

طراحی و ساخت هیدروسلیکاژل بر پایه پلی اکریل آمید و بررسی خواص آن در شرایط مخزن

احمدرضا توکلی^۱، محسن وفایی سفتی^{۲*}، مهسا باغبان صالحی^۳، عرفان نور دوست^۴، اقدس حیدری^۵

۱- کارشناس ارشد مهندسی نفت، دانشگاه تربیت مدرس

۲- استاد مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس

۳- استادیار مهندسی نفت، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران

۴- کارشناس ارشد مهندسی نفت، دانشگاه تربیت مدرس

۵- دانشجوی دکتری مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس

تاریخ دریافت: ۹۵/۰۲/۲۱ تاریخ پذیرش: ۹۵/۱۰/۱۷

پیام‌نگار: vafaiesm@modares.ac.ir

چکیده

تولید آب اضافی در میدان‌های نفتی جنوب ایران مانند سایر میدان‌های نفتی در سراسر دنیا، یکی از معضلات اساسی در فرایند استخراج نفت است و احتمال می‌رود با به‌کارگیری و اعمال فناوری تزریق ژل‌های بسیاری به مخازن موجود، میزان تولید آب کاهش و سقف استخراج نفت افزایش یابد. بر این اساس، تزریق ژل‌های بسیاری به مخازن یاد شده، باهدف کاهش تولید آب و بهبود استخراج نفت، دلیل موجهی برای پرداختن به این موضوع است. در پژوهش حاضر، طراحی و ساخت سامانه آزمایشگاهی سدیم هیدروسلیکاژل بسیاری بررسی شده است. در ساخت این سامانه از آب مقطر، سدیم سیلیکات، همبسیار پلی اکریل آمید سولفون و آغازگر آلی (سیتریک اسید) به‌کار رفته است. برای تعیین ساختار نمونه ژل مناسب و تعیین پارامترهای تأثیرگذار بر زمان تشکیل آن به‌عنوان عامل اساسی در کارایی این نوع ژل‌ها، و ارائه مدلی ریاضی به‌منظور پیش‌بینی زمان تشکیل ژل برحسب پارامترهای غلظت بسیار، درصد وزنی سدیم سیلیکات و مقدار آغازگر، از روش طراحی آزمایش ترکیب مرکزی استفاده شده است. ضمانت مدل ریاضی، نتایج حاصل از روش تحلیل پراکندگی است که درجه اطمینان مدل را تا ۹۹٪ برآورد می‌کند. بر اساس یافته‌های پژوهش، درصد وزنی سدیم سیلیکات پارامتر مؤثرتری بر زمان تشکیل هیدروژل سیلیکاتی است و زمان تشکیل ژل با افزایش نسبت سدیم سیلیکات به آغازگر افزایش می‌یابد. همچنین، در غلظت‌های بالاتر از ۴۰۰ ppm بسیار، زمان تشکیل ژل افزایش می‌یابد. در این پژوهش سازوکار رفتار زمان تشکیل ژل بر اساس تغییر پارامترها ارائه شده و در نهایت پنج توصیف جدید از ژل‌ها به‌دست آمد که با توجه به آن و معیارهای موجود برای تعیین ژل بهینه، دو نمونه هیدروسلیکاژل، یکی برای کنترل آب و دیگری برای تصحیح تراوایی نسبی آب به نفت برای دو کاربرد مهم در عملیات انسداد آب معرفی شد.

کلیدواژه‌ها: هیدروسلیکاژل بسیاری، انسداد آب، زمان تشکیل ژل، استحکام ژل، آب سازند.

۱. مقدمه

استخراج، از چالش‌های فرایند برداشت نفت محسوب می‌شود [۱].

واضح است که تولید حجم بالای آب در مقایسه با نفت و مواد هیدروکربنی مقرون‌به‌صرفه نیست و به همین علت همواره تلاش

به‌طور کلی، وجود آب و کاهش فشار مخازن نفتی در هنگام فرایند

* تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده مهندسی شیمی

دو ظرفیتی حساس نیستند اما نسبت به بسپارهای سنتزی نسبتاً گران‌ترند و مقاومت گرمایی کمتری دارند. محدودیت کاربرد این گروه از بسپارها، حساس بودن به حملات میکروبی است. افزون بر آن، تراوایی آب را نسبت به بسپارهای سنتزی کمتر کاهش می‌دهند و خاصیت چسبندگی کمتری دارند. استحکام نهایی ژل‌های طبیعی کم است ولی در مقابل دارای گرانروی کمتری اند و در نتیجه قابلیت تزریق بهتری دارند [۷ و ۸]. در این پژوهش، با توجه به دلایل مطرح شده در ادامه بحث، فعالیت‌ها بر کاربرد همبسپارها با پایه اکریل آمید متمرکز شده است.

دومین ماده مهم در تهیه ژل‌های بسپاری، عامل شبکه‌ساز است. بسپارهای PAM پایه، می‌توانند با دو عامل شبکه‌ساز آلی و معدنی واکنش برقرار و شبکه سه‌بعدی ژل ایجاد کنند. ژل‌های تولیدشده از کرم و پلی اکریل آمید هیدرولیز شده [۹ و ۱۰]، و پلی اتیلن ایمین- همبسپار اکریل آمید و t- بوتیل اکریلات [۱۲ و ۱۳] دو نوع از ژل‌های به کار رفته برای کنترل آب در صنعت نفت هستند؛ به‌گونه‌ای که در ژل بسپار اولی، پیوند بین بسپار و عامل شبکه‌کننده یونی و در دومی پیوند از نوع کووالانسی است. آهنگ پیوندهای عرضی ایجاد شده در ساختمان ژل و استحکام آن به عوامل مختلفی، از جمله دما، شوری، pH، غلظت و نوع بسپار و عامل شبکه‌کننده، بستگی دارد [۹ و ۱۴].

ژل‌های غیر آلی را از دهه ۱۹۲۰ برای مسدود کردن چرخه‌های بیهوده و تثبیت مناطق ضعیف سازند به‌کار گرفته‌اند. سدیم- سیلیکات معمولاً به عنوان یک ژل غیر آلی به کار رفته است. این ماده با بسیاری از مواد شیمیایی واکنش می‌دهد و یک ماده ژل مانند تولید می‌کند که می‌تواند برای جلوگیری از جریان آب در سازند به کار رود. ژل‌های غیر آلی استحکام فیزیکی کمی دارند و وقتی به مدت طولانی با آب تماس پیدا می‌کنند استحکام خود را از دست می‌دهند [۱۵ و ۱۶]. مطالعات بسیاری به‌منظور بررسی و بهبود خواص سیلیکاژل‌های مورد استفاده در صنعت نفت انجام شده است. استوارت^۲ و همکارانش [۱۷] با استفاده از آزمون‌های فشار خروجی استحکام ژل را بررسی کردند. آن‌ها با استفاده از افزودنی‌های مختلف هیدروسیلیکاژل‌هایی با مقاومت متفاوت ساختند تا این ژل‌ها با شرایط متنوع مخازن و چاه‌ها قابل پذیرش باشد. هرینگ^۳ و همکاران [۱۸] از سدیم هیدروسیلیکاژل برای انسداد گاز در مخازن

