

واژه‌های کلیدی:

آکريل آميد
ازدياد برداشت نفت
استات کروميووم
هيدروژل‌هاي جاذب آب

کاربرد هیدروژل‌های بر پایه پلی آکريل آميد در ازدياد برداشت نفت

سحر اميري

تهران، دانشگاه آزاد اسلامي، واحد علوم و تحقيقات، گروه مهندسي پليمر

چکیده ...

تنها ۱۰ درصد از مخازن نفتي ايران داراي ساختار شني هستند و باقي مخازن کشور ساختاري کربناته دارند. بنابر اين بخش نسبتاً زيادي از نفت موجود در اين مخازن سنگين بوده، با روش‌هاي معمولي قابل استحصال نيست. به منظور انتقال مواد هيدروکربوري از ماتريس به شکاف مخازن و بالا بردن بهره‌وري مخازن نياز به استفاده از روش‌هاي ازدياد برداشت نفت است. اين روش‌ها عبارتند از روش‌هاي حرارتي، شيميائي، ميكروبي و تزريق امتزاجي / غيرامتزاجي گاز. روش‌هاي شيميائي شامل تزريق موادي از جمله پليمرها، مواد فعال سطحي و حلال‌ها و ترکيبات مختلف شيميائي درون چاه به منظور کاهش کشش سطحي دو فاز و بهبود تحرک نفت خام در مخازن است. پليمرهاي مورد استفاده به منظور ازدياد برداشت نفت عموماً برپايه آکريل آميد هستند که پليمری مصنوعي محلول در آب است و به دليل قيمت مناسب، حلاليت در آب تحت شرايط گوناگون و قابليت تهيه آن به صورت غير يوني، آنيوني و کاتيوني و همچنين قابليت دست يابي به وزن‌هاي مولکولي بالا و متفاوت در ازدياد برداشت نفت بسيار مورد توجه قرار گرفته است. در اين مقاله تشکيل هيدروژل‌هاي برپايه آکريل آميد و عوامل موثر بر کارايي اين هيدروژل‌ها مورد بررسي قرار مي‌گيرد.

*پست الكترونيكي مسئول مکاتبات:

s.amiri@srbiau.ac.ir

۱ مقدمه

آبکافت هستند که با عامل اتصال عرضی استات کرومیم منجر به تولید ژل شده و در صنعت نفت مورد استفاده قرار می‌گیرد [۲۱]. ساختارهای مختلفی از پلی‌آکریل آمید و عامل اتصال عرضی در صنعت نفت مورد استفاده قرار می‌گیرند از جمله پلی‌آکریل‌آمید آبکافت شده دارای وزن مولکولی بالا/کرومیم‌استات (III)، پلی‌آکریل‌آمید نیمه‌آبکافت با وزن مولکولی پایین/کرومیم‌استات (III)، پلی‌آکریل‌آمید آبکافت شده/کرومیم‌پروپیونات (III)، پلی‌آکریل‌آمید آبکافت شده/کرومیم‌لاکتیک/کربوکسیلات و پلی‌آکریل‌آمید آبکافت شده/آلومینیوم‌سیترات [۸-۵]. انتخاب هر یک از انواع ژل پلیمرهای فوق وابسته به هزینه، در دسترس بودن مواد اولیه، زمان ژل شدن پلیمر مورد نظر، میزان کاهش نفوذپذیری نسبت به سیال نامطلوب به سیال مطلوب، میزان مقاومت ژل پلیمر در گرادیان فشارهای بالا در محیط متخلخل (ماتریس)، میزان مقاومت ژل پلیمر، خواص رئولوژی و فیلتر شدن ژل‌های پلیمری، توانایی در وارد شدن به شکاف‌ها و مجاری ریز تا اعماق زیاد و فاصله بیشتر از دهانه چاه، پایداری در برابر دماهای زیاد و عوامل زیست محیطی است. رایج‌ترین دسته از ژل پلیمرهای مورد استفاده در مخازن نفتی، پلی‌آکریل‌آمید نیمه‌آبکافت با وزن مولکولی پایین/کرومیم‌استات (III) است. در این تحقیق پلیمرهای نیمه آبکافت پلی‌آکریل‌آمید در ازدیاد برداشت نفت و عوامل موثر بر کارایی این هیدروژل‌ها مورد بررسی قرار می‌گیرد [۸-۴].

۲ پلیمرهای نیمه آبکافت پلی‌آکریل‌آمید در ازدیاد برداشت نفت

روش‌های ازدیاد برداشت نفت و بهینه‌سازی عملیات میدان نفتی، در حال حاضر اهمیت بسیار زیادی را در صنعت نفت و گاز به خود معطوف کرده است و موجب تحقیقات گسترده‌ای در این زمینه شده است. تطبیق‌پذیری پلیمرهای نیمه‌آبکافت پلی‌آکریل‌آمید کمپلکس داده شده با استات کرومیم (III)، این پلیمر را به پرمصرف‌ترین ژل پلیمری در کاربردهای ازدیاد برداشت میدان‌های نفتی تبدیل کرده است. در این مقاله عوامل موثر بر سینتیک واکنش، رئولوژی، زمان ژل شدن و خواص ساختاری پلیمرهای نیمه‌آبکافت پلی‌آکریل‌آمید مورد بررسی قرار می‌گیرند. در جامعه امروز قیمت بالای نفت و افزایش تقاضا در تولید نفت، با اوج تولید نفت جهانی در دهه اخیر همراه شده است که موجب شده است که کمبود انرژی به شدت جامعه بشری را تحت

طبق آمارهای ارائه شده بیشتر مخازن نفتی بزرگ و اصلی کشور، نیمه دوم عمر خود را سپری می‌کنند و به منظور حفظ تداوم تولید، دسترسی به سقف تولید مشخص شده در برنامه ششم توسعه از سوی وزارت نفت، افزایش میزان تولید و همچنین افزایش طول عمر مخازن نفتی کشور نیاز به استفاده از روش‌های ازدیاد برداشت نفت است [۳-۱]. با توجه به این‌که اغلب میدان‌های نفتی ایران از نوع کربناته شکاف‌دار با ذخایر قابل توجهی هستند، لذا بخش زیادی از نفت موجود در ایران نفت سنگین است که استخراج آن به آسانی میسر نیست و نیاز به استفاده از روش‌های ازدیاد برداشت نفت وجود دارد. انتخاب روش به منظور استخراج بیشتر نفت، تحت تأثیر متغیرهای متعددی از جمله شرایط دوره‌ای عمر مخزن، نوع نفت خام درون مخزن، نوع سنگ مخزن، در دسترس بودن سیال تزریقی و غیره قرار می‌گیرد [۴-۲]. همچنین تولید آب اضافی از چاه‌های تولیدی نفت و گاز یکی از چالش‌های عمده در مهندسی نفت است. برای غلبه بر مشکل تولید آب اضافی روش‌های شیمیایی و مکانیکی مختلفی مورد بررسی قرار گرفته است. روش‌های مکانیکی به دلیل هزینه بالای عملیات، تأسیسات سرچاهی مورد نیاز در محل عملیات و عدم کنترل خوب آب مخازن باعث گردیده است که این روش چندان مورد استفاده قرار نگیرد. روش‌های شیمیایی متعددی در عملیات انسداد آب مورد استفاده قرار می‌گیرد. یکی از این روش‌ها تزریق سامانه‌های ژل‌های پلیمری با وزن مولکولی بالا به مخازن است که از تولید آب اضافی در چاه‌های تولیدی نفت و گاز جلوگیری می‌کند. هیدروژل‌های پلیمری، ساختارهای سه بعدی آب‌دوست با قابلیت متورم شدن در آب برپایه پلیمری قابل حل در آب، عامل شبکه ساز (یون فلزی یا عامل آلی) و حلال (آب) هستند. با اضافه کردن عامل شبکه ساز به محلول آبی پلیمر، محصول به دست آمده ژلانت نام دارد که می‌تواند در شرایط دمایی و مخزنی مورد نظر شبکه سه بعدی ژل پلیمری را تشکیل دهد [۶-۳].

