Во всех этих исследованиях температура не превышала 65 °C, и применялись полимеры на осно-

Ссылка для цитирования (for citation):

Химченко П.В. Подбор полиакриламидов различных составов для увеличения нефтеотдачи пластов при применении технологии полимерного заводнения в условиях высокотемпературных коллекторов и пластовых вод с высокой минерализацией // Территория «НЕФТЕГАЗ». 2017. № 6. С. 64–75.

Khimchenko P.V. The Selection of Polyacrylamides of Various Compositions to Increase the Oil Recovery Using the Polymer Flooding Technology in the Conditions of High-Temperature Reservoirs and Blanket Waters with a High Salt Content. Territorija «NEFTEGAZ» = Oil and Gas Territory, 2017, No. 6, P. 64–75. (In Russian)

Таблица 1. Состав исследованных продуктов
Table 1. The composition of the researched products

Продукт Product	Тип полимера Polymer type	Молекулярный вес, млн Да Molecular weight, MDa
Флораам AN110VHM	Сополимер Copolymer	10–12
Флораам 5115VHM	Терполимер Terpolymer	14–15
Флораам 5220VHM	Терполимер Terpolymer	12–14
Superpusher SAV226	Терполимер Terpolymer	3–5
Флораам AN125VHM	Сополимер Copolymer	10–12
Флораам AN132VHM	Сополимер Copolymer	9–11
Superpusher SAV333	Терполимер Terpolymer	3–5
Superpusher SAV55	Сополимер Copolymer	5–7
Superpusher SAV37	Сополимер Copolymer	4–6

ве акриламида (АМД) и акрилата натрия (АА). Повышение температуры может быть разрушительным для стабильности полимера в связи с гидролизом полиакриламида, который происходит в коллекторе (Жанг (1995), Ванг и др. (2008), Ю и др. (2007), Левитт и др. (2008, 2010)). Дополнительная анионная активность в цепочке полимера в присутствии двухвалентных катионов, таких как Ca^{2+} и Mg^{2+} , приводит к падению уровня вязкости полимерного раствора. Также может наблюдаться частичное выпадение осадка (Моради-Араги и Доу (1987), Райлс (1988)). Таким образом, для более высоких температур применяемые реагенты должны быть более устойчивыми.

Включение других мономеров, таких как НВП, в цепочку полимера подразумевает ограничение гидролиза и обеспечение прочности при температурах до 120 °С (Гайллард и др. (2010), Вермолен и др. (2011)). Тем не менее включение мономера НВП увеличивает стоимость и снижает молекулярный вес Mw, а конечный продукт становится в 2–3 раза дороже и требует увеличения дозировки для обеспечения необходимой вязкости в коллекторе (Гайллард и др. (2014)). Включение сульфонированных мономеров, таких как АТБС, также может в определенной степени увеличить прочность (Паркер (1993)) при одновремен-

ном сокращении затрат по сравнению с НВП и с меньшим воздействием на молекулярный вес.

Несмотря на то, что этот вопрос широко изучается в разных лабораториях мира, насколько нам известно, лишь одна компания сообщила об использовании и эффективности полимеров, содержащих АТБС, для повышения нефтеотдачи на месторождении (Пичинелли и др. (2015)). В этом случае пластовая температура не превышала 76 °С, и в соответствии с предварительными результатами ожидается рост добычи нефти на уровне 10,4 %.

Наконец, в последнем из существующих решений (Лебланк и др. (2015)) используется новый модифицированный полимер, содержащий АТБС, обеспечивающий значительное увеличение фактора сопротивления при 85 °С по сравнению со стандартными сульфонированными образцами. Этот полимер может использоваться в гораздо меньших концентрациях для достижения необходимого фактора сопротивления по сравнению с обычным сульфонированным сополимером, что открывает перспективы в направлении разработки и применения более экономичных физико-химических методов увеличения нефтеотдачи (МУН) при высокой минерализации и высокой температуре.

ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ

Все изученные полимеры были получены из промышленных партий. Образцы предоставлялись в порошковой форме. Характеристики продуктов приведены в табл. 1. Молекулярный вес определялся вискозиметрическим методом. В табл. 1 сверху вниз уровень АТБС увеличивается. Все исследованные полимеры Флораам содержат менее 35 мол. % АТБС, в то время как Superpusher SAV55 и SAV37 имеют большую степень полимеризации, а Superpusher SAV226 и SAV333 содержат НВП.

ПОДГОТОВКА РАСТВОРА ПОЛИМЕРА

Составы солевых растворов, используемых для подготовки полимера, приведены в табл. 2.

В табл. 2 специальный параметр R^+ определяется как коэффициент веса двухвалентных катионов, деленный на общее количество катионов:

$$R^+ = \frac{\sum(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})}{\sum(\text{Na}^+ + \text{K}^+ + \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{H}^+)}$$

Каждый солевой раствор был отфильтрован в вакууме через мембрану Миллипор 0,22 мкм для удаления любой пыли и/или нерастворимых частиц. Солевые растворы были обработаны азотом. Все растворы полимера были приготовлены в полностью анаэробной камере (уровень кислорода <10 ч/млрд) при концентрации 5000 ppm с использованием механической мешалки при 500 об/мин в течение 2 часов, а затем оставлены отстаиваться в течение 10 часов.

ЗАМЕРЫ ВЯЗКОСТИ

Значения вязкости растворов полимера измерялись с использованием вискозиметра модели Brookfield LVT, оборудованного адаптером UL и двойным кожухом, соединенным с термостатом. Для того чтобы на вязкость не влияло присутствие воздуха при открытии ампул или во время проведения замеров, ампулы открывались и замеры проводились в анаэробной камере.

ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ

Испытания полимерных растворов проводились при полностью анаэробных условиях в стерильной камере

Таблица 2. Состав солевых растворов в ppm
Table 2. The composition of saline solutions in ppm

Соли Salts	Подтоварная вода Produced water	Морская вода Sea water	Модель подтоварной воды SPW	Модель морской воды SSW	Мягкая вода DW
NaCl	83 500	48 580	80 000	30 000	376
KCl	4540	1802			16
CaCl ₂ · 2H ₂ O	9600	3826	6000	3000	103
MgCl ₂ · 6H ₂ O	5410	6063			22
Na ₂ SO ₄	140	181			
N _a HCO ₃	150	84			
Общее количество растворенных частиц The total amount of dissolved particles	98 011	55 828	84 531	32 265	480
R+	0,085	0,081	0,049	0,065	0,164



Рис. 1. Стерильная камера Jacomex GP T-4, используемая для замеров термической стабильности образца

Fig. 1. The Jacomex GP T-4 sterile chamber, used for measuring the thermal stability of a sample

Jacomex GP T-4 с медным катализатором для удаления любых следов кислорода (рис. 1) по методу, описанному Сирайтом и др. (2010). Замеры кислорода проводились с использованием прибора M700XTM компании Mettler Toledo, оборудованного двумя датчиками InPro 6950TM O2. Чувствительность щупа составляла 0,1 ч/млрд в жидкой фазе. Все полимерные растворы были перелиты в цилиндры из нержавеющей стали (150 мл) в стерильной камере. Цилиндры были помещены в печь при температуре, схожей с пластовыми условиями. Влияние температуры на полимерный раствор определялось путем периодического измерения вязкости раствора в течение 1 года.