می‌شود تا با بهره‌گیری از روش‌های مختلف، از میزان تولید آب ناخواسته کاسته و میزان نفت تولیدی افزوده شود. بنابر نتایج مطالعات و بررسی‌ها عواملی نظیر نشتی از لوله‌های جداری، جریان پشت لوله جداری، بالا آمدن سطح تماس آب و نفت، لایه‌های پر تراوا بدون جریان متقاطع، وجود شکاف‌ها بین چاه‌های تولیدی و تزریقی، مخروطی شدن دوبعدی، مخروطی شدن یا برآمده شدن آب، لایه جداشده وزنی، جارو شدن ضعیف سطحی و وجود لایه‌ای با تراوایی زیاد و جریان متقاطع، به برداشت آب اضافی در هنگام فرایند برداشت نفت منجر می‌شود [۲ و ۳]. در نظری کلی، روش‌های حل این مشکل به دودسته روش‌های شیمیایی و مکانیکی تقسیم می‌شوند. روش‌های مکانیکی عموماً شامل حفاری افقی، حفر چاه‌های انحرافی و استفاده از وسایل جداسازی سر چاهی مانند هیدروسیکلون‌هاست [۲]. روش‌های شیمیایی بر اساس نوع ماده مورد استفاده به انواع مختلفی تقسیم‌بندی می‌شوند. تزریق موادی چون سیمان، ژل، رزین، فوم، مواد بسپاری و دیگر مواد از جمله روش‌های مرسوم در فرایند ازدیاد برداشت نفت است [۴]. از بین این مواد، ژل‌های بسپاری به‌خصوص در مخازن گسل دار (با مخازنی که در اثر شکاف، آب به درون حوزه هیدروکربنی وارد می‌شود) از دهه ۱۹۷۰ تاکنون کاربرد روزافزونی یافته است [۵]. به‌طور کلی، سامانه‌های ژل بسپاری از دو ماده اصلی بسپار (سنتزی یا طبیعی) و عامل شبکه‌ساز تشکیل می‌شوند. به‌این ترتیب، که عامل شبکه‌ساز از طریق ایجاد پیوند با مولکول‌های بسپار (یونی یا کووالانسی)، بین زنجیره‌های بسپاری اتصال برقرار می‌کند و در نتیجه ساختار سه‌بعدی ایجاد می‌شود که می‌تواند مسیر حرکت آب را مسدود کند. همچنین، بستن مسیرهای عبور آب و جلوگیری از همراه شدن آن با نفت از جمله مزایای استفاده از ژل‌ها محسوب می‌شود. یکی از انواع ژل‌های بسپاری مورد استفاده در صنعت نفت هیدروسیلیکاژل‌ها هستند [۳]. سامانه سیلیکاژل متشکل از یک همبسپار و سدیم سیلیکات به‌عنوان عامل شبکه‌ساز و آغازگر به‌منظور اسیدی کردن محیط واکنش است [۲].

دو نوع اصلی از بسپارها برای تهیه ژل با هدف کنترل تولید آب، به کار می‌رود: زیست بسپارها و بسپارهای سنتزی [۶ و ۷]. زانتان نمونه‌ای از زیست بسپار و پلی اکریل آمید (PAM)^۱ نمونه‌ای از بسپار سنتزی است. باید گفت که زیست بسپارها نسبت به یون‌های

2. Stewart
3. Herring

1. Polyacrylamide

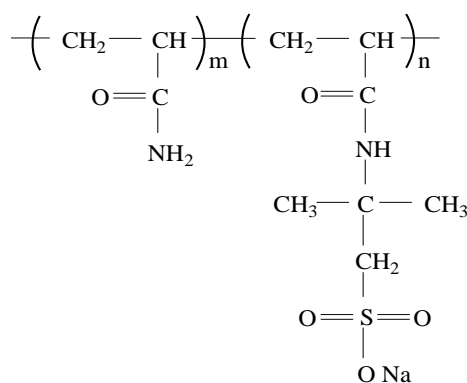
ژلی کشسان و با استحکام بیشتر تولید می‌کند. در این پژوهش سامانه همبسیار سدیم-۲-اکریل آمید-۲-متیل پروپان سولفونات PAM-NaAMPS، سدیم سیلیکات و آغازگر سیتریک اسید با توجه به پایداری دمایی این همبسیار در محدوده دمای مخازن ایران، استحکام ساختاری این مواد در مقابل یون‌های موجود در آب سازند و چروک نشدن [۱۴ و ۲۱]، عملیات موفق میدانی سدیم سیلیکات [۲۴-۲۲ و ۲۰ و ۱۶]، توانایی در کاهش نامتجانس تراوایی [۱۹ و ۲۵] و افزون بر آن، مسائل زیست‌محیطی و دیدگاه اقتصادی [۱۹ و ۲۳]، به‌منظور تعیین ترکیب مناسب با تأکید بر خواص زمان تشکیل و استحکام حرارتی و ساختاری، برای تهیه هیدروسلیکاژل انتخاب شد.

۲. فرایند آزمایشگاهی ساخت هیدروسلیکاژل بسپاری

۱-۲ مواد آزمایشگاهی

مواد مورد استفاده در این آزمایش‌ها عبارت‌اند از:

الف- همبسیار آکریل آمید سولفوناته آبکافت شده شرکت SNF (با نام تجاری AN125) با درجه سولفوناته ۲۵ درصد و با وزن مولکولی ۸ میلیون دالتون (شکل (۱)).



شکل ۱. ساختار همبسیار پلی‌اکریل آمید سولفوناته.

ب- سدیم سیلیکات مایع $\text{Na}_2\text{O} \cdot (\text{SiO}_2)_n$ با چگالی ۱/۳۴۶ گرم بر میلی‌لیتر (شرکت مرک^۴).

ج- آب مقطر (Fater Electronic 6004, IRI).

د- سیتریک اسید مونو هیدرات، $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ با جرم مولی ۲۱۰/۱۴ گرم (شرکت مرک).

نفت استفاده کردند. به این ترتیب که به سرتاسر لایه‌ی تولید گاز که از لایه نفتی جدا شده بود، سدیم هیدروسلیکاژل تزریق کردند. بر اساس نظریه کرم‌رین^۱ و همکاران [۱۶] سازوکار ژل شدن سیلیکات‌ها در سه مرحله و فرایند تعریف می‌شود: ۱. تراکم تکه‌ها (مولکول‌ها) و دوپارهای اجزای سیلیکات برای تشکیل الیگومرهای مرتبه بالاتر؛ ۲. تراکم بین مولکولی گروه‌های سیلانول درون بسپارها که به بسته شدن حلقه و تشکیل شکل نهایی منجر می‌شود؛ ۳. انباشت تک ذرات به شکل زنجیر و ریز ژل.

برنز^۲ و همکاران [۱۹] در سال ۲۰۰۸ از هیدروسلیکاژل بسپاری برای انسداد آب و تصحیح تراوایی مؤثر در تعدادی از مخازن کشور ترکیه استفاده کردند. نتایج آن‌ها حاکی از عملکرد موفقیت‌آمیز این نوع ژل در کنترل تولید آب بود. این پژوهشگران مشکل شکنندگی ژل‌های سیلیکاتی را با افزودن مقداری پلی‌اکریل آمید هیدرولیز شده به محلول سدیم-سیلیکات رفع کردند. برای ژل شدن این سامانه استفاده از یک آغازگر برای واکنش بسپار و سدیم سیلیکات ضروری است. آن‌ها با این روش ژل‌هایی با ماهیت نرم تا خیلی سخت با مدت زمان ژل شدن چند دقیقه تا چند روز تهیه کردند. ژلی که به این ترتیب تولید می‌شود، کشسان است و رفتار آن به ژل‌های تهیه شده از پلی‌اکریل آمید و استات کروم شبیه است. این ژل‌های تهیه شده از بسپار و سدیم سیلیکات شکنندگی ژل‌های سیلیکاتی را ندارند. در سال ۲۰۱۴ احمدی^۳ و همکاران [۲۰] عملکرد سامانه هیدروسلیکاژل بسپاری را روی انسداد آب و انسداد ناحیه‌های نشت‌کننده در چاه، بررسی کردند. در بازبینی مدت زمان تشکیل ژل دو روش متفاوت شامل "تشکیل جریان گردابی" و "ابری شدن" را با نتایج قابل اعتماد ارائه کردند. اجزای اصلی سامانه ژل آنها سدیم سیلیکات و آغازگر بوده و از بسپار، الیاف سلولزی و عامل وزن‌دهنده برای بهبود کیفیت ژل، زمان تشکیل ژل، عایق‌کاری و آب‌بندی سامانه استفاده شده است. پی بردند که افزایش غلظت سدیم سیلیکات باعث کاهش مدت زمان تشکیل ژل شده و در نتیجه ژل مستحکم‌تری حاصل می‌شود. افزایش غلظت آغازگر در محلول ژلهای دارای غلظت سدیم سیلیکات ۷/۵ تا ۱۵ درصد، مدت زمان تشکیل ژل را کاهش می‌دهد. وجود محلول بسپاری در ماده ژلهای، مدت زمان تشکیل ژل را نیز کاهش داده و

1. Krumrine
2. Burns
3. Ahmet Ay

علت هم‌پوشانی گروه‌های یونی، برای واکنش با عامل شبکه‌ساز کاهش و در نتیجه سرعت تشکیل ژل کاهش می‌یابد.