ژل پلیمر حاصل به صورت سیال وارد شکاف یا ناحیه با نفوذپذیری بالا شده و با گذشت زمان به صورت توده جامد در می‌آید، ژل پلیمرهای حاصل موجب کاهش تولید آب اضافی، انسداد یا ایجاد انحراف در مسیر حرکت آب در چاه و در نتیجه افزایش تولید نفت می‌شود. هیدروژل‌های مورد استفاده در صنعت نفت عموماً برپایه آکریل‌آمید نیمه

پلیمری اتصال عرضی شده شیمیایی به عنوان ژل پلیمر شبکه‌ای شناخته می‌شود که در همه حلال‌هایی که قادر به شکستن شبکه‌های شیمیایی نیستند، غیر قابل انحلال است. هیدروژل‌ها زمانی تشکیل می‌شوند که ژل در آب متورم شده، حجم ژل به مقدار تعادلی برسد. هیدروژل‌ها با نام‌های ژل پاسخگو یا ژل حساس به عامل تحریک نیز مطرح می‌شوند [۱۶ و ۱۷].

اولین مطالعات در زمینه ژل آکریل‌آمید شبکه‌ای شده در سال ۱۹۶۰ توسط وایت صورت گرفت که نشان داد درجه تورم آکریل‌آمید با N,N-متیلن بیس آکریل‌آمید (BIS) با افزایش چگالی، کاهش می‌یابد [۱۷]. در سال ۱۹۷۱، نسبت‌های مختلف اتصال دهنده آکریل‌آمید در نسبت ثابت درجه تورم، توسط ریچارد و تمپل مورد بررسی قرار گرفت. بررسی حجم انتقالی ژل پلی‌آکریل‌آمید از سال ۱۹۸۴ آغاز شد. هیروکاوا بیان کرد که ژل پلیمر N-ایزوپروپیل آکریل‌آمید غیر یونی با افزایش دما، منقبض می‌شود. پلی‌آکریل‌آمید (PAM) و کوپلیمرهای بر پایه آکریل‌آمید به دلیل مزایای بسیار زیاد و محدوده وسیع کاربردی، بسیار مورد توجه قرار گرفته است و طی سالیان دراز در مراکز تحقیقاتی مورد بررسی قرار گرفته‌اند.

وزن مولکولی بالا، گرانیروی بالای محلول در غلظت‌های پلیمر پایین و آب‌دوستی این پلیمرها، این ژل‌های پلیمری برای تغییر رئولوژی، لخته‌سازی و کاهش اصطکاک مورد استفاده قرار می‌گیرند. پلیمرهای بر پایه پلی‌آکریل‌آمید غالباً در تصفیه آب، تولید کاغذ، پردازش و استخراج مواد معدنی و صنعت نفت مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۸ و ۱۹].

اخیراً، پلی‌آکریل‌آمید نیمه‌آبکافت یا پلیمرهای بر پایه آکریل‌آمید و استات کرومیم (III) به طور گسترده در تشکیل ژل پلیمرهای مورد استفاده در صنعت نفت کاربرد دارند [۸ و ۲۰].

۴ کاربردهای HPA_m/استات کرومیم (III) در تولید نفت

ژل HPA_m/استات کرومیم (III) در سال ۱۹۸۸ توسعه یافت که شامل تشکیل ژل آبی با پلی‌آکریل‌آمید شبکه‌ای شده یا پلی‌آکریل‌آمید نیمه‌آبکافت با کمپلکس کربوکسیلات Cr(III) بود. عامل اتصال عرضی پلی‌آکریل‌آمید، مخلوطی از یون‌های Cr(III) شامل آنیون‌های با وزن مولکولی پایین کربوکسیلات مانند استات است. استات کرومیم (III) به دلیل پایداری در شرایط مختلف مخزن و همچنین زمان ژل شدن طولانی و غیرسمی بودن در مقایسه با کرومیم (VI) (که

فشار قرار دهد [۴-۱]). قیمت سوخت مایع و بی‌ثباتی قیمت، با کاهش تولید ارزان و ساده نفت، افزایش می‌یابد و بدون کاهش هزینه‌های اقتصادی، زیست‌محیطی، اجتماعی و سیاسی این مشکل بی‌سابقه حل نخواهد شد [۴ و ۵]. به دلیل کاهش نرخ اکتشاف ذخایر جدید، روش‌های افزایش بازیافت نفت (EOR) گزینه‌ای بسیار مطلوب در راستای تعدیل تولید نفت از مخازنی است که در گذشته، بیشینه مقدار تولید را داشته‌اند [۳ و ۴].

فرآیندهای ازدیاد برداشت اغلب شامل تزریق موادی است که به طور طبیعی در مخزن وجود ندارد مانند پلیمر، فوم، حلال‌ها، و سطوح فعال و به روش‌های حرارتی، شیمیایی و تزریق حلال دسته‌بندی می‌شوند. تزریق پلیمر جزء روش‌های ازدیاد برداشت شیمیایی است که از سال ۱۹۵۰ مورد بررسی و از سال ۱۹۸۰ مورد استفاده قرار گرفته است. لایه پلیمری در مخازن ماسه سنگ ۴ برابر بیشتر از مخازن کربناته، مورد استفاده قرار می‌گیرد [۶]. این فرایند بر پایه استفاده از پلیمرهای محلول در آب با وزن مولکولی بالا به عنوان مواد افزودنی سیلاب زنی به منظور کنترل حرکت سیال در مخازن، بهبود بازده رفت و برگشت و افزایش تولید نفت مورد استفاده قرار می‌گیرد. در اغلب موارد تزریق لایه‌های پلیمری در فرایند یک سوم پایانی لایه آب انجام می‌گیرد. در میدان نفتی، رایج‌ترین پلیمرهای بر پایه آب مورد استفاده، پلی‌آکریل‌آمید و پلی‌ساکاریدها (پلیمرهای زیستی) هستند [۷-۱۰]. پلیمرهای بر پایه آب همچنین می‌توانند با کاتیون‌های فلزی-معدنی به داخل مخازن تزریق شوند، که در این‌گونه موارد ژل پلیمری از واکنش بین محلول پلیمری و عامل اتصال عرضی تشکیل می‌شود [۱۰ و ۱۱].

فرمول‌بندی ژل پلیمر حاوی پلی‌آکریل‌آمید نیمه‌آبکافت (HPA_m) یا کوپلیمر آکریل‌آمید و یون اتصال عرضی کرومیم (III) (مانند استات کرومیم (III)) به طور گسترده در صنعت نفت و گاز برای تغییر مشخصات فرایندهای ازدیاد برداشت، مهر و موم چاه‌های باز و مخازن متروکه مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۵-۱۲].

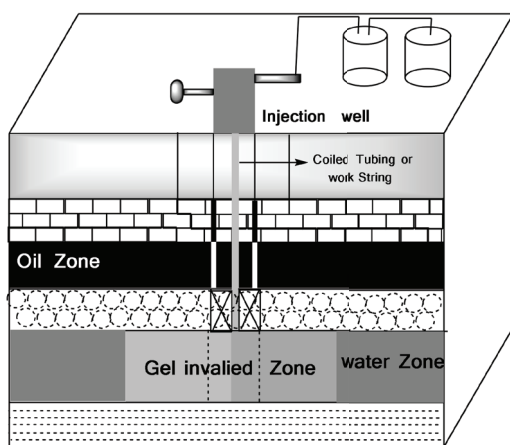
۳ ژل پلیمر آکریل‌آمید شبکه‌ای شده

ژل پلیمری حالتی از ماده است که دارای خواص همزمان جامد و مایع است. هنگامی که مولکول‌های اتصال دهنده به محلول پلیمری اضافه می‌شود، مولکول‌های پلیمر بیشتر از طریق اتصالات کووالانسی شیمیایی، شبکه‌ای شده و شبکه پلیمری سه بعدی دائمی تشکیل می‌شود. شبکه

نفوذپذیری بالا از طریق منحرف کردن جریان در مناطق اشباع نفت، می‌شود. از سال ۱۹۸۹ تا سال ۱۹۹۲، تزریق پلی‌آکریل‌آمید نیمه‌آبکافت/استات کرومیم (III) در مخازن موجب افزایش ذخیره نفت تا ۱,۲۰۰,۰۰۰ استوک بشکه‌ای می‌شود [۱۳].