В качестве реометра использовался вискозиметр Brookfield LVT 085 с адаптером UL при скорости 6 об/мин. Значения вязкости измерялись в анаэробной стерильной камере, чтобы кислород не попадал в контейнеры старения рас-

твора при их открытии. Замеры проводились при температуре 25 °С в целях обеспечения шкалы более высокой вязкости по сравнению с температурой 90–120 °С. Таким образом, значения вязкости были более точными, а на стабильность меньше влияла погрешность вискозиметра. Для оценки термостабильных свойств термостойких полимеров замеры проводились при температуре 85 °С. Во время старения некоторые образцы извлекались при помощи ацетона, остаточный продукт анализировался по данным процессов 1Н и 13С ЯМР.

СТАБИЛЬНОСТЬ ПОЛИМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ РАЗНЫЕ УРОВНИ АТБС, В ЖЕСТКОМ СОЛЕВОМ РАСТВОРЕ

Вопрос порога температуры для использования обычного анионного полиакриламида (НРАМ) и полимеров, содержащих АТБС, до сих пор остается открытым. Важно определить состав, который должен использоваться в зависимости от минерализации, жесткости и температуры. На этом этапе исследования терполимеры Flopaam 5115VHM и Flopaam 5220VHM, а также сополимеры Flopaam AN110VHM, Flopaam AN125VHM

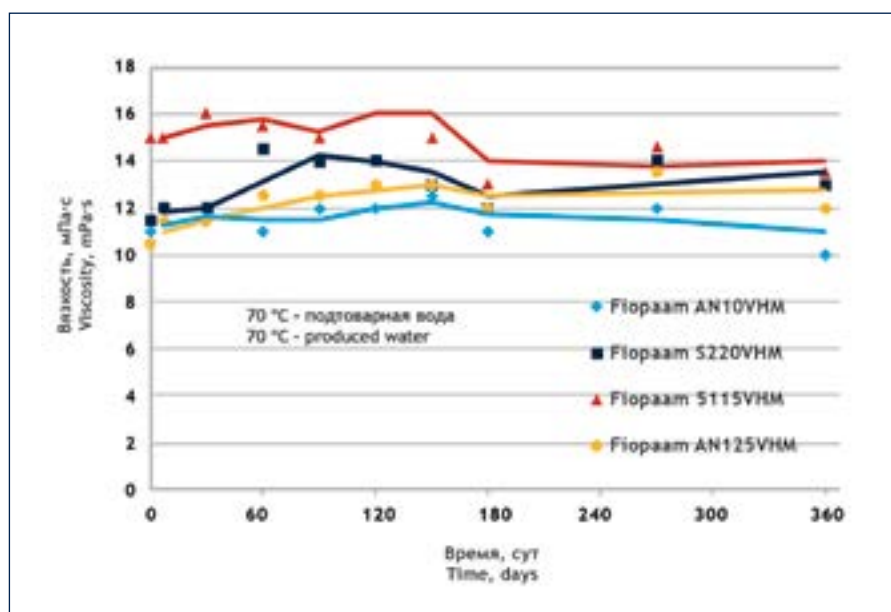


Рис. 2. Термическая стабильность полимерных растворов (1500 ppm) в подтоварной воде при температуре 70 °С

Fig. 2. The thermal stability of polymer solutions (1500 ppm) in produced water at a temperature of 70 °C

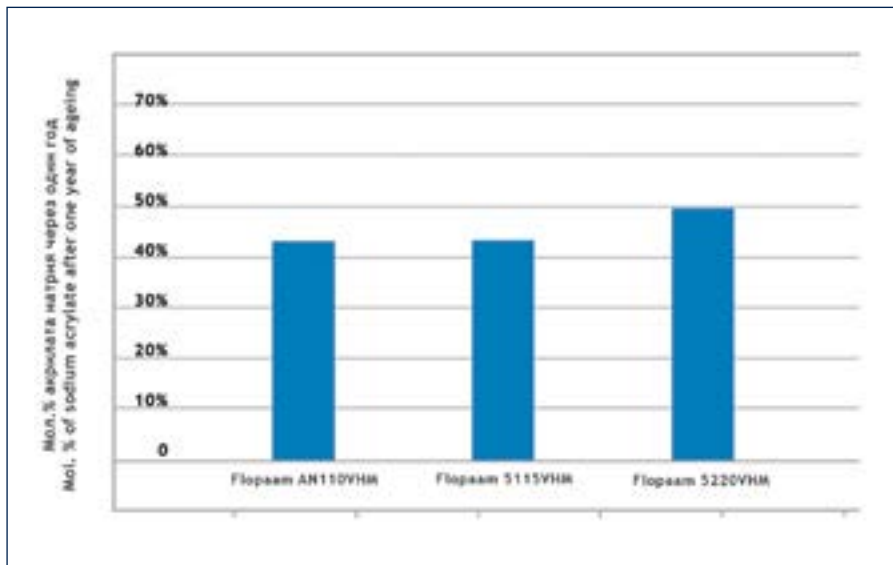


Рис. 3. Конечный уровень акриловой кислоты, %, для каждого из полимеров в подтоварной воде при температуре 70 °C через 1 год

Fig. 3. The final level of acrylic acid, %, for each of the polymers in the produced water at a temperature of 70 °C in one year

и Флораам AN132VHM (табл. 1) в концентрации 1500 ppm были подвергнуты старению в течение одного года в подтоварной воде и морской воде (табл. 2) при температурах 70, 85 и 95 °C. Проводился мониторинг вязкости с течением времени.

СТАБИЛЬНОСТЬ В ПОДТОВАРНОЙ ВОДЕ ПРИ 70 °C

Все сульфонируемые полимеры подвергались старению при температуре 70 °C в подтоварной воде, выбранной для испытания в связи с более высоким уровнем жесткости и общей минерализации.

Проводился мониторинг изменения вязкости с течением времени, обобщенные результаты представлены на рис. 2.

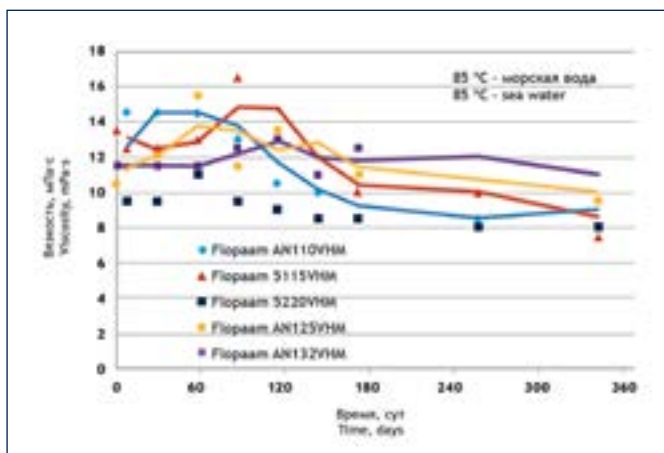
Результаты показывают, что все полимеры стабильны с течением времени при температуре 70 °C в растворе с большим содержанием соли. Низкий уровень АТБС является достаточным для обеспечения стабильности. Интерпретация результатов на ядрах 1Н и 13С ЯМР показывает, что количество акриловой кислоты (АА) в цепочке полимера значительно увеличилось после 1 года старения для Флораам

AN110VHM, Флораам 5115VHM и Флораам 5220VHM (рис. 3). Интересно, что общий гидролиз не превышает 46 мол. % для трех продуктов, несмотря на то что их начальный состав был разным. Изначально в цепочке полимера Флораам AN110VHM, в отличие от Флораам 5115VHM и Флораам 5220VHM, не содержится акрилат натрия. Флораам 5220VHM изначально содержит наибольший уровень акриловой кислоты, это может объяснить, почему конечное количество акриловой кислоты через год немного выше у Флораам 5220VHM по сравнению с Флораам AN110VHM и Флораам 5115VHM. Однако максимальный уровень гидролиза 46 мол. % у полимеров в результате старения при температуре 70 °C не влияет на вязкость с течением времени для растворов, приготовленных на подтоварной воде.