۲-۲ روش کار

۲-۲-۱ آماده‌سازی نمونه

با توجه به اهمیت تولید محلول ژله‌ای و وابستگی آن به دو متغیر غلظت همبسیار و نسبت غلظت همبسیار به عامل شبکه‌ساز و آغازگر، فرایند تهیه ژل بسپاری به قرار زیر برنامه‌ریزی شد.

الف- در گام نخست با ترکیب مقدار مشخص پودر همبسیار و آب مقطر و با استفاده از یک همزن مغناطیسی، محلول چهار درصد وزنی از همبسیار تهیه شد. سپس برای تولید محلول همگن، محلول حاصل به مدت ۴۸ ساعت به‌صورت ساکن نگهداری شد.

ب- در گام دوم، به‌منظور پیش‌بینی رفتار ماده ژله‌ای و تأثیر عواملی نظیر غلظت همبسیار و نسبت غلظت همبسیار به عوامل شبکه‌ساز (سدیم سیلیکات و آغازگر) و نیز بررسی تأثیر این عوامل بر یکدیگر، آزمایش‌ها طراحی شدند. با توجه به ضرورت کاهش هزینه و صرفه‌جویی در زمان، آزمایش‌ها براساس روش ترکیب مرکزی^۱ (CCD) طراحی شدند [۱۴]. این طراحی باهدف کشف و شناسایی پارامترهای اصلی، برهم‌کنش بین پارامترها، و درنهایت دستیابی به یک مدل (رابطه همبستگی) ریاضی مناسب که دربرگیرنده خواص سامانه ژل بسپار باشد، صورت گرفت. به‌این ترتیب، در این آزمایش، غلظت بسپار، غلظت سدیم سیلیکات و نسبت سدیم سیلیکات به آغازگر، به‌عنوان متغیرها در طراحی آزمایش لحاظ شدند. باید گفت که طراحی آزمایش با استفاده از نرم‌افزار Design Expert (DX۷) انجام شد.

روش طراحی ترکیب مرکزی با اضافه شدن نقاط ستاره‌ای^۲ و نقاط مرکزی^۳ به نقاط واقع در طراحی عاملی در دو سطح، حاصل می‌شود. این نقاط توانایی روش مکعب ترکیب مرکزی را در قیاس با سایر روش‌های طراحی آزمایش به‌منظور پیش‌بینی پاسخ و بهینه‌سازی آن نشان می‌دهد. علاوه بر آن، از طریق این نقاط خطای تصادفی و میزان دقت آزمایشگر

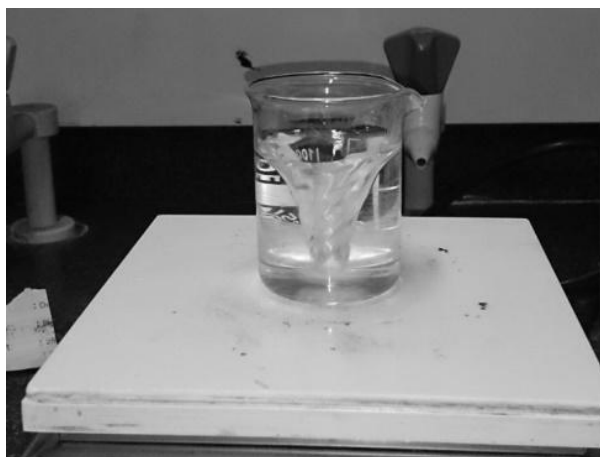
باید گفت که به‌منظور بررسی پایداری همبسیار در محیط الکترولیت (آب سازند)، قابلیت حل شدن همبسیار در آب سازند به‌منظور تشکیل یا عدم تشکیل رسوب ارزیابی شد. به این منظور، ۰/۳۵ گرم پودر بسپار به ۵۰ میلی‌لیتر آب سازند، افزوده شد و همراه آهنربا بر روی همزن مغناطیسی (Stuart CB162) نصب شد. پس از حل شدن همبسیارهای AN125 در آب سازند، در تمامی نمونه‌ها در مدت بیش از ۳ ماه در دمای محیط هیچ‌گونه رسوبی مشاهده نشد. مشخصات آب سازند یکی از مخازن جنوب ایران در جدول (۱) درج شده است.

جدول ۱. مشخصات آب سازند یکی از مخازن ایران.

پارامتر	میلی گرم در لیتر
سدیم و پتاسیم	۶۳۰۲۴
کلسیم	۱۳۶۰۰
منیزیم	۲۶۷۳
آهن	۹۳
کلراید	۱۲۷۴۳۶
بی‌کربنات	۲۴۴۰
سولفات	۵۰۰
pH	۵

به طور کلی، علت انتخاب همبسیارها با گروه عاملی سولفونات، مقاومت گرمایی بالاتر نسبت به بسپارهای معمولی پلی اکریل آمید و نیز مقاومت ساختاری بیش‌تر نسبت به یون‌های دو ظرفیتی (کلسیم و منیزیم) موجود در آب سازند است. یون‌های تک و دو ظرفیتی موجود در آب سازند، موجب کاهش سرعت واکنش می‌شوند که در این بین اثر یون کلسیم نسبت به سایر یون‌ها بیشتر است. در حضور نمک در محلول ژله‌ای، گروه‌های منفی کربوکسیلات و سولفونات موجود در شبکه ژلی را یون‌های مثبت (Ca^{2+} و Na^{+}) می‌پوشانند و با یون‌های عامل شبکه‌ساز برای تشکیل شبکه سه بعدی رقابت می‌کنند؛ به بیان دیگر، با خنثی شدن گروه‌های یونی توسط یون‌های Ca^{2+} و Na^{+} ، احتمال دسترسی یون‌های عامل شبکه‌ساز به گروه‌های یونی کربوکسیلات و سولفونات موجود در زنجیره بسپاری کاهش می‌یابد؛ در نتیجه، جایگاه‌های فعال بر روی زنجیره بسپار به

1. Central Composite Design
2. Star Point
3. Central Point



شکل ۳. جریان گردابی محلول ژلانت.

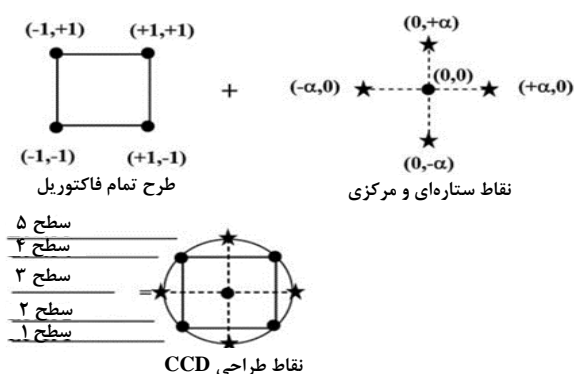
به ژلی با استحکام ویژه، مدت زمان تشکیل ژل تلقی می‌شود [۲۶]. این مدت زمان معمولاً از طریق آزمایش بطری به صورت شهودی محاسبه می‌شود. نکته‌ای که باید مورد توجه قرار گیرد این است که زمانی این روش قابل استفاده است که زمان تشکیل ژل نسبتاً کوتاه باشد تا مشاهدات تجربی فرایند به آسانی امکان پذیر شد. در روش بالا، زمان تشکیل شبکه سه بعدی ژل بر اساس میزان استحکام ژل، به صورت کدهای الفبایی (ژل روان (A, B, C, D, E) ژل غیر روان (F, G, H) و ژل سفت (I, J)) بیان می‌شود [۲۶].

روش دیگر برای محاسبه، زمان تشکیل ژل، ترسیم نمودار گرانروی بر حسب زمان توسط دستگاه ویسکومتر است. نقطه‌ای که شیب نمودار به صورت واضح و به مقدار زیاد افزایش می‌یابد، زمان تشکیل ژل نامیده می‌شود [۲۷].

از دیدگاه دینامیکی، نقطه ژل شدن زمان برخورد دو منحنی مدول کشسانی یا ذخیره (G') و مدول هدررفت (G'') با یکدیگر بوده است، درحالی که از لحاظ استاتیکی، زمان افزایش ناگهانی گرانروی، زمان تشکیل ژل خواهد بود [۲۸ و ۲۹ و ۳۰]. باید گفت که این دونقطه تقریباً به یکدیگر نزدیک‌اند ولی با هم برابر نیستند.