در چاه تولید نفت یا گاز، تولید بیش از حد آب باعث کاهش کارایی چاه، افزایش هزینه‌های عملیاتی و همچنین مهاجرت شن و ماسه در دیواره‌های چاه نزدیک به مخزن می‌شود که ممکن است منجر به زوال تولیدی مخزن شود. پلی‌آکریل‌آمید نیمه‌آبکافت/استات کرومیم (III) موجب انسداد آب ناخواسته در چاه و بهبود بازیابی هیدروکربن از دیواره‌های چاه و خود مخزن می‌شود. این ژل پلیمرها در مناطق با نفوذپذیری بالا قرار می‌گیرند و در مناطق اشباع از آب به شدت نفوذ آب را کاهش می‌دهند، بنابراین جریان آب در مناطق مسدود می‌شود. در مخازن کربنات و ماسه سنگ، ژل پلیمرهای پلی‌آکریل‌آمید نیمه‌آبکافت/استات کرومیم (III)، تولید آب را ۷۵ تا ۹۰ درصد کاهش می‌دهد [۲۳].

ژل پلیمرهای پلی‌آکریل‌آمید نیمه‌آبکافت/استات کرومیم (III) می‌توانند به طور موثر در شرایط عملیاتی مختلف مورد استفاده قرار گیرند. ژل شدن پلیمرهای پلی‌آکریل‌آمید نیمه‌آبکافت/استات کرومیم (III) با رشد دانه از تجمعات پیش ژل مورد بررسی قرار می‌گیرد که مولکول‌های قابل انحلال در آب تشکیل شده از بیش از یک مولکول HPAm در محلول HPAm حاصل، حضور دارد و تشکیل ژل می‌دهند. هنگامی که ژل پلیمر به داخل مخزن تزریق می‌شود، تجمع پیش ژل اتفاق می‌افتد و غشاهای سنگ مخزن بسته به اندازه و وزن مولکولی، آن‌ها را حفظ می‌کنند. این تجمعات ممکن است مسیرهای جریان را مسدود و تشکیل ژل را متوقف سازند. بررسی خواص ژل پلیمر



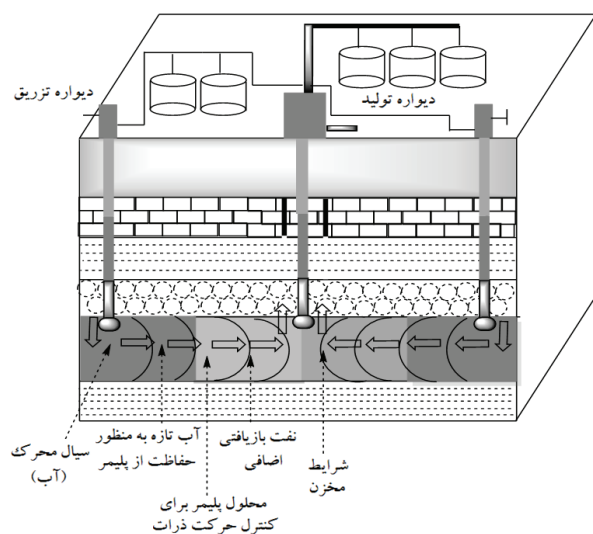
شکل ۲ منطقه عملیاتی با استفاده از ژل پلیمر فشرده.

ترکیبی سرطان‌زا است)، عامل شبکه‌ای کننده مناسبی در مقایسه با ترکیبات Cr(III) غیرآلی است [۱۲].

پلی‌آکریل‌آمید نیمه‌آبکافت/استات کرومیم (Partially Hydrolyzed Polyacrylamide (HPAm)) با موفقیت در مخازن تزریق شد که در کاهش نسبت آب به نفت تولیدی از دیواره‌ها، مسدود کردن آب یا گاز و همچنین ایجاد فشار موثر و آب‌بندی سوراخ‌های دیواره مخازن، موفق عمل کرد. ژل پلیمر پلی‌آکریل‌آمید نیمه‌آبکافت/استات کرومیم (III) (HPAm/Acetate Cr(III)) با مخلوط کردن استات کرومیم (III) با محلول پلی‌آکریل‌آمید نیمه‌آبکافت حاصل، به وسیله پمپ حفاری سیار به محل مورد نظر تزریق می‌شود [۱۳ و ۲۴-۲۱].

شکل‌های ۱، ۲ و ۳، طرح‌واره کاربردهای ژل پلیمر پلی‌آکریل‌آمید نیمه‌آبکافت/استات کرومیم (III) را نشان می‌دهد. پلی‌آکریل‌آمید نیمه‌آبکافت/استات کرومیم (III) برای مسدود کردن فشار حفاری نزدیک دیواره مخازن و تولید مایعات ناخواسته مورد استفاده قرار گرفت که در تخلیه چاه‌هایی که عمر اقتصادی آن‌ها رو به پایان بود موثر واقع شد. فشار ژل حفاری برای مسدود کردن چاه‌ها با سوراخ باز در دیواره افقی نیز مورد استفاده قرار گرفته است [۱۳ و ۲۱].

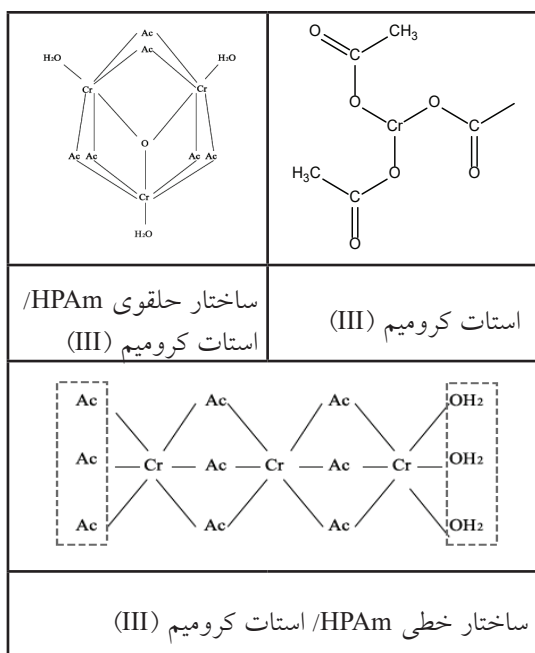
تزریق پلی‌آکریل‌آمید نیمه‌آبکافت/استات کرومیم (III) در مخازن شکاف‌دار طبیعی و مجاری متخلخل با نفوذپذیری بالا مورد استفاده قرار گرفته‌اند. این فرآیند موجب کاهش جریان پلیمر تزریقی در شبکه‌هایی با شکستگی بزرگ یا مناطق با



شکل ۱ تزریق ژل پلیمر به منظور کنترل جنبش ذرات

احاطه کرده و مولکول‌های آب به عنوان لیگاند‌های انتهایی عمل می‌کنند. ساختار استات کرومیم (III) در محلول آبی وابسته به pH محلول است و عمدتاً به صورت تریمر حلقوی یا تریمر خطی است (شکل ۴). اگرالات و لیگاند‌های استات عموماً در استات کرومیم (III) تجاری حضور دارند [۳۲].