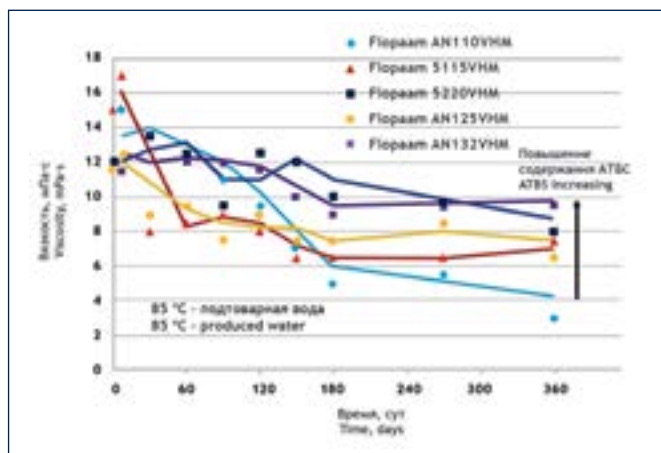
СТАБИЛЬНОСТЬ В МОРСКОЙ ВОДЕ И ПОДТОВАРНОЙ ВОДЕ ПРИ 85 °C

Применение полимеров, содержащих АТБС, обычно оправданно для температур выше 70 °C. Стабильность оценивалась за один год в жестких солевых растворах морской воды и подтоварной воды при 85 °C (рис. 4).

Как можно видеть, изменение вязкости со временем зависит от состава солевого раствора. В морской воде полимеры Флораам AN132VHM, Флораам 5220VHM и Флораам AN125VHM, содержащие значительное количество АТБС, относительно более стабильны по сравнению с Флораам AN110VHM и Флораам 5115VHM



а) а)



б) б)

Рис. 4. Термическая стабильность полимерных растворов (1500 ppm) при 85 °C: а) в морской воде; б) в подтоварной воде

Fig. 4. The thermal stability of polymer solutions (1500 ppm) at 85 °C: а) in sea water; б) in the produced water

НОВЫЙ ЭТАП РАЗВИТИЯ КОМПАНИИ ТЕРМОН НА РОССИЙСКОМ РЫНКЕ

Термон, компания с многолетним опытом в сфере промышленного обогрева, открывает собственное производство в России. Рынок в России и близлежащих Евразийских странах является важным стратегически и многообещающим, поэтому открытие производства на территории России – это ключевое и приоритетное инвестирование Термон. Компания уже зарекомендовала себя как надежный поставщик товаров и услуг обогрева, о чем свидетельствуют реализованные проекты. Возможность поставок товаров местного производства играет важную роль при выборе поставщика в России и будет являться значительным фактором нашего успеха в региональных проектах. Расширение возможностей в России лишь укрепляет нацеленность Термон на мировое лидерство в промышленном технологическом обогреве.



**ТЕРМОН – РЕШЕНИЯ
В ОБЛАСТИ ПРОМЫШЛЕННОГО
ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ОБОГРЕВА**

Подразделение в России:

ООО «Термон Евразия»

101000, Россия, г. Москва,

Чистопрудный бульвар 17, стр. 1

Бизнес-центр «Бульварное кольцо», 8 этаж

Тел.: +7 495 411 7038

Факс: +7 495 411 7038 доб. 221

Эл. почта: moscow@thermon.com

Производство в России:

143530, Россия, Московская область,

г. Дедовск, ул. Гагарина 18А

Тел.: +7 498 316 4118

www.thermon.com

ООО «Термон Евразия» оказывало содействие в проектировании систем обогрева проектного института компании Роснефть (АО «Газпромнефть»). Полный проект включает в себя 200 км трубопроводов с системой электрообогрева, в состав которой вошли саморегулирующиеся кабели и система на основе скин-эффекта ThermTrac.

15 000 м
Общая длина электрообогрева

36 000 м
Общая длина ThermTrac

Роснефть / Сузунское месторождение
Сузунское нефтяное месторождение расположено в Красноярском крае России. Наравне с месторождениями Лодочное, Тагуйское и Ванкорское относится к Ванкорскому блоку. Извлекаемые запасы нефти Сузунского месторождения перекачиваются по трубопроводу через центральную сборочную станцию на Ванкорском месторождении.

Проект системы электрообогрева газоперерабатывающей Установки (ГПУ-1) был выполнен ООО «Термон Евразия» в соответствии с согласованным генеральным проектированием ООО «ЛУКОЙЛ-ИжевградНИИнефтепроект».

40 %
Защита от конденсата

60 %
Защита от замерзания

15 200 м
Общая длина электрообогрева

3 шкафа управления

ЛУКОЙЛ / Ставрополь
ООО «Термон Евразия» оказало содействие в работе компании ЛУКОЙЛ, включая контроль соблюдения требований к энергоэффективности объектов. Техническое исполнение выполнено в Ставропольском крае, Россия. Данный комплекс (ГПУ-1) построенный на предприятии «Ставрополь» – это первый шаг компании ЛУКОЙЛ в развитии географии и возможности по переработке попутного нефтяного газа (ПНГ) с месторождения компании ЛУКОЙЛ в российском секторе Каспийского моря. Мощность конденсатной и электрообогревной установок составляет 2 млрд кВт в год.

Системы электрообогрева, спроектированные ООО «Термон Евразия», необходимы для защиты топливного газа от конденсации.

1 000 м
Общая длина электрообогрева

3 шкафа управления

Газпромнефть-МНПЗ
АО «Газпромнефть-МНПЗ», лидер в производстве высокооктанового топлива и дизеля, обеспечивает примерно 40% топливного спроса в Московском регионе. Установленная производительность НПЗ составляет примерно 12,15 млн. тонн нефти в год.

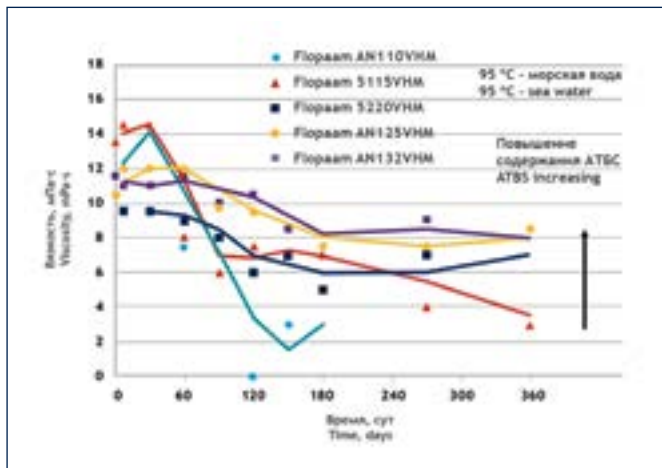
Новый комплекс ПК-2Б, разработанный компанией ОАО «Сургутнефтегаз» создан для получения высокооктановых компонентов бензина мощностью 2 миллиона тонн в год. Система электрообогрева была спроектирована компанией ООО «Термон Евразия» совместно с проектным институтом ООО «Ленгазпромнефтегаз», она включает в себе саморегулирующиеся кабели и более 270 нагревательных контуров на основе кабелей с минеральной изоляцией.