از بین روش‌های موجود، آزمایش بطری یک روش سریع، ارزان و نیمه کمی برای ارزیابی خواص ژل است. با استفاده از روش آزمایش بطری، محلول مانند ژله‌ای در داخل یک بطری ریخته شده و به مرور زمان با وارونه کردن بطری و چگونگی حرکت محلول ژله‌ای در داخل بطری استحکام ژل بر اساس جدول رمزبندی سیدانسک تعیین می‌شود [۳۱]. لازم به ذکر است که در این تحقیق، زمان تشکیل ژل کد G در نظر گرفته می‌شود [۲۹ و ۱۱].

محاسبه می‌شود. این روش دارای سه گروه نقطه طراحی است: نقاط مربوط به فاکتوریل کامل، نقاط محوری که به آنها نقاط ستاره می‌گویند، و در نهایت نقاط مرکزی که معادل میانگین کم‌ترین و بیش‌ترین مقدار هر پارامتر است (شکل (۲)) [۱۴]. در جدول (۲)، فرمول بندی سه متغیر بر اساس روش CCD را مشاهده می‌کنید. شماره‌های ۱، ۴، ۶ و ۱۲ بیانگر نقاط مرکزی است.



شکل ۲. طراحی مکعب ترکیب مرکزی [۱۴].

ج- در مرحله سوم، با مشخص شدن برنامه آزمایش، عامل شبکه‌ساز همراه با سایر مواد افزودنی در دمای محیط در یک همزن مغناطیسی به مدت ۱۰ دقیقه با آب مقطر، از طریق جریان گردابی (شکل (۳)) مخلوط شد و در آخر محلول ژله‌ای بر اساس برنامه آزمایش طراحی شده و با استفاده از محلول‌های حاصل از بند (الف) و (ج) تهیه و در آن (Memert D-91126 Schwabach FRG Germany) با دمای ۸۰ سلسیوس قرار داده شد.

۳-۲ تعیین زمان تشکیل هیدروژل بسپاری

به‌طور کلی، تعریف‌های گوناگونی برای زمان تشکیل ژل ارائه شده که در ادامه در این بخش به اختصار بیان می‌شوند. در اکثر مطالعات انجام شده در حوزه ژل بسپاری، مدت زمان رسیدن به یک گرانروی مشخص به‌عنوان زمان تشکیل ژل تعریف شده که در آن کارورز باید تا قبل از رسیدن به آن عملیات تلمبه‌زنی را خاتمه دهد. بر اساس مطالعات سیدانسک^۱ در سال ۱۹۸۷، مدت زمان لازم برای رسیدن

1. Sydansk

۳. نتایج و بحث

به منظور محاسبه تأثیر غلظت بسپار و غلظت عامل شبکه‌ساز و آغازگر بر مدت زمان تشکیل ژل بسپاری، مدت زمان تشکیل ژل برحسب ساعت به‌عنوان پاسخ و پارامترهای غلظت بسپار و غلظت عامل شبکه‌ساز و آغازگر به‌عنوان متغیر بررسی شد (جدول (۲)). با برآزش داده‌ها به کمک نرم‌افزار طراحی آزمایش منحنی برآزش درجه دوم که به‌نوعی بیانگر زمان تشکیل ژل برحسب پارامترهای رمزگذاری شده A، B و C، که به ترتیب، نمایانگر غلظت بسپار و غلظت عامل شبکه‌ساز و نسبت سدیم سیلیکات به آغازگر است، به‌صورت زیر از طریق نرم‌افزار DX7 محاسبه شد:

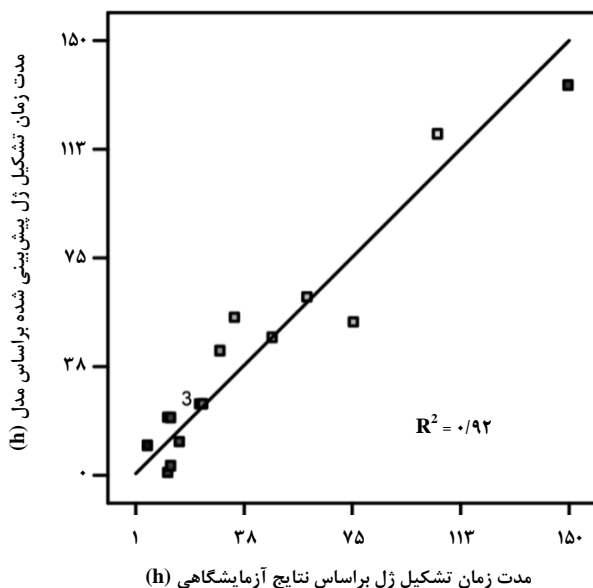
$$GT(h) = 24.48 + 1.4 \times A - 39.89 \times B + 15.25 \times C + AB + 0.47 \times AC - 12.03 \times BC \quad (1)$$

جدول ۲. فرمول‌بندی هیدروژل‌ها بر اساس طراحی آزمایش.

شماره	غلظت بسپار (ppm)	نسبت سدیم سیلیکات به آغازگر (wt%)	نسبت سدیم سیلیکات به آغازگر	زمان تشکیل ژل (hr)
۱	۴۲۵۰	۶/۵	۴/۵	۲۴
۲	۴۲۵۰	۶/۵	۶	۴۸
۳	۶۴۸۰	۴/۷۱۶	۵/۳۹۲	۱۰۵
۴	۴۲۵۰	۶/۵	۴/۵	۲۳
۵	۲۰۲۰	۸/۲۸۴	۳/۶۰۸	۱۶
۶	۴۲۵۰	۶/۵	۴/۵	۲۴
۷	۲۰۲۰	۴/۷۱۶	۵/۳۹۲	ژل تشکیل نشده
۸	۴۲۵۰	۹/۵	۴/۵	۵
۹	۴۲۵۰	۶/۵	۳	۱۳
۱۰	۲۰۲۰	۸/۲۸۴	۵/۳۹۲	۱۲
۱۱	۵۰۰	۶/۵	۴/۵	۳۰
۱۲	۴۲۵۰	۶/۵	۴/۵	۲۴
۱۳	۶۴۸۰	۴/۷۱۶	۳/۶۰۸	۳۵
۱۴	۴۲۵۰	۳/۵	۴/۵	۱۵۰
۱۵	۸۰۰۰	۶/۵	۴/۵	۷۶
۱۶	۲۰۲۰	۴/۷۱۶	۳/۶۰۸	۶۰
۱۷	۶۴۸۰	۸/۲۸۴	۵/۳۹۲	۱۳
۱۸	۶۴۸۰	۸/۲۸۴	۳/۶۰۸	۱۲

در معادله (۱)، اهمیت هر یک از پارامترها با توجه به ضرایب موجود در این معادله سنجیده شده است. از این قرار که ضریب A بیان‌کننده اثر غلظت بسپار، B بیانگر غلظت سدیم سیلیکات و C نشان‌دهنده تأثیر نسبت سدیم سیلیکات به آغازگر، و ضرایب AB، AC و BC برهم‌کنش میان این پارامترها هستند. هرچه مقدار این ضرایب بیشتر باشد اهمیت پارامتر موردنظر بر مدت زمان تشکیل ژل بیشتر است.

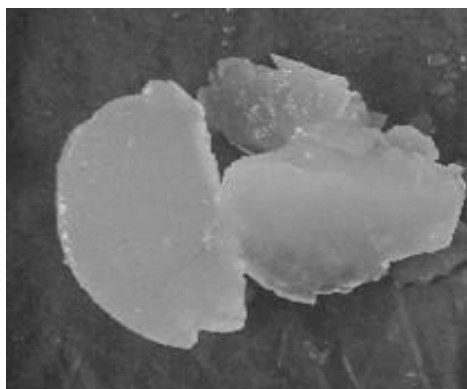
در شکل (۴) تطابق داده‌های آزمایشگاهی با مدل تجربی که توسط روش مکعب ترکیب مرکزی برای زمان تشکیل ژل ارائه شده است، مشاهده می‌شود. نتایج واکاوی آمار (ANOVA) منحنی برآزش درجه دوم بیانگر دقت بالای مدل ریاضی (مقدار P کمتر از ۰/۰۰۱ و ۰/۹۲۲۹ = R²) ارائه شده است. همچنین، با توجه به ضرایب رابطه (۱)، مشخص می‌شود که غلظت سدیم سیلیکات و مقدار آغازگر (نسبت سدیم سیلیکات به آغازگر) نسبت به غلظت بسپار، به ترتیب، از اهمیت بالاتری برخوردار است.