مشخص شده است که استات کرومیم (III) از طریق گروه‌های عاملی آمید (موجود در پلی‌آکریل‌آمید نیمه‌آبکافت) با HPAm اتصالات عرضی تشکیل نمی‌دهد و از طریق اتصالات گروه‌های عاملی کربوکسیلات (نیمه‌آبکافت) شامل اتصالات کووالانسی کئوردینانسی شکل می‌گیرد. شکل ۵ نشان می‌دهد که اتصالات کووالانسی کئوردینانسی بین کرومیم (III) با دو مولکول کربوکسیلات موجود در دو مولکول پلیمر آکریل‌آمید تشکیل می‌شود [۳۳ و ۲۱]. علاوه بر این، واکنش‌پذیری HPAm وابسته به جز گروه کربوکسیلات است که به عنوان درجه آبکافت مطرح می‌شود که در محدوده ۲ تا ۲۰ درصد برای HPAm به شکل ژل پلیمر است [۳۴]. جدا شدن استات از کرومیم (III) گام به گام با اتصال HPAm به کرومیم (III) و جدا شدن لیگاند استات رخ می‌دهد و عمدتاً ساختار الیگومری کرومیم (III) در استات کرومیم دیده می‌شود و ژل‌های پلیمری تهیه شده با HPAm حفظ می‌شود [۲۷]. ساختار شیمیایی پلیمرهای پلی‌آکریل‌آمید نیمه‌آبکافت / استات کرومیم (III) به عنوان فرایند تبادل لیگاند اساسی مورد بررسی قرار گرفته است [۳۵].



شکل ۴ ساختارهای مختلف استات کرومیم (III)

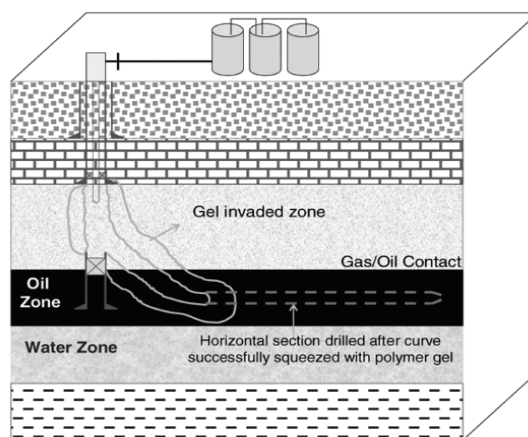
برای کارایی مناسب ژل حاصل در طی عملیات تزریق بسیار مهم است [۲۶].

۵ سینتیک واکنش ژل پلیمرهای پلی‌آکریل‌آمید نیمه‌آبکافت / استات کرومیم (III)

علاوه بر سینتیک پلیمرهای پلی‌آکریل‌آمید/کرومیم (III) بر پایه منابع مختلف کرومیم (III) (به ویژه نمک‌های غیرآلی)، فرمولاسیون شیمی اتصال عرضی ژل پلیمرهای پلی‌آکریل‌آمید نیمه‌آبکافت / استات کرومیم (III) با فرمول‌بندی نمک‌های غیرآلی کرومیم (III) بسیار متفاوت است. پیشنهاد شده است که ژل پلیمرهای پلی‌آکریل‌آمید نیمه‌آبکافت / کرومیم (III) در مقایسه با پلیمرهای پلی‌آکریل‌آمید نیمه‌آبکافت / استات کرومیم (III) از نظر ترمودینامیکی بسیار ناپایدار هستند. ماهیت عوامل اتصال عرضی و سینتیک پلیمرهای پلی‌آکریل‌آمید نیمه‌آبکافت / استات کرومیم (III) همچنان مورد بررسی است [۱۵ و ۲۰ و ۲۷].

پلیمرهای پلی‌آکریل‌آمید نیمه‌آبکافت (HPAm) از طریق واکنش آبکافت پلی‌آکریل‌آمید غیر یونی با اسید یا باز صورت می‌گیرد. واکنش کوپلیمر شدن بین آکریل‌آمید و آکرلیک‌اسید یا آمین‌دار کردن پلی‌آکريلات ادامه می‌یابد. دو واکنش اول رایج‌ترین روش در تولید تجاری HPAm است. در تولید تجاری، بیشینه نرخ تبدیل حدود ۹۶ تا ۹۷ درصد است [۳۰]. استات کرومیم (III) پارامغناطیس است و دارای گشتاور مغناطیسی بزرگ و موثری است [۳۱].

این عامل شبکه‌ای کننده، ساختار سه بعدی فلزی دارد که در آن شش پل استات به وسیله اکسیژن با سه یون فلزی اتصال برقرار کرده، بنابراین چهار اکسیژن کربوکسیلات هر یون کرومیم را



شکل ۳ تزریق ژل برای آب‌بندی چاه

براساس رزونانس مغناطیسی هسته‌ای واکنش اتصال عرضی پلیمرهای پلی‌آکریل‌آمید نیمه‌آبکافت / استات کرومیم (III) با نسبت زمان استراحت (T_2) با سرعت اتصال مولکول‌های پلیمر به کرومیم (III) رابطه دارد [۸ و ۲۰]. با توجه به مشاهدات تجربی، واکنش ژل پلیمرهای پلی‌آکریل‌آمید نیمه‌آبکافت / استات کرومیم (III) به صورت معادله (۲) است:

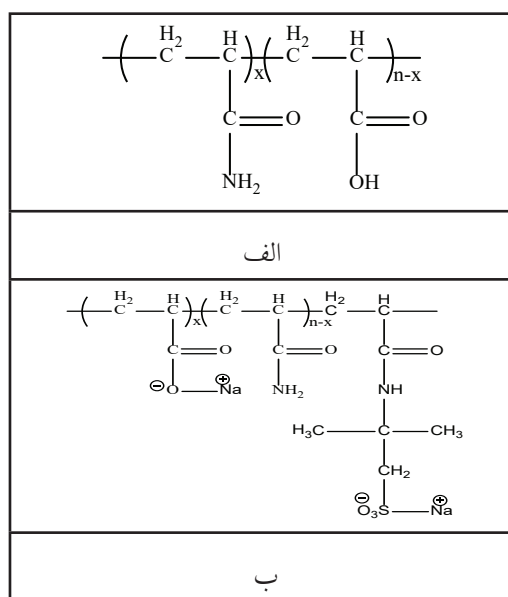
$$\frac{\Delta\left(\frac{1}{T_2}\right)}{\Delta t} \propto k[P][C] \quad (2)$$

k: ثابت سرعت واکنش $s^{-1} / hr / wt\%$
 t: زمان واکنش (s)
 [P]: غلظت پلیمر (wt%)
 [C]: غلظت عامل اتصال عرضی استات کرومیم III

یون کرومیم (III) موجب تغییر نقطه اوج طیف رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن (با توجه به خواص پارامغناطیس) و پهن شدن نقاط اوج می‌شود که شناسایی یون کرومیم (III) را دشوار می‌کند [۳۲]. زمانی که مقدار یون کرومیم (III) از ۰/۳٪ وزنی کمتر باشد، ژل پلیمرهای پلی‌آکریل‌آمید نیمه‌آبکافت / استات کرومیم (III) با آزمون NMR به راحتی شناسایی می‌شوند و اوج‌های نسبتاً پهنی را نشان می‌دهند. تحت این شرایط روش NMR تغییرات pH (تغییر مربوط جابه‌جایی شیمیایی استات)، غلظت استات آزاد، سختی ساختار اصلی پلیمر (کاهش رزونانس پروتون) و افزایش رزونانس مربوط به آمید در طی واکنش تشکیل ژل را نشان می‌دهد. مطالعات NMR ژل پلیمرهای پلی‌آکریل‌آمید نیمه‌آبکافت / استات کرومیم (III) دلالت بر این دارد که در واکنش اتصال عرضی گروه‌های استات موجود در تریمر کرومیم (III) با گروه‌های کربوکسیلات پلیمر جایگزین می‌شوند. به طور مشابه، زمانی که دو یا چند گروه کربوکسیلات با تریمر کرومیم (III) جایگزین می‌شود، اتصالات عرضی بین رشته‌های پلیمری شکل می‌گیرد. این تبادل پلیمر برای گروه استات در تریمر کرومیم (III)، فرایندی آهسته است [۳۲].