10 %
Технологический обогрев

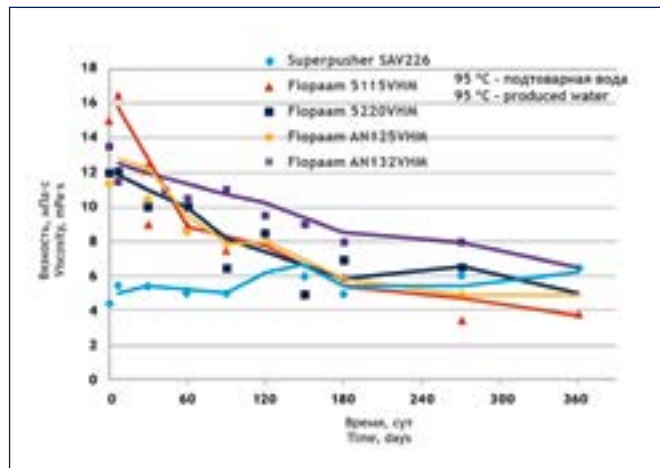
90 %
Технологический обогрев

50 000 м
Общая длина электрообогрева

Сургутнефтегаз / Киришинефтеоргсинтез
ООО «КИНЕФ» – один из крупнейших нефтеперерабатывающих заводов в северо-западной части России. Завод производит нефтепродукты с высокими показателями качества по производительности и экологическим характеристикам – моторное топливо, ароматические углеводороды, жидкие парафины, хлорированные и изолирующие материалы.



а) а)



б) б)

Рис. 5. Термическая стабильность полимерных растворов (1500 ppm) при 95 °С: а) в морской воде; б) в подтоварной воде
Fig. 5. The thermal stability of polymer solutions (1500 ppm) at 95 °C: a) in sea water; b) in the produced water

с меньшим содержанием АТБС. Вязкость растворов Floaram AN132VHM и Floaram AN125VHM осталась равной начальному значению, при этом наблюдалось снижение на 20 % для Floaram 5220 VHM. Выбор оптимизированного полимера заключался в выборе между составами Floaram 5115VHM и Floaram AN125VHM. Эти результаты резко контрастируют с данными для тех же полимеров в подтоварной воде. С этим солевым раствором все изучаемые полимерные растворы показали снижение вязкости, при этом Floaram AN132VHM сохраняет наиболее прочные связи, демонстрируя лишь 20 % снижения вязкости за период старения, равный одному году. Floaram 5220VHM, содержащий акрилат натрия и меньшее количество АТБС по сравнению с Floaram AN125VHM, более стабилен в течение первых 9 мес испытания. Фактически Floaram AN125VHM содержит больше акриламида по сравнению с Floaram 5220VHM. Гидролиз этих компонентов происходит очень быстро и при высоком уровне содержания кальция и магния, при этом наблюдается снижение вязкости. Наличие акрилата натрия в Floaram 5220VHM может сдерживать это снижение вязкости. Однако после одного года старения конечная вязкость для обоих полимеров приблизительно одинакова (приблизительно 7 мПа·с). Выбор оптимизированного полимера будет производиться между составами Floaram AN132VHM и Floaram 5220VHM.

СТАБИЛЬНОСТЬ В МОРСКОЙ ВОДЕ И ПОДТОВАРНОЙ ВОДЕ ПРИ 95 °С

Все полимеры подвергались старению при температуре 95 °С в обоих солевых растворах (рис. 5).

При 95 °С в морской воде (рис. 5а) уровень АТБС, необходимый для поддержания вязкости, с течением времени становится очень важным, поскольку его отсутствие в данных условиях может привести к менее чем 50%-й остаточной вязкости после 6 мес старения. В этих условиях Floaram AN132VHM и Floaram AN125VHM показали себя как наиболее прочные, с потерей только 30 % начальной вязкости в течение года. В растворе Floaram AN110VHM выпал осадок через 3 месяца, а раствор Floaram 5115VHM пока-

зал потерю 75 % начальной вязкости в течение 1 года.

Для исследований в подтоварной воде был включен в испытания Superpusher SAV226, содержащий НВП. Для большей наглядности Floaram AN110VHM был исключен из графика (рис. 5б). В подтоварной воде большинство выбранных полимеров с уровнем содержания АТБС от низкого до среднего не являются достаточно прочными для предотвращения значительного снижения вязкости с течением времени. Единственный полимер, который остается полностью стабильным, – это Superpusher SAV226. Интересно, что вязкость раствора Floaram AN132VHM с концентрацией 1500 ppm остается такой же после 1 года старения, как и вязкость раство-

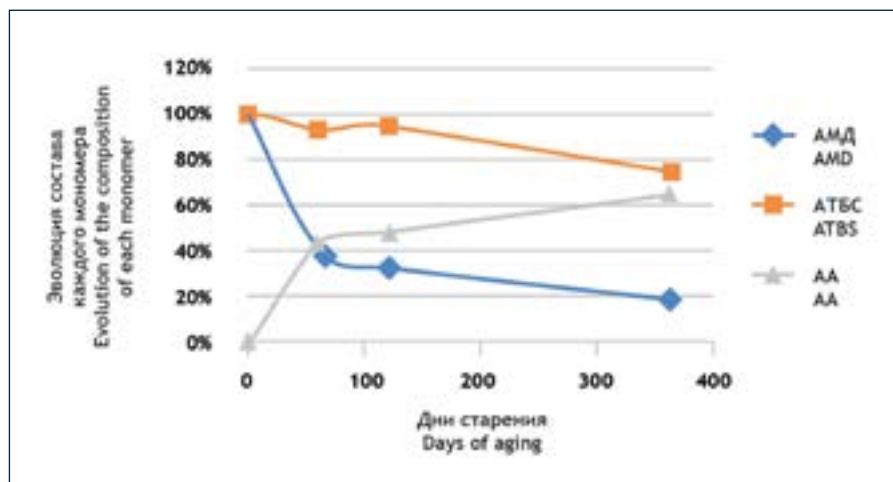


Рис. 6. Изменение химического состава Floaram AN132VHM со старением при 95 °С
Fig. 6. The changes in the chemical composition of Floaram AN132VHM with aging at 95 °C