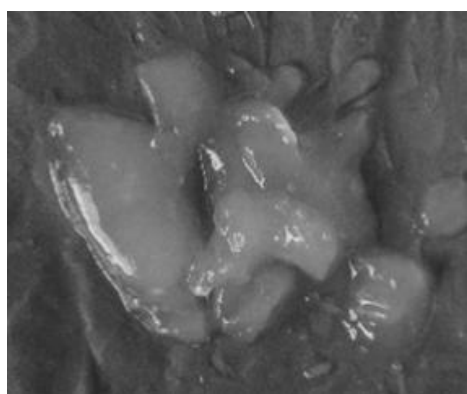
شکل ۴. تطابق داده‌های آزمایشگاهی زمان تشکیل هیدروژل با مدل تجربی ارائه شده (عدد ۳ در نمودار نشان‌دهنده تعداد تکرار یک نقطه است).

در جدول (۳) نتایج مربوط به زمان تشکیل هیدروسلیکاژل‌های بسپاری طراحی شده و توصیف ژل‌ها با تلفیق رمزهای مشاهده‌ای و

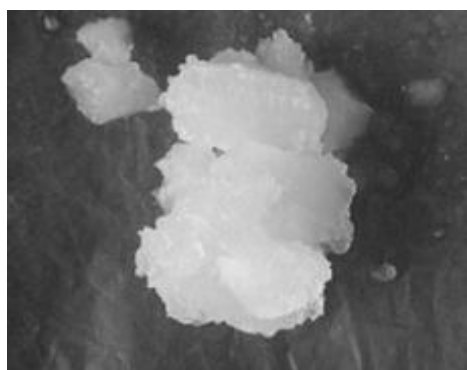
1. Analysis Of Variance



شکل ۷. رمز مشاهده‌ای: ۳- تقریباً کشسان



شکل ۸. رمز مشاهده‌ای: ۲- نرم کشسان



شکل ۹. رمز مشاهده‌ای: ۱- نرم

۳-۱ بررسی اثر غلظت بسیار و آغازگر بر مدت زمان تشکیل ژل در شکل (۱۰-الف)، تغییرات مدت زمان تشکیل ژل نسبت به غلظت بسیار در مقادیر بیشینه و کمینه نسبت وزنی سدیم سیلیکات به آغازگر، بررسی شده است. خط سیاه تغییرات غلظت بسیار به آغازگر در کمترین مقدار و خط قرمز این تغییرات را در بیشترین

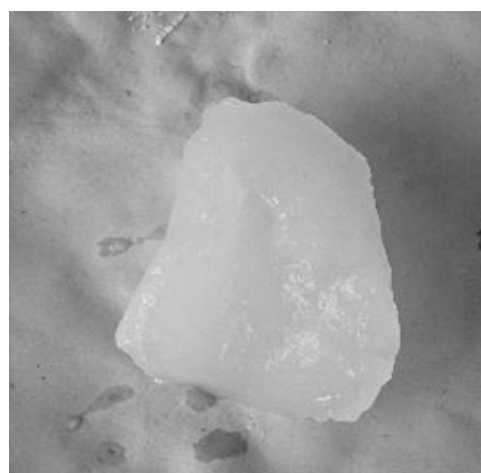
جدول سیدانکسک درج شده است. به کمک رمزهای مشاهده‌ای و توصیفی (جدول ۳)) می‌توان خواص ژل و کیفیت آن را ارزیابی کرد. با توجه به این امر که کیفیت ژل از پارامترهای مهم در انتخاب درصد ترکیب بهینه ژل به‌شمار می‌آید، تصاویر ژل‌ها و رمزهای مشاهده‌ای مربوط به آنها را در شکل‌های (۵) تا (۹) مشاهده می‌کنید.

جدول ۳. توصیف ژل‌ها با تلفیق کدهای مشاهده‌ای و جدول سیدانکسک.

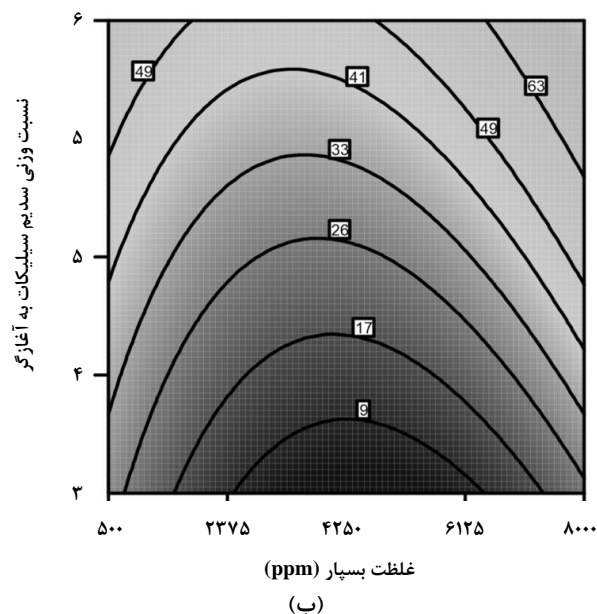
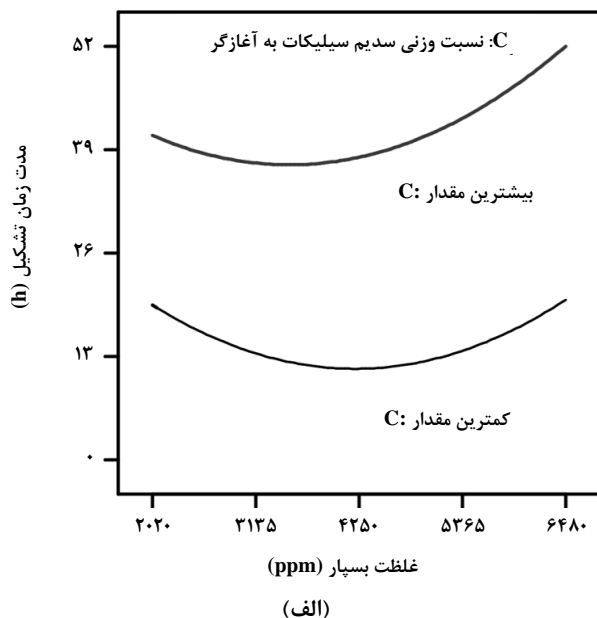
رمز سیدانکسک	رمز مشاهده‌ای	توصیف
F	۱	نرم
C,D,E	۲	نرم کشسان
E,F,G	۳	تقریباً کشسان
F,G,H	۴	کشسان زیاد
I,J	۵	تقریباً شکننده



شکل ۵. رمز مشاهده‌ای: ۵- شکننده متوسط



شکل ۶. رمز مشاهده‌ای: ۴- کشسان زیاد

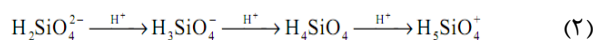


شکل ۱۰. الف) تأثیر غلظت بسپار در کمترین و بیشترین مقدار نسبت وزنی سیلیکات سدیم به آغازگر، و ب) تأثیر همزمان غلظت بسپار و نسبت وزنی سیلیکات سدیم به آغازگر بر زمان تشکیل هیدروسیلیکاژل.

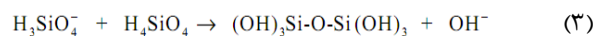
بسپار آنقدر بازی نیستند که بتوانند آغازگر ($pK_a = 3.2$) را پروتون زدایی کنند و تنها می‌توانند با پروتون‌های سیتریک اسید و یا با گروه سیلانول (Si-O-H) پیوندهای هیدروژنی قوی ایجاد کنند. این پیوند هیدروژنی به وجود آمده دو گروه جداگانه سیلانول (Si-O-H) را به یکدیگر نزدیک می‌کنند و گروه سیلوکسان Si-O-Si را (که لازمه تشکیل ژل است) تشکیل می‌دهند. در نتیجه حضور

مقدار غلظت سدیم سیلیکات به آغازگر نشان می‌دهد. در شکل (۱۰-ب) تغییرات مدت زمان تشکیل ژل بر اثر تغییرات هم زمان هر دو پارامتر غلظت بسپار و نسبت وزنی سدیم سیلیکات به آغازگر را مشاهده می‌کنید.