چین و همکاران در سال ۲۰۰۵ مطرح کردند که واکنش پلیمرهای پلی‌آکریل‌آمید نیمه‌آبکافت / استات کرومیم (III) شامل دو مرحله جذب و اتصالات عرضی است. اولین برهم‌کنش پلیمر (P_1) با کمپلکس کرومیم واکنش جذب است و با ایجاد اتصالات عرضی بین پلیمرها به عنوان نتیجه‌ای از واکنش بین پلیمر دوم (P_2) و کمپلکس کرومیم است.

بررسی واکنش جذب نشان داده است که در ۲۵ درجه سانتی‌گراد، درصد آبکافت پلی‌آکریل‌آمید ۱۰، حلال آبی شامل ۱٪ کلرید پتاسیم و نسبت مولی استات به کرومیم ۳ است. سرعت واکنش به صورت معادله (۱) تعیین می‌شود.



شکل ۵ گروه‌های عاملی پلیمرهای (الف) پلی‌آکریل‌آمید نیمه‌آبکافت و (ب) پلی‌آکریل‌آمید سولفونه

$$r_{Cr3} = -\frac{dC_{Cr3}}{dt} = k \frac{C_{Cr3}^{1.01} [(C_{Cr3})_0 - ((C_{carb})_0 - C_{Cr3})]^{0.84}}{C_H^{0.39}} \quad (1)$$

r_{Cr3} : سرعت برداشت کرومیم mol/kg
 C_{Cr3} : غلظت کرومیم واکنش نکرده mol/kg
 C_{carb} : غلظت گروه‌های کربوکسیلات واکنش نکرده mol/kg
 C_H : غلظت یون هیدروژن mol/kg
 k: ثابت سرعت واکنش $6.2 \times 10^{-3} h^{-1} (mol/kg)^{-0.46}$
 t: زمان واکنش (ساعت)

۶ پارامترهای موثر در واکنش پلیمرهای پلی‌آکریل‌آمید نیمه‌آبکافت / استات کرومیم (III)

دما، pH، شوری حلال، غلظت عامل اتصال عرضی، مواد معدنی مخزن، آبکافت پلیمر، وزن مولکولی پلیمر، تنش برشی محیط و غلظت پلیمر بر واکنش بین پلیمرهای پلی‌آکریل‌آمید نیمه‌آبکافت و استات کرومیم (III) موثر است. دما موثرترین عاملی است که بر زمان ژل شدن سامانه پلی‌آکریل‌آمید/استات کرومیم (III) تأثیر دارد [۳۶]. ژل پلیمرهای پلی‌آکریل‌آمید نیمه‌آبکافت/استات کرومیم (III) سال‌ها در محدوده دمایی ۱۲۴ تا ۱۳۱ درجه سانتی‌گراد پایدار می‌ماند و زمان ژل شدن با افزایش درجه حرارت، کاهش می‌یابد. زمان ژل شدن ژل پلیمرهای پلی‌آکریل‌آمید نیمه‌آبکافت/استات کرومیم (III) طولانی است و حساسیت سامانه به pH محلول، کمتر از محلول اتصال عرضی با CrC_3 ساده است. این ژل‌ها می‌توانند با محلول‌های پلیمری با محدوده pH بین ۳/۳ تا ۱۲/۵ حاصل شوند [۲۱]. پیشنهاد شده است که ژل‌ها بالای pH=۷ و زیر pH=۹ از نظر سینتیکی کمتر از حالت ترمودینامیکی، پایدار است [۲۷]. زمان ژل شدن با افزایش pH، کاهش می‌یابد و در طی ژل شدن، تغییرات کوچکی در pH دیده می‌شود [۳۴]. زمان ژل شدن تابعی از غلظت عامل اتصال عرضی و غلظت پلیمر است [۳۷]. سرعت ژل شدن و میزان استحکام ژل با افزایش غلظت پلیمر و کاهش نسبت پلیمر به عامل اتصال عرضی، کاهش می‌یابد [۸ و ۲۰].

شوری عاملی موثر در کارایی تزریق پلیمر است. در محلول‌های بدون نمک، انبساط زنجیر مولکول پلیمر، غالب است و درجه وابستگی بین مولکول‌های پلیمر در مقایسه با محلول نمکی، بیشتر است [۶ و ۳۸]. ژل پلیمرهای پلی‌آکریل‌آمید نیمه‌آبکافت/استات کرومیم (III) در حضور شوری بالا عامل‌دار می‌شود. اما تأثیر نمک‌های غیر یونی پلیمرهای محلول در آب به خوبی مشخص نشده است [۳۹ و ۴۰]. کوپلیمرهای پلی‌آکریل‌آمید (PAM) نسبت به مواد معدنی موجود در مخازن حساس هستند و تحقیقات نشان داد که خاک رس مونت موریلونیت، پلی‌آکریل‌آمید را جذب می‌کند [۴۱]. همچنین کوارتز پلی‌آکریل‌آمید را جذب می‌کند [۴۲]. کارایی و تشکیل ژل پلیمرهای پلی‌آکریل‌آمید نیمه‌آبکافت/استات کرومیم (III) از برهم‌کنش بین مواد معدنی مخزن، تأثیر می‌پذیرد [۴۲].

۷ زمان ژل شدن ژل پلیمرهای پلی‌آکریل‌آمید نیمه‌آبکافت / استات کرومیم (III)

زمان مورد نیاز برای تشکیل ژل و رسیدن به دو برابر گرانیروی اولیه، زمان ژل شدن نام دارد، این زمان نباید با زمان تبدیل محلول به ژل ویسکوالاستیک اشتباه شود [۴۳]. مفهوم دیگر زمان ژل شدن، زمانی است که جزء گرانیروی معادل با جزء الاستیک ژل شود [۸ و ۲۰]. برای ژل پلیمرهای پلی‌آکریل‌آمید نیمه‌آبکافت/استات کرومیم (III) فرموله شده با پلی‌آکریل‌آمید با درجه آبکافت بین ۱ تا ۱۰٪، زمان ژل شدن به عنوان تابع آرنیوس دما است (معادله ۳) [۳۷].

$$t_g \propto \exp(-E_a / RT) \quad (3)$$

t_g زمان ژل شدن، ثانیه

E_a انرژی فعالسازی J/mol

R ثابت گازها، 8.314 J/k mol

T دمای مطلق، کلوین

انرژی فعالسازی مرحله اول از واکنش اتصال عرضی زمانی که محلول ژل تشکیل شده به مرحله ژل می‌رسد، از مدل Hurd و Letteron's محاسبه می‌شود (معادله ۱۰) [۸ و ۲۰ و ۴۳] معادله (۳) یا (۴) زمان ژل شدن را با توجه به آزمون‌های رئولوژیکی و شیشه اندازه‌گیری می‌کنند [۴۳].

$$E_a = \frac{R\delta(\ln g\text{eltime})}{\delta\left(\frac{1}{T}\right)} \quad (4)$$

۸ خواص رئولوژیکی ژل پلیمرهای پلی‌آکریل‌آمید نیمه‌آبکافت / استات کرومیم (III)

ژل پلیمرهای پلی‌آکریل‌آمید نیمه‌آبکافت/استات کرومیم (III) ویسکوالاستیک هستند. به این معنا که خواص آن‌ها بین جامد الاستیک و مایع گرانیروی است. ماهیت الاستیک در طول دوره زمانی کوتاه غالب است در صورتی که ماهیت گرانیروی در دوره زمانی طولانی‌تر غالب است [۴۴]. مطالعات زیادی در زمینه خواص ویسکوالاستیک ژل پلی‌آکریل‌آمید با استفاده از اندازه‌گیری نوسانی پویا و اندازه‌گیری دامنه