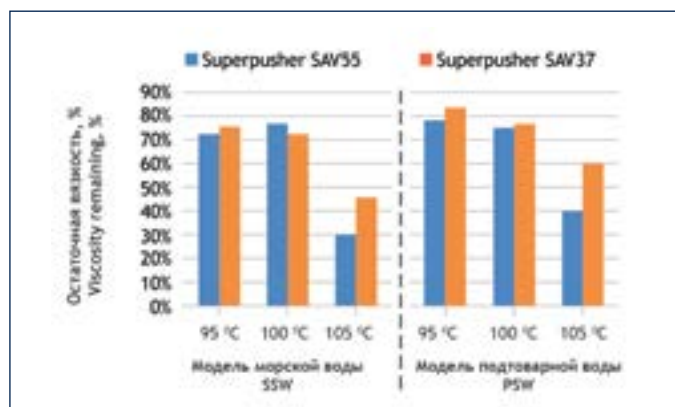


Рис. 7. Остаточная вязкость, % от первоначальной вязкости, после 1 года старения растворов Superpushers SAV55 и SAV37 при температуре 95, 100 и 105 °C

Fig. 7. The residual viscosity, % of initial viscosity, after one year of aging of Superpushers SAV55 and SAV37 solutions at 95, 100 and 105 °C

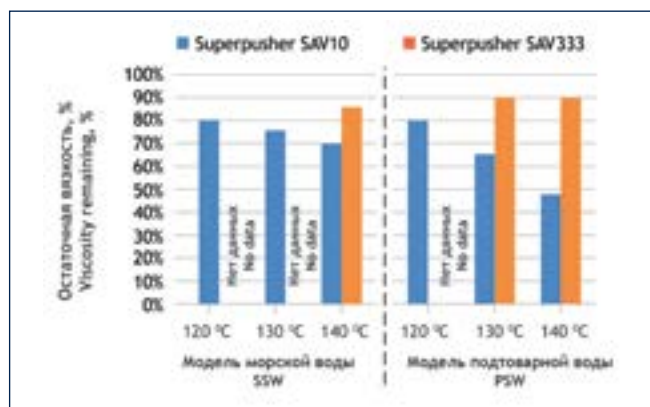


Рис. 8. Остаточная вязкость, % от первоначальной вязкости, после 6 месяцев старения растворов Superpushers SAV10 (2800 ppm) и SAV333 (3000 ppm) при температуре 120, 130 и 140 °C

Fig. 8. The residual viscosity, % of initial viscosity, after 6 months of aging of Superpushers SAV10 (2800 ppm) and SAV333 (3000 ppm) solutions at 120, 130 and 140 °C

ра Superpusher SAV226 с концентрацией 2000 ppm. Таким образом, рекомендуется применение Floраам AN132VHM как наиболее эффективного и экономичного реагента, поскольку время пребывания в коллекторе незначительно превышает 1 год. Анализ ЯМР Floраам AN132VHM был проведен во время его старения в подтоварной воде (рис. 6). Относительное изменение для каждого мономера приводилось начиная от 100 % акриламида, 100 % АТБС и 0 % акриловой кислоты. Содержание акриловой кислоты приведено в абсолютных мол. %. Резкое возрастание уровня содержания акриловой кислоты в сочетании с пропорциональным снижением акриламида происходит в первые три месяца, что объясняется быстрым гидролизом акриламида до акриловой кислоты при 95 °C. Затем рост замедляется, что является результатом сочетания гидролиза акриламида и АТБС. Паркер (1993) сообщает, что при 90 °C гидролиз АТБС не происходит, однако его исследование проводилось только в течение 60 дней. Он также говорит о том, что в отношении гидролиза АТБС наблюдается автокаталитический процесс, когда значительное количество акрилата присутствует в цепочке полимера. Это может объяснять изменение тенденции, наблюдаемой в гидролизе АТБС после 4 мес старения в нашем исследовании. В этот период количество акриловой кислоты достаточно большое для начала катализации

гидролиза АТБС, при этом приблизительно 25 % подвергается гидролизу после 1 года. Конечное содержание акрилата натрия достигает 65 мол. %. Столь высокий уровень в сочетании с Ca^{2+} и Mg^{2+} из солевого раствора объясняет снижение вязкости в подтоварной воде для полимеров с наименьшим содержанием АТБС и отсутствием НВП (рис. 5б).

С учетом этих результатов была проведена оценка полимеров с повышенными уровнями АТБС по сравнению с Floраам AN132VHM. Для этой цели растворы Superpusher SAV55 и SAV37 с концентрацией 2000 ppm подвергались старению в течение 1 года при температуре 95, 100 и 105 °C в солевых растворах моделей подтоварной и морской воды. Графическое представление снижения вязкости через год по сравнению с начальным уровнем приведено на рис. 7. Повышение содержания АТБС в полимере расширяет диапазон стабильности до 100 °C. Для Floраам AN132VHM снижение на 50 % наблюдалось при 95 °C в морской воде, а для Superpusher SAV55 и SAV37 75 % начальной вязкости сохранялось даже после 1 года старения при температуре до 100 °C в обоих солевых растворах. При температуре 105 °C раствор Superpusher SAV37 потерял 55 % от своей начальной вязкости в модели морской воды по сравнению только с 40 % в модели подтоварной воды. Хотя модель подтоварной воды –

более соленый раствор по сравнению с моделью морской воды, ее $R+$ (табл. 2) значительно ниже по сравнению с аналогичным показателем модели морской воды. Это также параметр, который должен учитываться при выборе полимерного раствора с точки зрения стабильности. Как описывалось в предыдущем исследовании (Гайллард и др. (2014)), оптимизация полимеров, содержащих АТБС и НВП, может обеспечивать стабильность при температуре до 120 °C. Были проведены эксперименты, результаты которых, представленные на рис. 8, показывают, что границы температуры могут быть расширены до 140 °C при использовании полимеров на основе НВП (Superpusher SAV333) в жестком солевом растворе или полимеров с даже большим уровнем АТБС (Superpusher SAV10). Superpusher SAV10 демонстрирует высокий уровень стабильности при температуре до 140 °C с более чем 60%-м уровнем остаточной вязкости после 6 месяцев старения при температуре 140 °C в условиях сильно соленого раствора.

СТАБИЛЬНОСТЬ ПОЛИМЕРОВ С ОТНОСИТЕЛЬНО НИЗКИМ СОДЕРЖАНИЕМ АТБС В МЯГКОЙ ВОДЕ ПРИ 120 °C

Сирият (2010) сообщает о стабильности НРАМ (анионного полиакриламида) и сополимеров акриламида – АТБС в отсутствие двухвалентных катионов и

кислорода. Растворы НРАМ были способны сохранять не менее половины начальной вязкости в течение 8 лет при температуре 100 °С и 2 года – при температуре 120 °С. Такая же стабильность наблюдалась для сополимеров акриламида – АТБС. В опыте Сирайта тенденция к потере вязкости наблюдалась в течение всего периода старения и происходила в соответствии с законом Аррениуса. 25 % потери вязкости наблюдалось при температуре 120 °С после 1 года старения. В настоящем исследовании аналогичный эксперимент был проведен с Flopaam AN125VMH и Flopaam AN132VHM в течение 6 мес при 120 °С в мягкой воде (воде с низкой минерализацией и небольшим содержанием двухвалентных катионов с относительно высоким $R+$). Результаты эксперимента представлены на рис. 9. Повышение вязкости наблюдалось в течение 30 первых дней, затем показатель стабилизировался. Это повышение происходило в связи с быстрым гидролизом компонентов акриламида и АТБС (Паркер (1993)) при температуре 120 °С. Данные результаты свидетельствуют о том, что в мягкой воде полимеры с относительно невысоким уровнем содержания АТБС могут использоваться при температуре до 120 °С, что напрямую согласуется с заключением Сирайта. Таким образом, повысить стабильность полимеров можно путем подготовки воды, закачки ее с удалением двухвалентных катионов. Такой метод позволяет использовать менее прочные реагенты (т. е. более экономичные), при этом можно достичь гораздо более высокой вязкости при такой же дозировке полимера. Капитальные затраты на подготовку воды в таких случаях могут быть компенсированы экономией на эксплуатационных затратах за счет сокращения удельных затрат и уменьшения дозировки реагентов.

НАЧАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СТАБИЛЬНОСТИ НОВОГО КЛАССА ТЕРМОСТОЙКИХ ПОЛИМЕРОВ

Как описано в работе Лебланка и др. (2015), новый класс полимеров, называемых термостойкими, может представлять большой интерес с точки зрения применения в высокотемпературных

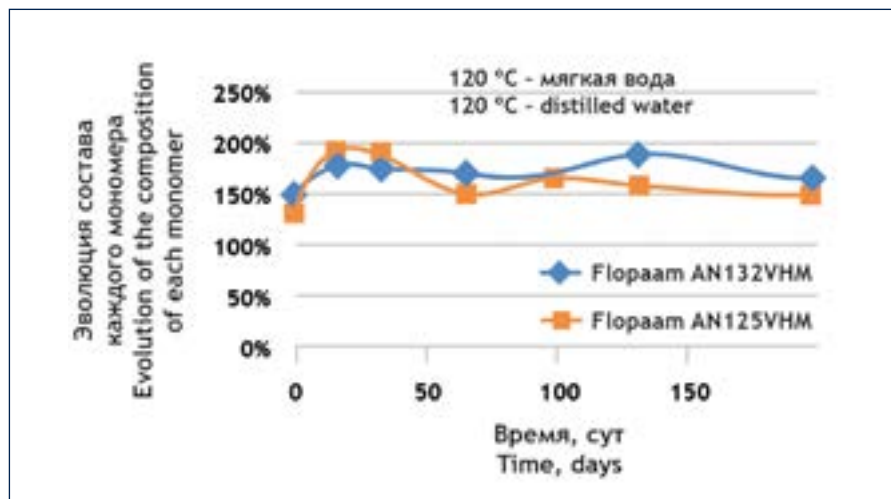


Рис. 9. Термическая стабильность полимерных растворов (2000 ppm) при 120 °С в мягкой воде
Fig. 9. Thermal stability of polymer solutions (2000 ppm) at 120 °С in distilled water

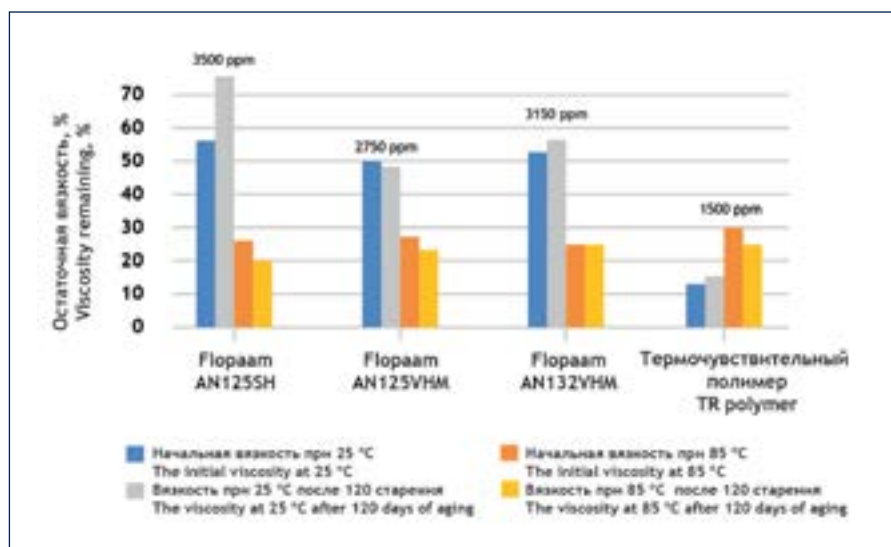


Рис. 10. Термическая стабильность полимерных растворов при 90 °С. Дозировки полимеров для достижения вязкости 25 мПа·с при 85 °С без старения приведены на графике
Fig. 10. Thermal stability of polymer solutions at 90 °С. Dosages of polymers to achieve a viscosity of 25 mPa·s at 85 °С without aging are shown in the scheme

коллекторах. Попадая в раствор, термостойкие полимеры могут повышать вязкость раствора по мере повышения температуры и/или уровня минерализации. Проведенные исследования свидетельствуют о потенциальном и дополнительном интересе к этим полимерам при закачке в пористую среду. Дозировка по сравнению со стандартными полимерами может быть существенно снижена, что приведет к существенной экономии проектов МУН при высокой температуре и высоком уровне минерализации. На рис. 10 представлено сравнение процессов старения растворов полимеров,

содержащих АТБС, с термостойким полимером. Концентрация каждого полимера была отрегулирована для обеспечения вязкости 25 мПа·с при температуре 85 °С. Термическая стабильность обеспечивалась при температуре 90 °С. В этом конкретном случае солевой раствор был относительно мягким (общее количество растворенных частиц – 17 тыс., концентрация двухвалентных катионов – 307 ppm).

На рисунке видно, что для всех полимеров AN требуется увеличение дозировки (до 3150 ppm) для достижения 25 мПа·с при 85 °С, в то же время для термостой-

0+

нефть и газ. ХИМИЯ

19-я специализированная выставка современных технологий и оборудования для нефтяной, газовой и химической промышленности

в рамках выставки

IV Пермский нефтегазовый форум

10-13
октября
2017

Генеральный
партнёр выставки
Группа организаций
ПАО «ЛУКОЙЛ»
в Пермском крае



ВЫСТАВОЧНОЕ ОБЪЕДИНЕНИЕ

ПЕРМСКАЯ
ЯРМАРКА



Официальная
поддержка:

Правительство
Пермского края

Торгово-выставочный центр:
614094, г. Пермь,
шоссе Космонавтов, 59
+7 (342) 264-64-15
www.oilperm.ru

кого полимера необходимо повышение содержания АТБС только до 1500 ppm. Вязкость при комнатной температуре для термостойкого полимера намного меньше, чем для всех остальных (15 вместо 50 мПа·с), что может быть дополнительным преимуществом для растворения, обращения и перекачки раствора на поверхности, а также приемистости в более холодной призабойной зоне. Кроме того, низкая концентрация и низкий уровень вязкости при снижении температуры и/или минерализации могут быть использованы для подготовки подтоварной воды, содержащей остаточное количество полимера. Единственный способ убедиться в сохранении термостабильных свойств – проведение замеров при 85 °С. После 120 дней старения все полимеры остаются достаточно стабильными. Термостойкий полимер сохраняет термостабильные свойства после старения. Использование такого полимера для проектов МУН при высоких температурах является полезным с точки зрения экономики, поскольку он обеспечивает такой же уровень вязкости в растворе, более высокий коэффициент удерживания в пористой среде и стабильность при дозировке, приблизительно вдвое меньшей по сравнению с обычными полимерами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Термическая стабильность полимеров на основе АТБС обеспечивалась при разных условиях минерализации и температуры. Представленные результаты