همان‌طور که مشاهده می‌شود، مدت زمان تشکیل ژل با افزایش نسبت سدیم سیلیکات به آغازگر افزایش یافته است. می‌توان گفت زمانی که سیتریک اسید به‌عنوان آغازگر به محلول ژله‌ای اضافه می‌شود به دلیل اسیدی کردن واکنش (کاهش pH)، به تدریج سیلیسیک اسید ($H_3SiO_4^+$) تشکیل می‌شود. این واکنش در قالب رابطه (۲) بیان شده است:

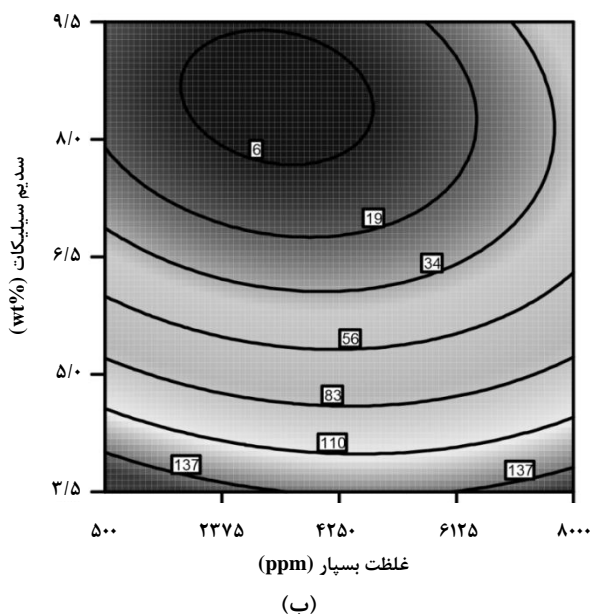
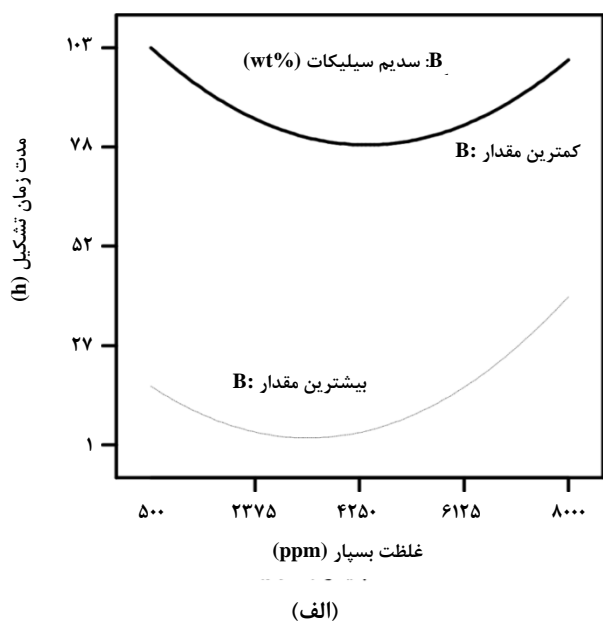


سپس، فرایند مایع شدن آغاز می‌شود که در آن سدیم سیلیکات توسط آغازگر پروتون‌دار و گروه‌های سیلانول (Si-O-H) تشکیل می‌شوند و طبق واکنش زیر هیدروکسیل (OH) آزاد شده نتیجه مایع شدن است [۳۲].



در نتیجه می‌توان گفت با افزایش نسبت وزنی سدیم سیلیکات به آغازگر، مقدار سیتریک اسید که نقش آن پروتون‌دار کردن سدیم سیلیکات و تشکیل گروه‌های سیلانول (Si-O-H) است، کاهش می‌یابد؛ همین امر باعث محدودیت تعداد این گروه‌ها در شبکه ژل خواهد شد. علاوه بر آن، با توجه به این امر که گروه‌های فوق عامل تشکیل گروه‌های سیلوکسان (Si-O-Si) هستند، سرعت تشکیل ژل افزایش می‌یابد؛ بنابراین، استفاده از هیدروسیلیکاژل‌های با pH پایین (محیط اسیدی) در چاه‌های عمیق توصیه نمی‌شود [۳۳]. از این رو استفاده از این ساختار برای انسداد آب در دیوار چاه زمانی که مشکل آبدی ناشی از راه‌یابی لایه آبران به منطقه سوراخکاری شده است، می‌تواند مفید باشد.

اکنون این پژوهش پیش می‌آید که چرا مدت زمان تشکیل ژل برحسب غلظت بسپار در مقادیر کمینه و بیشینه نسبت سدیم سیلیکات به آغازگر ابتدا کاهش و سپس افزایش یافته است. در پاسخ، باید به این امر توجه شود که گروه‌های آمیدی (NH_2) در



شکل ۱۱. الف) تأثیر غلظت بسیار در کمترین و بیشترین مقدار سیلیکات سدیم، و ب) تأثیر هم زمان غلظت بسیار و سدیم سیلیکات بر مدت زمان تشکیل هیدروسیلیکاژل.

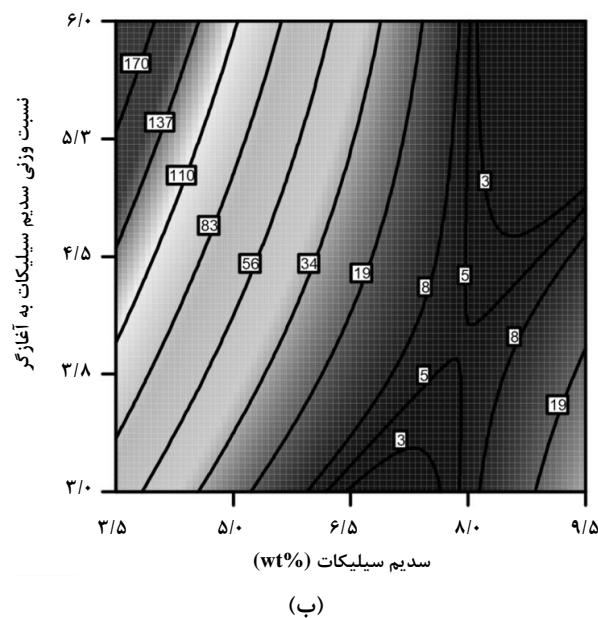
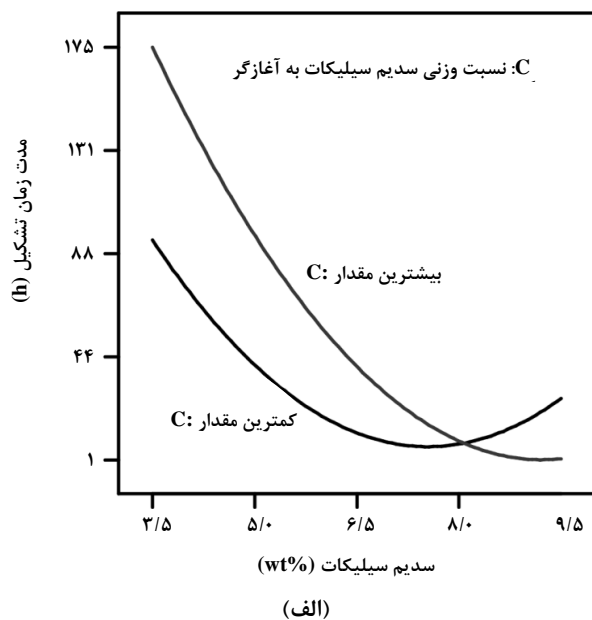
به طور کلی، با افزایش غلظت سدیم سیلیکات، مدت زمان تشکیل ژل در مقادیر کمینه نسبت سدیم سیلیکات به آغازگر (کمتر از مقدار ۸٪ وزنی سدیم سیلیکات) از ابتدا کاهش و با افزایش مقدار سدیم سیلیکات، مدت زمان تشکیل ژل افزایش یافته است (شکل (۱۲)). باید گفت که در بیشینه نسبت سدیم سیلیکات به آغازگر تا نقطه بحرانی ۸/۸٪، مدت زمان تشکیل ژل بیشتر و بعدازآن این نسبت برعکس می شود (شکل (۱۲) - الف). بی گمان،