۹ هم‌افزایی ژل پلیمرهای پلی‌آکریل‌آمید نیمه‌آبکافت/استات کرومیم (III)

ژل تولید شده با ژل پلیمرهای پلی‌آکریل‌آمید نیمه‌آبکافت و عامل اتصال عرضی در برابر آبکافت حرارتی پایدار نیست. این مشکل، زمانی اهمیت پیدا می‌کند که دما در دیواره‌های مخزن بالاتر از ۶۰ درجه سانتی‌گراد بشود. آبکافت خود به خود پلیمرهای پلی‌آکریل‌آمید نیمه‌آبکافت در حضور کاتیون‌های دو ظرفیتی (مانند CaC_2 و MgC_2) موجب خارج شدن آب از ساختار ژل شده که این امر منجر به انقباض ژل پلیمر می‌شود. این امر علت ثانویه هم‌افزایی ژل است (خروج حلال از ژل). هم‌افزایی با تخریب ژل که به علت اکسایش یا انحلال ژل پلیمر است، متفاوت است. هم‌افزایی باعث کاهش ۹۰٪ یا بیشتر از حجم اصلی ژل است و تأثیر قابل توجهی بر ژل پلیمر در مخزن دارد. علت اصلی هم‌افزایی، غلظت بالای عامل اتصال عرضی در فرمول‌بندی ژل است. هم‌افزایی ژل به شدت وابسته به دما است [۴۸ و ۴۹].

برای جلوگیری از هم‌افزایی پلیمرهای پلی‌آکریل‌آمید نیمه‌آبکافت/استات کرومیم (III) باید غلظت بهینه استات کرومیم (III) استفاده شود [۲۹ و ۳۱]. آغاز و پیشرفت هم‌افزایی، تابعی از زمان تشکیل فرمول‌بندی ژل در غلظت بالای استات کرومیم (۱۶،۷ درصد وزنی) و غلظت ۱٪ وزنی پلیمر صورت می‌گیرد. هم‌افزایی این ژل پلیمر پس از ۱۲۰ ساعت شروع می‌شود [۴۴].

۱۰ مشخصات ساختاری ژل پلیمرهای پلی‌آکریل‌آمید نیمه‌آبکافت / استات کرومیم (III)

ژل پلیمرهای پلی‌آکریل‌آمید نیمه‌آبکافت/استات کرومیم (III) در مخزن وابسته به ظرفیت قابل پیش‌بینی مخزن و اصلاح زمان ژل شدن و استحکام نهایی ژل پلیمر است. در عملیات‌های میدان نفتی، این دو عامل مهم هستند و اطلاعات مربوط به زمانی که محلول پلیمرهای پلی‌آکریل‌آمید نیمه‌آبکافت/استات کرومیم (III) قابل پمپ است و بیشینه افت جریانی که ژل پلیمر تحمل می‌کند را نشان می‌دهد [۸ و ۲۰ و ۲۷ و ۳۷ و ۴۴]. اگر چه رئولوژی، اطلاعاتی را در مورد ژل پلیمر توصیف می‌کند، اما انجام این آزمون‌ها زمان بر، گران و تهاجمی است و در نهایت شبکه ژل پلیمر را مختل می‌کند. آزمون شیشه موجب توصیف ژل می‌شود و ماهیت کیفی ژل پلیمر را توصیف می‌کند. هیچ روش عملی و دقیقی در میدان نفتی برای اندازه‌گیری زمان ژل شدن و

نوسانی کوچک ساختار ژل صورت گرفته است [۹ و ۴۵-۴۷]. در سال ۲۰۰۱ زمان ژل شدن پلیمرهای پلی‌آکریل‌آمید نیمه‌آبکافت/استات کرومیم (III) با استفاده از دامنه کوچک، فرکانس ثابت، و برش نوسانی بررسی و میزان پاسخ گرانو و الاستیک به عنوان تابعی از زمان نشان داده شد [۱۱]. مدول ذخیره‌ای (G') پاسخ الاستیک را مشخص کرده و توانایی مواد برای حفظ انرژی الاستیک مورد نیاز برای بازیابی را به صورت کمی مشخص می‌کند. مدول اتلافی (G'') پاسخ ویسکوز و مقدار انرژی مکانیکی مورد نیاز برای انتقال گرما به نیروی گرانو را مشخص می‌کند. مدول ذخیره‌ای و مدول اتلافی به صورت معادلات ۵ و ۶ نشان داده می‌شود.

$$G' = \frac{\tau'_0}{\gamma_0} \quad (5)$$

$$G'' = \frac{\tau''_0}{\gamma_0} \quad (6)$$

τ'_0	تنش الاستیک بیشینه Pa
τ''_0	تنش ویسکوز بیشینه Pa
γ_0	کرنش بیشینه %

در نسبت $G''=G'$ ، زاویه فاز یا زاویه اتلاف بین تنش و کرنش در طول برشی نوسانی، مماس است. مقاومت کلی ژل در مقابل بیشینه کرنش اعمال شده با مدول کمپلکس نشان داده شده و معادل با $[(G')^2 + (G'')^2]^{0.5}$ است [۱۱ و ۴۴]. برای سامانه‌های ژل پلیمرهای پلی‌آکریل‌آمید نیمه‌آبکافت/استات کرومیم (III)، مدول ذخیره‌ای با افزایش غلظت پلیمر افزایش می‌یابد. در حالی که مدول گرانو ثابت باقی می‌ماند. با افزایش غلظت پلیمر، جزء الاستیک غالب می‌شود. وابستگی دما و بسامد مدول الاستیک تعیین‌کننده مواد لاستیکی مانند است. علاوه بر این، مدول ذخیره‌ای با افزایش زمان ماندگاری، افزایش می‌یابد [۸ و ۲۰ و ۴۴]. خواص رئولوژیکی پلیمرهای پلی‌آکریل‌آمید نیمه‌آبکافت/استات کرومیم (III) به نفوذ پذیری ژل در آب وابسته است و با افزایش غلظت پلیمر، نفوذ پذیری ژل به آب کاهش می‌یابد. این رفتار را می‌توان با رابطه قانون پاورلا مدل کرد [۲۰ و ۴۴].

مناسبی برای ازدیاد برداشت نفت نبوده و چندان مورد توجه قرار نگرفته است اما امید است با بهبود خواص رئولوژیکی این هیدروژل‌ها، در ازدیاد برداشت نفت مورد بهره‌برداری قرار گیرند [۹-۱۱].

در سایر نقاط جهان نیز استفاده از این دسته از هیدروژل‌ها به دلیل نقاط ضعف مطرح شده محدود بوده است و به طور خلاصه می‌توان کاربرد هیدروژل‌های آکریل‌آمید در ازدیاد برداشت نفت در مناطق مختلف جهان را به شرح جدول ۱ خلاصه کرد [۵۵-۵۰]:

جدول ۱ کاربرد هیدروژل‌های آکریل‌آمید در ازدیاد برداشت نفت

ترکیب مورد استفاده	مرجع
Aluminium Crosslinked Polyacrylamide	۵۰
Acrylamide-Polymer/Chromium(III) Carboxylate	۵۱
Colloidal Dispersion Acrylamide Gels	۵۲
Polyacrylamide/Aluminum Citrate	۵۳
Polyacrylamides/Zirconium	۵۴
Polyacrylamide-Chromium(III) Acetate	۵۵

۱۲ نتیجه گیری

پلیمرهای پلی‌آکریل‌آمید نیمه آبکافت/استات کرومیم (III) ژل پلیمر چند منظوره هستند که در عملیات ازدیاد برداشت نفت از دیواره‌های مخزن و مناطق متروک مخزن مورد استفاده قرار می‌گیرند. عملیات ژل پلیمر معمولاً در کاربردهای عملیات ازدیاد برداشت نفت در سراسر جهان مورد استفاده قرار نگرفته است. اما استفاده از ژل پلیمرهای پلی‌آکریل‌آمید نیمه آبکافت/استات کرومیم (III)، روشی جدید و پایدار در زمینه ازدیاد برداشت نفت است.