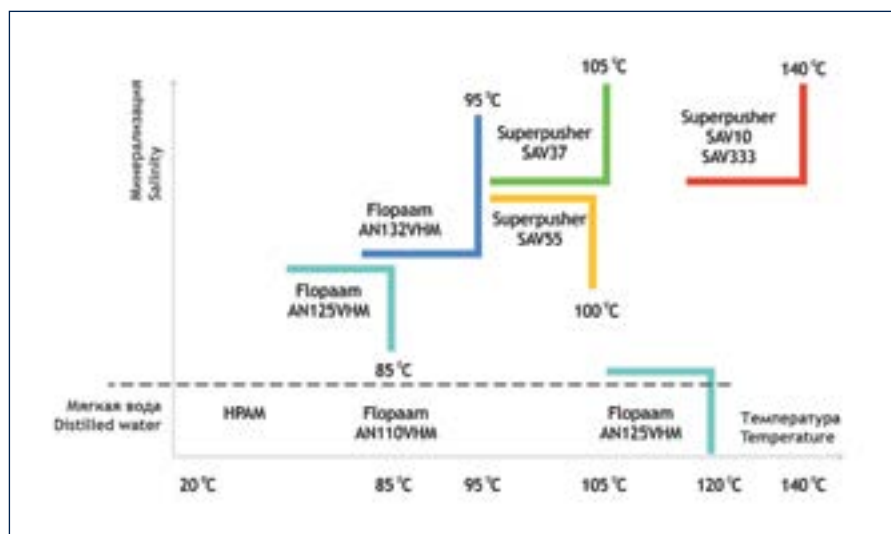


Рис. 11. Критерии выбора полимера в зависимости от минерализации солевого раствора и температуры

Fig. 11. The criteria of choosing a polymer depending on salinity of the solution and the temperature

позволяют сделать определенные рекомендации по выбору оптимизированных полимеров для высокотемпературных коллекторов, данные в обобщенном виде приведены на рис. 11.

В целом по результатам исследования можем сделать следующие выводы:

- 1) повышение содержания АТБС в цепочке полимера приводит к улучшению стабильности полимера в жестком растворе и при высокой температуре;
- 2) гидролиз АТБС в Flopaam AN132VHM происходит при температуре выше 95 °С, что приводит к меньшей устойчивости к воздействию двухвалентных катионов и снижению вязкости раствора с течением времени;

3) полимеры, содержащие более высокий уровень АТБС (более 35 мол. %), являются более прочными и обеспечивают термическую стабильность при температуре до 140 °С в жестком растворе;

4) термостойкие полимеры обеспечивают такой же уровень стабильности, как и соответствующие стандартные продукты, требующие намного меньшей дозировки для достижения необходимой вязкости в коллекторе. Они обеспечивают инновационный и экономичный вариант для высокотемпературных коллекторов. Исследования поведения термостойких полимеров в пористой среде все еще продолжаются.

Литература:

1. Delaplace P., Delamaide E., Roggero F., Renard G. History Matching of a Successful Polymer Flood Pilot in the Pelican Lake Heavy Oil Field (Canada). In: Proceedings of SPE Annual Technical Conference and Exhibition (ATCE 2013) at New Orleans, Louisiana, USA, 30 September – 2 October 2013. Vol. 1, SPE 166256, P. 2150–2166.
2. Gaillard N., Giovannetti B., Favéro C., Caritey J.P., Dupuis G., Zaitoun A. New Water Soluble NVP Acrylamide Terpolymers for Use in EOR in Harsh Conditions. Presented at the SPE Improved Oil Recovery Symposium, Tulsa, Oklahoma, USA, 12–16 April 2014. SPE 169108.
3. Laoroongroj A., Gumpenberger T., Clemens T. Polymer Flood Incremental Oil Recovery and Efficiency in Layered Reservoirs Including Non-Newtonian and Viscoelastic Effects. Presented at the SPE Annual Technical Conference, Amsterdam, 27–29 April 2014. SPE 170657.
4. Leblanc T., Braun O., Thomas A., Divers T., Gaillard N., Favéro C. Rheological Properties of Stimuli-Responsive Polymers in Solution to Improve the Salinity and Temperature Performances of Polymer-Based Chemical Enhanced Oil Recovery Technologies. Presented at the SPE Enhanced Oil Recovery Conference held in Kuala Lumpur, Malaysia, 11–13 August 2015. SPE 174618.
5. Levitt D.B., Pope G.A., Jouenne S. Chemical Degradation of Polyacrylamide Polymers Under Alkaline Conditions. In: Proceedings of the 2010 SPE Improved Oil Recovery Symposium held in Tulsa, Oklahoma, USA, 24–28 April 2010. Vol. 1, SPE 129879, P. 970–978.
6. Levitt D.B., Pope G.A. Selection and Screening of Polymers for Enhanced-Oil Recovery. Presented in Tulsa, Oklahoma, USA, 19–23 April 2008. SPE 113845.
7. Manichand R.N., Moe Soe Let K.P., Gil L., et al. Effective Propagation of HPAM Solutions through the Tambaredjo Reservoir during a Polymer Flood. 2013. SPE Prod & Oper 28 (4): 358–368. SPE-164121-PA.
8. Moe Soe Let K.P., Manichand R.N., and Seright R.S. Polymer Flooding a ~500-cp Oil. Presented at the SPE Improved Oil Recovery Symposium, Tulsa, Oklahoma, USA, 14–18 April 2012. SPE-154567-MS.
9. Moradi-Araghi A. and Doe P.H. Hydrolysis and Precipitation of Polyacrylamides in Hard Brines at Elevated Temperatures. 1987, SPE Res Eng 2 (2): 189–198. SPE-13033-PA.

10. Gaillard N., Giovannetti B., Leblanc T., Thomas A., Braun O., Favéro C. Selection of Customized Polymers to Enhance Oil Recovery from High Temperature Reservoirs. Presented at Society of Petroleum EngineersSource SPE Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference, 18–20 November 2015, Quito, Ecuador. SPE-177073-MS.
11. Pandey A., Suresh K.M., Jha M.K., Tandon R., Punnapully B.S., Kalugin M., Khare A., Beliveau D. Chemical EOR Pilot in Mangala Field: Results of Initial Polymer Flood Phase. Presented at the SPE Improved Oil Recovery Symposium. Tulsa, Oklahoma, USA, 14–18 April 2012. SPE 154159.
12. Parker W.O. Jr. and Lezzi A. Hydrolysis of Sodium-2-Acrylamido-2-Methylpropanesulfonate Copolymers at Elevated Temperature in Aqueous solution via ¹³C n.m.r. Spectroscopy. *Polymer*, 1993. 34 (23): 4913–4918.
13. Pizzinelli C.S., Masserano F., Dresda S., Cimino R., Braccalenti E., Ahmed AbdElRahman. Polymer Injection as EOR Technology: Application in North African Field from Lab Analysis to Project Start-Up. Presented at 12th Offshore Mediterranean Conference, Ravenna, Italy, 25–27 March 2015 [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://shop.ome.it/en-IT/polymer-injection-as-eor-technology-application-in-north-african-field-from-lab-analysis-to-project-start-up/product-detail/?srch=masserano&submit=Search&id_product=1416 (дата обращения: 15.06.2017).
14. Ryles R.G. Chemical Stability Limits of Water-Soluble Polymers Used in Oil Recovery Processes. *SPE Res Eng* 3 (1): 23–34. 1988. SPE-13585-PA.
15. Seright R.S., Campbell A., Mozley P., Han P. Stability of Partially Hydrolyzed Polyacrylamides at Elevated Temperatures in the Absence of Divalent Cations. *SPE Journal*, 2010, 15(02), 341–348.
16. Vermolen E.C.M., van Haasterecht M.J.T., Masalmeh S.K., Faber M.J., Boersma D.M., Gruenenfelder M. Pushing the Envelope for Polymer Flooding Towards High-Temperature and High-Salinity Reservoirs with Polyacrylamide Based Ter-Polymers. Presented at the SPE Middle East Oil and Gas Show and Conference, Manama, Bahrain, 25–28 September 2011. SPE 141497.
17. Wang D., Han P., Shao Zh., Seright R.S. Sweep Improvement Options for the Daqing Oil Field. Presented at SPE/DOE Symposium on Improved Oil Recovery, 22–26 April 2006, Tulsa, Oklahoma, USA. SPE-99441-MS.
18. You Q., Zhao F.L., Wang Y.F., and Mu L.N. Comparison of the Properties of Injected and Released Polyacrylamide in Polymer Flooding. *Journal of Beijing University of Chemical Technology*. 34(4) 2007.414–417.
19. Zhang J. *The EOR Technology*. Beijing, Petroleum Industry Publishing Company of China, 1995.