بسیار، سرعت تشکیل ژل افزایش می یابد. بنابراین با توجه به واکنش های ۱ و ۲، فرایند تشکیل هیدروسیلیکاژل بسیاری در غلظت های پایین تر از ۴۰۰۰ ppm شامل ۳ مرحله است: ۱. سیتریک اسید سدیم سیلیکات را پروتون دار می کند و گروه های سیلانول (Si-O-H) را تشکیل می دهد؛ ۲. مقداری آب از شبکه ژل خارج می شود و پس از آن طبق رابطه ۲، گروه های سیلانول با گروه های NH_2 و COO^- (کربوکسیلات) در بسیار پیوند هیدروژنی برقرار می کنند؛ ۳. پیوند هیدروژنی برقرار شده دو گروه جداگانه سیلانول (Si-O-H) را به یکدیگر نزدیک می کنند و گروه سیلوکسان Si-O-Si را (که لازمه تشکیل ژل است) تشکیل می دهند که در حضور بسیار سرعت تشکیل ژل افزایش می یابد. اما، وقتی غلظت بسیار از حدی بیشتر شود (در غلظت های بالاتر از ۴۰۰۰ ppm) گروه های COO^- در بسیار با تمام پروتون های سیتریک اسید موجود پیوندهای هیدروژنی برقرار می کنند و آن را در پروتون دار کردن گروه های سیلیکات که لازمه تشکیل ژل است، ناتوان می کند. بنابراین، سرعت تشکیل ژل کاهش می یابد. به طور کلی، افزایش غلظت بسیار در مقادیر بیش از ۴۰۰۰ ppm در محلول ژله ای باعث افزایش زمان تشکیل ژل می شود و ژل حاصل سفت تر و کشسان تر خواهد شد. کاربرد سیلیکاژل ها با این ترکیب به عنوان بهبوددهنده تراوایی مخزن مناسب خواهد بود، زیرا با توجه به خاصیت گرانبه-کشسان می توانند تنش و برش ناشی از افت فشار مخزن را بعد از جایگیری و بندش در محیط متخلخل به خوبی تحمل کنند.

۲-۳ بررسی اثر غلظت سدیم سیلیکات بر مدت زمان تشکیل ژل

در شکل (۱۱) - الف) تغییرات مدت زمان تشکیل ژل بر حسب تغییرات غلظت بسیار در مقادیر کمینه (بالایی به رنگ سیاه) و بیشینه (پایینی به رنگ قرمز) سدیم سیلیکات و در شکل (۱۱) - ب) تغییرات مدت زمان تشکیل بر اثر تغییر هم زمان دو پارامتر غلظت بسیار و سدیم سیلیکات را مشاهده می کنید. در این حالت نیز مطابق شکل (۱۰)، رفتار مشابهی مشاهده می شود، به طوری که در غلظت های بالاتر از ۴۰۰۰ ppm، مقدار بسیار نسبت به سیلیکات بیشتر می شود و گروه های عاملی آمید و کربوکسیلات موجود در ساختار بسیار با تمام پروتون های سیتریک اسید موجود پیوندهای هیدروژنی برقرار و آن را در پروتون دار کردن گروه های سیلیکات ناتوان می کنند؛ بنابراین سرعت تشکیل ژل کاهش می یابد.

۳. افزایش غلظت بسیار در مقادیر بیش از ۴۰۰ ppm در محلول ژلهای باعث افزایش زمان تشکیل ژل می‌شود و ژل حاصل سفت‌تر و کشسان‌تر خواهد شد. کاربرد سیلیکاژل‌ها با این ترکیب به عنوان بهبوددهنده تراوایی مخزن مناسب خواهد بود.



شکل ۱۲. الف) تأثیر درصد وزنی سیلیکات سدیم بر کمترین و بیشترین مقدار سدیم سیلیکات، و ب) تأثیر همزمان سدیم سیلیکات و نسبت وزنی سدیم سیلیکات به آغازگر بر مدت زمان تشکیل هیدروسلیکاژل.

سدیم سیلیکات پیش ماده سیلیکاست و این نتیجه دور از انتظار نیست که با افزایش غلظت سیلیکات، سرعت تشکیل سیلیکاژل نیز بیشتر شود. اما از غلظتی بالاتر از ۸ درصد، به نظر می‌رسد نسبت سیلیکات به بسیار تا حدی افزایش یافته (یعنی بسیار به حد کافی وجود نداشته که بتواند با پل زدن بین دو گروه Si-O-H ژل شدن را تسریع کند) که از سرعت تشکیل ژل کاسته شده است (شکل (۱۲)-ب). خصوصاً که در غلظت ۸٪، این اتفاق برای هر دو حالت غلظت بیشینه و کمینه سیلیکات به آغازگر رخ داده است.

۴. نتیجه‌گیری نهایی

در این پژوهش، مدت زمان تشکیل هیدروسلیکاژل به صورت تابعی از سه پارامتر غلظت بسیار، درصد وزنی سیلیکات سدیم، و نسبت سدیم سیلیکات به آغازگر و برهم‌کنش بین آنها، با استفاده از روش مکعب ترکیب مرکزی و به منظور شناسایی بهترین ترکیب درصد از مواد سازنده، بررسی و معادله‌ای درجه دوم به منظور پیش‌بینی مدت زمان تشکیل هیدروژل برحسب سه پارامتر مؤثر با درجه اطمینان بالای ۹۹ درصد برقرار شد. با توجه به هدف پژوهش، مینی بر انتخاب ترکیب مناسب از همبسیار، عامل شبکه‌ساز و آغازگر برای تهیه هیدروسلیکاژل مناسب با شرایط مخازن ایران (دما، آب سازند، افت فشار و غیره)، نتایج زیر ارائه می‌شود:

۱. درصد وزنی سدیم سیلیکات در محصول به‌عنوان یک شاخص کنترل‌کننده برای بررسی زمان تشکیل هیدروژل محسوب می‌شود، به این معنا که با افزایش غلظت آن مدت زمان تشکیل افزایش خواهد یافت. علاوه بر این، هیدروسلیکاژل سفت‌تر و محکم‌تری تشکیل می‌شود. مقدار سیلیکات سدیم در ساختار هیدروسلیکاژل مناسب (از نظر زمان تشکیل ژل و استحکام ژل) بین ۷٪ تا ۱۰٪ تعیین شد.

۲. با افزایش غلظت آغازگر، زمان تشکیل ژل به نحو چشمگیری کاهش می‌یابد. در هیدروسلیکاژل‌های با غلظت آغازگر بالا، ژل سفت و محکم است و به اصطلاح هیدروسلیکاژل اسیدی است. از این رو استفاده از هیدروسلیکاژل‌های با pH پایین در چاه‌های عمیق توصیه نمی‌شود. این ساختار برای انسداد آب در دیوار چاه، وقتی مشکل آبدهی ناشی از راه‌یابی لایه آبران به منطقه سوراخکاری شده پیش می‌آید، می‌تواند مفید باشد.