این ژل پلیمرها به طور موفق برای بهبود انطباق مخزن و ازدیاد طول عمر مخزن و دیواره‌ها پس از زمان اوج تولید مورد استفاده قرار گرفته است. برای بهبود کاربردهای تجاری این ژل پلیمرها، ساختار این ژل‌ها باید به دقت مورد بررسی قرار گیرند. برای مثال، هیچ روشی در تعیین زمان ژل شدن و استحکام ژل پلیمرهای پلی‌آکریل‌آمید نیمه آبکافت/استات کرومیم (III)، در محیط متخلخل، موثر نبوده است.

استحکام ژل پلیمرهای پلی‌آکریل‌آمید نیمه آبکافت/استات-کرومیم (III) مطرح نشده است. در حال حاضر مطالعات در زمینه ازدیاد برداشت نفت موجب توسعه روش‌های جدید در شناسایی ساختاری و دقیق ژل پلیمرهای پلی‌آکریل‌آمید نیمه آبکافت/استات کرومیم (III) در میدان نفتی بدون تخریب شبکه ژل پلیمر شده است.

۱۱ کاربرد ژل پلیمرهای پلی‌آکریل‌آمید نیمه آبکافت / استات کرومیم (III) در مخازن موجود در ایران و سایر نقاط جهان

هنگام انتخاب روش مناسب برای ازدیاد برداشت می‌بایست مجموعه‌ای از عوامل سنگ و سیال را مورد بررسی قرار داد. در مطالعات و پژوهش‌های مختلف معیارهای متفاوتی بررسی و ارائه شده‌اند. این معیارها تخمین‌های رایج حوزه نفت و خواص مخزن را نشان می‌دهند. مخازن خاورمیانه به طور عمده دارای سن مزوزوئیک بوده و نفت‌گیر آن‌ها از نوع ساختمانی است. مخازن در خاورمیانه از نوع کربناته با عمق مخزن متوسط هستند. قسمت اعظم مخازن ایران در پهنه زمین‌شناسی زاگرس و حوزه خلیج فارس واقع شده است. از لحاظ کمی و بدون توجه به حجم هیدروکربورها اغلب مخازن بزرگ ایران از جنس کربناته هستند. میدان پارس جنوبی، آزادگان، آسماری، هفتکل، بی‌بی حکیمه از جمله مخازن مهم کربناته کشور هستند. بنابراین با توجه به مطالب ارائه شده می‌توان گفت که روش‌های حرارتی معمولاً در مخازن کم عمق و با نفت سنگین استفاده می‌شود اما در ایران به دلیل عمیق بودن مخازن، گرمای نهان تبخیر کم است و لذا حرارت به سرعت از دست میرود در نتیجه روش‌های حرارتی معمولاً بازده پایینی دارند. همچنین در روش تزریق بخار برای تولید بخار آب در سطح نیاز به سوزاندن سوخت‌های فسیلی است که نسبت بالای بخار به نفت یا SOR مستلزم صرف انرژی زیادی است. این میزان زیاد مصرف و سوزاندن سوخت‌های فسیلی سبب انتشار گازهای گلخانه‌ای خطرناک در محل چاه تزریقی می‌شود. علاوه بر این در چاه تولیدی نیز همراه نفت متحرک شده، میعان‌ات آبی حاصل از چگال شدن بخار آب تزریقی در مخزن وجود دارد که جداسازی و دفع این آب‌ها علاوه بر صرف هزینه، مسائل زیست‌محیطی خاص خود را به دنبال دارد. با توجه به شرایط شوری و دمایی چاه‌های ایران، هیدروژل‌های پلیمری برپایه آکریل‌آمید تا کنون روش

مراجع

1. Deffeyes K.S., "The Impending World Oil Shortage", New Jersey: Princeton University, **2008**.
2. Reynolds D. B., "Scarcity and Growth Considering Oil and Energy: An Alternative Neo-Classical View", Lewiston: NY: Edwin Mellen, **2002**.
3. Mohanty K. K., "The Near-term Energy Challenge", *AIChE J.*, 40, 2454-2460, **2003**.
4. Hirsch R. L., Bezdek R., Wendling, R., "Peaking of World Oil Production: Impacts, Mitigation, and Risk Management, National Energy Technology Laboratory", U.S. Department of Energy, **2005**.
5. Farouq-Ali S. M., "Practical Heavy Oil Recovery", H.O.R. Edmonton: *Heavy Oil Technologies Ltd*, **2003**.
6. Taber J. J., Martin F. D., Seright R. S., EOR "Screening Criteria Revisited. Part 1: Introduction to Screening Criteria and Enhanced Recovery Field Projects", *SPE Reservoir Eng.*, 12,189-198, **1997**.
7. Lake L. W., "Enhanced Oil Recovery. Englewood Cliffs", NJ, *Prentice Hall*, **1989**.
8. Romero-Zerón, L. B., "Characterization of Cross-linked Gel Kinetics and Gel Strength Using NMR", SPE International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control", Lafayette, LA, **2004**.
9. Prudhomme R. K., Uhl J. T., Poinatte J. P., Halverson F., "Rheological Monitoring of the Formation of Polyacrylamide/Cr₃ gels", *SPE J.*, 23, 804-808, **1983**.
10. Green D.W., Willhite G. P., "Enhanced Oil Recovery", SPE Textbook Series, Society of Petroleum Engineers, Vol. 6, USA, **1998**.
11. Grattoni C. A., Al-Sharji H. H., Yang C., Muggeridge A. H., Zimmerman R. W., "Rheology and Permeability of Crosslinked Polyacrylamide Gel", *J. Coll. Interface Sci.* 240, 601-607, **2001**.
12. Lockhart T. P., Albonico P., "New Chemistry for the Placement of Chromium (III)/Polymer Gels in High Temperature Reservoirs", *SPE. Prod. Facil.*, 9,273-279, **1994**.
13. Southwell G. P., Posey S. M., "Applications and Results of Acrylamide- Polymer/Chromium (III) ", SPE/DOE Ninth Symposium on Improved Oil Recovery, Tulsa, **1994**.
14. Stavland A., Kvanvik B.A., Lohne A., "Critical Parameters for Deep Emplacement of Gels", First Annual International Conference on Reservoir Conformance Profile Control, Houston, TX, **1995**.
15. Nijenhuis K., "Crosslink Nature in Cr(III)-Polyacrylamide Gels", *Macro-mol. Symp.*, 171,189-200, **2001**.
16. Bohidar H. B., "Dynamics in Thermoreversible Polymer Gels", *Curr. Sci.* 80,1008-1017, **2001**.
17. Sjostrom J., "Surfactant Responsive Cross-Linked Polymer Hydrogels: The History of Cross-linked Polymer Gels", Ph.D. Dissertation, Lund University, Lund, Sweden, **2002**.
18. Yang Y., "Synthesis and Characterization of Hydrophobically Modified Polyacrylamide-Based Polymers", Ph.D. Dissertation, University of New York, New York, NY, **1996**.
19. Fevola M. J., "Model Polyzwitterions Based on Polyacrylamide: Synthesis, Characterization, and Stimuli-Responsive Solution Behavior in Aqueous Media", Ph.D. Dissertation. University of Southern Mississippi, Hattiesburg, **2003**.
20. Romero-Zerón L., "The Role of Porous Media Wettability of Foamed Gel Propagation and Fluid Diverting Performance", Ph.D. Dissertation, University of Calgary, Calgary, Alberta, Canada, **2004**.
21. Sydansk R., "A Newly Developed Chromium (III) Technology", *SPE Reservoir Eng.*, 346-351, **1990**.
22. Bryant S. L., Bartosek M., Lockhart T. P., Giacca D., "Polymer Gelants for High Temperature Water Shutoff Applications", *SPE J.*, 2,447-454, **1997**.
23. Portwood J. T., "Lessons Learned from Over 300 Producing Well Water Shut-off Gel Treatments", Mid-Continent Operations Symposium, Oklahoma City, **1999**.
24. Willhite G. P., Natarajan C. S., Green D. W. "Mechanisms Causing Disproportionate Permeability in Porous Media Treated With Chromium (III) Acetate /HPAAM gels", SPE/DOE Improved Oil Recovery Symposium, Tulsa, **2000**.
25. Southwell G. P., Posey S. M., "Applications and