References:

1. Delaplace P., Delamaide E., Roggero F., Renard G. History Matching of a Successful Polymer Flood Pilot in the Pelican Lake Heavy Oil Field (Canada). In: *Proceedings of SPE Annual Technical Conference and Exhibition (ATCE 2013) at New Orleans, Louisiana, USA, 30 September – 2 October 2013*. Vol. 1, SPE 166256, P. 2150–2166.
2. Gaillard N., Giovannetti B., Favro C., Caritey J.P., Dupuis G., Zaitoun A. New Water Soluble NVP Acrylamide Terpolymers for Use in EOR in Harsh Conditions. Presented at the SPE Improved Oil Recovery Symposium, Tulsa, Oklahoma, USA, 12–16 April 2014. SPE 169108.
3. Laoroongroj A., Gumpenberger T., Clemens T. Polymer Flood Incremental Oil Recovery and Efficiency in Layered Reservoirs Including Non-Newtonian and Viscoelastic Effects. Presented at the SPE Annual Technical Conference, Amsterdam, 27–29 April 2014. SPE 170657.
4. Leblanc T., Braun O., Thomas A., Divers T., Gaillard N., Favro C. Rheological Properties of Stimuli-Responsive Polymers in Solution to Improve the Salinity and Temperature Performances of Polymer-Based Chemical Enhanced Oil Recovery Technologies. Presented at the SPE Enhanced Oil Recovery Conference held in Kuala Lumpur, Malaysia, 11–13 August 2015. SPE 174618.
5. Levitt D.B., Pope G.A., Jouenne S. Chemical Degradation of Polyacrylamide Polymers Under Alkaline Conditions. In: *Proceedings of the 2010 SPE Improved Oil Recovery Symposium held in Tulsa, Oklahoma, USA, 24–28 April 2010*. Vol. 1, SPE 129879, P. 970–978.
6. Levitt D.B., Pope G.A. Selection and Screening of Polymers for Enhanced-Oil Recovery. Presented in Tulsa, Oklahoma, USA, 19–23 April 2008. SPE 113845.
7. Manichand R.N., Moe Soe Let K.P., Gil L., et al. Effective Propagation of HPAM Solutions through the Tambaredjo Reservoir during a Polymer Flood. 2013. *SPE Prod & Oper* 28 (4): 358–368. SPE-164121-PA.
8. Moe Soe Let K.P., Manichand R.N., and Seright R.S. Polymer Flooding a ~500-cp Oil. Presented at the SPE Improved Oil Recovery Symposium, Tulsa, Oklahoma, USA, 14–18 April 2012. SPE-154567-MS.
9. Moradi-Araghi A. and Doe P.H. Hydrolysis and Precipitation of Polyacrylamides in Hard Brines at Elevated Temperatures. 1987, *SPE Res Eng* 2 (2): 189–198. SPE-13033-PA.
10. Gaillard N., Giovannetti B., Leblanc T., Thomas A., Braun O., Favro C. Selection of Customized Polymers to Enhance Oil Recovery from High Temperature Reservoirs. Presented at Society of Petroleum EngineersSource SPE Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference, 18–20 November 2015, Quito, Ecuador. SPE-177073-MS.
11. Pandey A., Suresh K.M., Jha M.K., Tandon R., Punnapully B.S., Kalugin M., Khare A., Beliveau D. Chemical EOR Pilot in Mangala Field: Results of Initial Polymer Flood Phase. Presented at the SPE Improved Oil Recovery Symposium. Tulsa, Oklahoma, USA, 14–18 April 2012. SPE 154159.
12. Parker W.O. Jr. and Lezzi A. Hydrolysis of Sodium-2-Acrylamido-2-Methylpropanesulfonate Copolymers at Elevated Temperature in Aqueous solution via ¹³C n.m.r. Spectroscopy. *Polymer*, 1993. 34 (23): 4913–4918.
13. Pizzinelli C.S., Masserano F., Dresda S., Cimino R., Braccalenti E., Ahmed AbdElRahman. Polymer Injection as EOR Technology: Application in North African Field from Lab Analysis to Project Start-Up. Presented at 12th Offshore Mediterranean Conference, Ravenna, Italy, 25–27 March 2015. Access mode: http://shop.ome.it/en-IT/polymer-injection-as-eor-technology-application-in-north-african-field-from-lab-analysis-to-project-start-up/product-detail/?srch=masserano&submit=Search&id_product=1416 (Access date: 15.06.2017).
14. Ryles R.G. Chemical Stability Limits of Water-Soluble Polymers Used in Oil Recovery Processes. *SPE Res Eng* 3 (1): 23–34. 1988. SPE-13585-PA.
15. Seright R.S., Campbell A., Mozley P., Han P. Stability of Partially Hydrolyzed Polyacrylamides at Elevated Temperatures in the Absence of Divalent Cations. *SPE Journal*, 2010, 15(02), 341–348.
16. Vermolen E.C.M., van Haasterecht M.J.T., Masalmeh S.K., Faber M.J., Boersma D.M., Gruenenfelder M. Pushing the Envelope for Polymer Flooding Towards High-Temperature and High-Salinity Reservoirs with Polyacrylamide Based Ter-Polymers. Presented at the SPE Middle East Oil and Gas Show and Conference, Manama, Bahrain, 25–28 September 2011. SPE 141497.
17. Wang D., Han P., Shao Zh., Seright R.S. Sweep Improvement Options for the Daqing Oil Field. Presented at SPE/DOE Symposium on Improved Oil Recovery, 22–26 April 2006, Tulsa, Oklahoma, USA. SPE-99441-MS.
18. You Q., Zhao F.L., Wang Y.F., and Mu L.N. Comparison of the Properties of Injected and Released Polyacrylamide in Polymer Flooding. *Journal of Beijing University of Chemical Technology*. 34(4) 2007.414–417.
19. Zhang J. *The EOR Technology*. Beijing, Petroleum Industry Publishing Company of China, 1995.