- [1] Lakatos, I., Lakatos-Szabó, J., "Reservoir conformance control in oilfields using silicates: State-of-the-arts and perspective", SPE 159640, Proceedings-SPE Annual Technical Conference and Exhibition, 4, 2839-2851, San Antonio, TX; United States; 8-10 October, (2012).
- [2] Seright, R. S., Lane, R. H., Sydansk, R. D., "A Strategy for Attacking Excess Water Production", SPE 70067-MS, SPE Permian Basin Oil and Gas Recovery Conference, 15-17 May, Midland, Texas, (2001).
- [3] Noordin, F. M., A Razak, M. H., Ismail, M., "Case Study Water Shutoff Mechanism in Small Remote Platform Process and Challenge", SPE 121408-MS, 8th European Formation Damage Conference, 27-29 May, Scheveningen, Netherlands, (2009).
- [4] Joseph, A., Ajiyenka, J. A., "A Review of Water Shutoff Treatment Strategies in Oil Fields", SPE-136969-MS, Nigeria Annual International Conference and Exhibition, 31 July -7 August, Tinapa - Calabar, Nigeria, (2010).
- [5] Jaripatke, O. A., Dalrymple, D., "Water-Control Management Technologies: A Review of Successful Chemical Technologies in the Last Two Decades", SPE-127806-MS, SPE International Symposium and Exhibiton on Formation Damage Control, 10-12 February, Lafayette, Louisiana, USA, (2010).
- [6] Al-Muntasheri, G. A., Hussein, I. A., Nasr-El-Din, H. A., Amin, M. B., "Viscoelastic Properties of a High Temperature Crosslinked Water Shutoff Polymeric Gel", Journal of Petroleum Science and Engineering, 55, 56-66, (2007).
- [7] Yongqiang, T., Jirui, H., Chenghui, L., "Water shut off in a horizontal well: Lab experiments with starch graft copolymer agent", Journal of Petroleum Science and Engineering, 108, 230-238, (2013).
- [8] Reddy, B. R., Eoff, L., Dalrymple, E. D., Black, K., Brown, D., Rietjens, M., "A Natural Polymer-Based Crosslinker System for Conformance Gel Systems", SPE-75163-MS, SPE/DOE Improved Oil Recovery Symposium, 13-17 April, Tulsa, Oklahoma, (2002).
- [9] Baghban Salehi, M., Vasheghani Farahani, E., Vafaie Sefti, M., Mousavi Moghadam, A., Naderi, H., "Rheological and transport properties of sulfonated polyacrylamide hydrogels for water shutoff in porous media", Polymers Advanced Technologies, 25, pp. 396-405, (2014).
- [10] Davvand Koochi, A., Zarrin Ghalam, A., Vafaie Seftie, M., Mousavi Moghadam, A., "Swelling and Gelation Time Behavior of Sulfonated Polyacrylamide/Chromium Triacetate Hydrogels", Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics, 50, pp. 1905-1920, (2011).
- [11] Mousavi Moghadam, A., Vafaie Sefti, M., Baghban Salehi, M., Naderi, H., "Bulk and rheological properties of polyacrylamide hydrogels for water shutoff treatment", Korean Journal of Chemical Engineering, 31(3), pp. 532-539, (2014).
- [12] El-karsani, K. S. M., Al-Muntasheri, G. A., Hussein, I. A., Polymer Systems for Water Shutoff and Profile Modification: "A Review Over the Last Decade", Society of Petroleum Engineers, doi:10.2118/163100-PA, pp. 135-149, (2014).
- [13] Al-Muntasheri, G. A., Zitha, P. L. J., Nasr-El-Din, H. A., "A New Organic Gel System for Water Control: a Computed Tomography Study", Society of Petroleum Engineers, doi:10.2118/129659-PA, pp. 197-207, (2010).
- [14] Baghban Salehi M., Vafaie Sefti M., Mousavi Moghadam A., Davvand Koochi A., "Study of Salinity and pH Effect on Gelation Time of Polymer Gel Using in Water Shut-off with Central Composite Design Method", Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics, 51(3), pp. 438-451, (2012).
- [15] Kabir, A. H., "Chemical Water and gas shutoff technology-An over view", SPE 72119, Asia Pacific Improved Oil Recovery Conference, Kuala Lumpur, 8-9 October, (2001).
- [16] Krumrine, P. H., Boyce, S. D., "Profile Modification and Water Control With Silica Gel-Based Systems", paper SPE 13578, Internetonial Symposium on Oilfield and Geothermal Chemistry, Phonix, Arizona, April 9-11, (1985).
- [17] Stewart, J. D., Eilers L. H., "New Matrix Sealing Materials Applicable to Both Injection and Producing Wells", paper SPE 1766, Rocky Mountain Regional Meeting of the Society of Petroleum Engineers of AIME, Casper, Wyoming, USA, May 22-23, (1967).
- [18] Herring G. D., Milloway J. T., Wilson W. N., "Selective Gas Shut-Off Using Sodium Silicate in The Prudhoe Bay Field, AK", paper SPE 12473, Formation Damage Control Symposium, Bakersfield, California, USA, February 13-14, (1984).
- [19] Burns, L. D., McCool, C. S., Willhite, G. P., Burns, M., Oglesby, K. D., Glass, J., "New generation silicate gel system for casing repairs and water shutoff", SPE-113490-MS, SPE Symposium on Improved Oil Recovery, 20-23 April, Tulsa, Oklahoma, USA, (2008).
- [20] Ay, A., Gucuyener, I. H., Kök, M. V., "An experimental study of silicate-polymer gel systems to seal shallow water flow and lost circulation zones in top hole drilling", Journal of Petroleum Science and Engineering, 122, 690-699, (2014).
- [21] Al-Muntasheri, G. A., Nasr-El-Din, H. A., Al-Noaimi, K. R., Zitha, P. L. J., "A Study of Polyacrylamide-Based Gels Crosslinked with Polyethyleneimine", SPE 105925, (2007).
- [22] Lakatos, I. J., Lakatos-Szabo, J., Szentes, G., Vago, A., Karaffa, Z., Bodi, T., "New Alternatives in Conformance Control: Nanosilica and Liquid Polymer Aided Silicate Technology", SPE-174225-MS, SPE European Formation Damage Conference and Exhibition, 3-5 June, Budapest, Hungary, (2015).

- [23] Skretting, K., Giske, N. H., Johnsen, J. H., Stavland, A., "Snorre in-depth water diversion using sodium silicate - Single well injection pilot", *Proceedings-SPE Symposium on Improved Oil Recovery*, 1, 573-588, (2012).
- [24] Stavland, A., Jonsbråten, H., Vikane, O., Skrettingland, K., Fischer, H., "In-depth water diversion using sodium silicate on Snorre - Factors controlling in-depth placement", *SPE-143836-MS, SPE European Formation Damage Conference*, 7-10 June, Netherlands, 1, 516-527, (2011).
- [25] Hatzignatiou, D. G., Askarinezhad, R., Giske, N. H., Stavland, A., "Laboratory Testing of Environmentally Friendly Sodium Silicate Systems for Water Management Through Conformance Control", *Society of Petroleum Engineers*. DOI:10.2118/173853-PA, pp. 1-14, (2016).
- [26] Sydansk, R., "Conformance Improvement in A Subterranean Hydrocarbon-Bearing Formation Using A Polymer Gel", *US Patent 4683949*, (1987).
- [27] Al-Muntasheri, G. A.; Nasr-El-Din, H. A.; Ibelwaleed, A., Hussein, A., "Rheological Investigation of a High Temperature Organic Gel Used For Water Shut-Off Treatments", *Journal of Petroleum Science and Engineering*, DOI: 10.1016/j.petrol. February 59: 73-83, (2007).
- [28] Rafipoor, M., Vafaie Sefti, M., Salimi, F., Jarrahan, Kh., Ghorashi, S. S., "Investigation of Rheological Properties of Polyacrylamide/Chromium Triacetate Hydrogels Performed for Water Shutoff Treatment in Oil Reservoirs", *Journal of Dispersion Science and Technology*, 35, 56-63, (2014).
- [29] Dadvand Koohi, A., Vafaie Sefti, M., Zarrin Ghalam, A., Mousavi Moghadam, A., Zanjani Sabet, S., "Rheological Characteristics of Sulphonated Polyacrylamide/Chromium Triacetate Hydrogels Designed for Water Shut-off", *Iranian Polymer Journal*, 19 (10), pp. 757-770, (2010).
- [30] Phama, L. T., Hatzignatiou, D. G., "Rheological evaluation of a sodium silicate gel system for water management in mature, naturally-fractured oilfields", *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 138, pp. 218-233, (2016).
- [31] Sydansk R. D., "Acrylamide polymer chromium carboxylate gels for near wellbore matrix treatments", *paper SPE 20214*, (1990).
- [32] Hamouda, A. A., Amiri, H. A. A., "Factors affecting alkaline sodium silicate gelation for in-depth reservoir profile modification", *Energies*, 7(2), 568-590, (2014).
- [33] Skrettingland, K., Dale, E. I., Stenerud, V. R., Lambertsen, A. M., Nordaas Kulkarni, K., Fevang, O., Stavland, A., "Snorre In-depth Water Diversion Using Sodium Silicate - Large Scale Interwell Field Pilot", *SPE-169727-MS, SPE EOR Conference at Oil and Gas West Asia*, 31 March-2 April, Muscat, Oman, (2014).