- Results of Acrylamide- Polymer/Chromium (III)", SPE/DOE Ninth Symposium on Improved Oil Recovery. Tulsa, **1994**.
26. Cheng M., Wang C., McCool C. S., Green D.W., Willhite G. P., "Modeling of Pre-aggregate Growth During the Gelation of a Polyacrylamide Chromium (III) Acetate Gel System Using the Theory of Branching Processes", International Symposium on Oilfield Chemistry, Houston, TX, February 2-4, **2005**.
27. Lockhart T. P., "Chemical and Structural Studies on CrC₃/Polyacrylamide Gels", SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, Anaheim, CA, **1991**.
28. Nijenhuis, K., "Crosslink Nature in Cr(III)-Polyacrylamide Gels", *Macro-mol. Symp.* 171,189-200, **2001**.
29. Jin H., "Propagation of Chromium (III) Acetate Solutions Through Dolomite Rock", *SPE J.*, 141, 107-112, **2003**.
30. Malachosky E., "Status Report: Oil Field Copolymers", *Petrol. Eng. Int.*, 4, 50-53, **2005**.
31. Eshel M., Bino A., Felner I., Johnston D. C., Luban M., Miller L. L., "Polynuclear Chromium (III) Carboxylates. 1. Synthesis, Structure, and Magnetic Properties of an Octanuclear Complex With a Ring Structure", *Inorg. Chem.*, 39, 1376-1380, **2000**.
32. Tackett J. E., "Characterization of Chromium (III) Acetate in Aqueous Solution", *Appl. Spectrosc.*, 43,490-499, **1989**.
33. Sydansk R., "A New Conformance-Improvement-Treatment Chromium (III) gel Technology" SPE/DOE Enhanced Oil Recovery Symposium, Tulsa, **1988**.
34. Jain R., McCool C. S., Green D. W., Willhite G. P., Michnick M. J., "Reaction kinetics of the Uptake of Chromium (III) Acetate by Polyacrylamide", *SPE J.*, 10,247-254, **2005**.
35. Lockhart T. P., Albanico P., "A New Gelation Technology for Indepth Placement of CrC₃/Polymer Gels in High-Temperature Reservoirs", SPE/DOE Eighth Symposium on Enhanced Oil Recovery, Tulsa, **1992**.
36. Jordan D. S., Green D. W., Terry R. E., Willhite G. P., "The Effect of Temperature on Gelation Time for Polyacrylamide/Chromium (III) Systems", *SPE J.*, 22,463-471, **1982**.
37. Broseta D., Marquer O., Blin N., Zaitoun A., "Rheological Screening of Low-Molecular-Weight Polyacrylamide/Chromium (III) Acetate Water Shutoff Gels", SPE/DEO Improved Oil Recovery Symposium, Tulsa, **2000**.
38. Selb J., Biggs S., Renoux D., Candau F., "Hydrophobic and Electrostatic Interactions in Water-Soluble Associating Copolymers", E. Glass, American Chemical Society, Washington, D.C., **1996**.
39. Sydansk R., "Acrylamide-Polymer/ Chromium (III)-Carboxilate Gels for Near Wellbore Matrix Treatment", SPE/DOE Seventh Symposium on Enhanced Oil Recovery", Tulsa, **1990**.
40. Livney Y. D., Portnaya I., Faupin B., Ramon O., Cohen Y., Cogan Y., Mizrahi S., "Interactions Between Inorganic Salts and Polyacrylamide in Aqueous Solutions and Gels", *J. Polym. Sci.*, 41,508-519, **2003**.
41. McConnell B., "An investigative Study of Polymer Adsorption on to Montmorillonite Clay", Ph.D. Dissertation, The University of Southern Mississippi, Hattiesburg, **1999**.
42. Tang H., Meng Y., Chen Z., "A Study of Adsorption Consumption of Polyacrylamide on Reservoir Minerals", *Oilfield Chem.*, 4,342-346, **2001**.
43. Eriksen O. I., Daasvantn K., Vigerust B., Braen T., Olafsen K., Ahmed I., Moradi-Araghi A., Hamouda A. A., "Gel Formation and Thermal Stability of Made From Novel Water-Soluble Polymers for Enhanced Oil Recovery Applications", SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, Houston, **1997**.
44. Liu J., Seright R. S., "Rheology of Gels Used for Conformance Control in fractures", SPE/DEO Improved Oil Recovery Symposium, **2000**.
45. Chauveteau G., Tabary R., Kohler N., "Rheology of Polyacrylamidebased Systems Under Near-Well Bore Conditions", SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, Houston, **1997**.
46. Reddy B. R., Eoff L., Dwyann Darlymple E., Black K., Brown D., Rietjens M., "A Natural Polymer-Based Cross-linker System for Conformance Gel Systems", *SPE* , 8, 99-106, **2003**.
47. Bani E. S., Polikar B., Tremblay B., Huang H., "Rheology of Sandy Polyacrylamide Gels: Application to Conformance", Canadian International Petroleum Conference, Calgary, Alberta, Canada, **2003**.

48. Albonico P., Lockhart T. P., "Stabilization of Polymer Gels Against Divalent Ion-Induced Syneresis", *J. Petrol. Sci. Eng.*, 18, 61–71, **1997**.
49. Moradi-Araghi A., "A Review of Thermally Stable Gels for Fluid Diversion in Petroleum Production", *J. Petrol. Sci. Eng.*, 26, 1-10, **2000**.
50. Needham R.B., Therlkeld C.B., Gall J.W., "Control of Water Mobility Using Polymers and Multivalent Cations", IOR Symposium of the SPE of AIME, Tulsa, Oklahoma, **1974** .
51. Sydansk R.D., "Acrylamide-Polymer/ Chromium (III) Carboxylate Gels for Near-Wellbore Matrix", Enhanced Oil Recovery Symposium, Tulsa, Oklahoma, **1990**.
52. Mack J.C., Smith J.E., "In-Depth Colloidal Dispersion Gels Improve Oil Recovery Efficiency", SPE/DOE Ninth Symposium on Improved Oil Recovery, Tulsa, Oklahoma, **1994**.
53. Ranganathan R., Lewis R., McCool C.S., Green D.W., Willhite G.P., "Experimental Study of the Gelation Behavior of a Polyacrylamide/Aluminum Citrate Colloidal-Dispersion Gel System", *SPE J.*, 3,337–343, **1998**.
54. Chauveteau G., Tabary R., Renard M., Omari A., "Controlling in-situ Gelation of Polyacrylamides/Zirconium for Water Shutoff", SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, Houston, Texas, **1999**.
55. Nguyen T.Q., Green D.W., Willhite G.P., McCool C.S., "Effect of Composition of a Polyacrylamide-Chromium(III) Acetate Gel on the Magnitude of Gel Dehydration and Disproportionate Permeability Reduction", SPE/DOE Fourteenth Symposium on Improved Oil Recovery, Tulsa, Oklahoma, **2004**.