

**DÜŞÜK GEÇİRGENLİKLİ PETROL REZERVUARLARI  
İÇİN POLİMER JEL SİSTEMİ TASARIMI, SENTEZİ VE  
KARAKTERİZASYONU**

**DESIGN, SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF  
POLYMER GEL SYSTEMS FOR LOW-PERMEABILITY  
OIL RESERVOIRS**

**HASAN KAYA**

**PROF. DR. HATİCE KAPLAN CAN**

**Tez Danışmanı**

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Polimer Bilimi ve Teknolojisi Anabilim Dalı için Öngördüğü

DOKTORA TEZİ olarak hazırlanmıştır.

2023

# ÖZET

## DÜŞÜK GEÇİRGENLİKLİ PETROL REZERVUARLARI İÇİN POLİMER JEL SİSTEMİ TASARIMI, SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

**Hasan KAYA**

**Doktora, Polimer Bilimi ve Teknolojisi Anabilim Dalı**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Hatice KAPLAN CAN**

**Ocak 2023, 121 sayfa**

Bu tezin amacı, petrol ve doğalgaz üretimi esnasında karşılaşılan ciddi miktardaki atık su üretimini azaltmayı ve daha etkin bir konformans kontrol mekanizması sağlamayı hedefleyen etkili bir polimer jel sistemi tasarlamak, sentezlemek, karakterize etmek, performans testleriyle katkısını belirlemek ve pilot saha çalışmasıyla etkinliğini kanıtlayarak sektöre yeni bir tasarım kazandırmaktır. Bu kapsamda, geleneksel jel uygulamalarının yetersiz kaldığı düşük geçirgenlikli rezervuarlar için, yerin yaklaşık 1500 metre altında, yüksek basınç (1500 psi) ve yüksek sıcaklık (60°C) koşullarında gerçekleşecek yerinde polimerizasyon ve akabinde çapraz bağlanmaya dayalı jel formunun oluşturulması hedeflenmiştir. Tasarlanan polimerizasyonun rezervuarda karşılaşılabilecek tüm koşullarda gerçekleştirilebilirliği, farklı pH (1 –14), tuzluluk (0 – 200.000 ppm), kayma hızı (2 – 200 s<sup>-1</sup>), sıcaklık (40 – 60°C) ve basınç (0 – 1.500 psi) aralıkları taranarak kontrollü deney düzenekleriyle hem statik hem de dinamik koşullarda çalışılmıştır.

Yapılan kontrollü deneyler neticesinde, akrilamid monomerinin persülfat bazlı termal başlatıcılar üzerinden serbest radikal polimerizasyonu ile poliakrilamide (PAM) dönüştüğü ve metalik çapraz bağlayıcı ile jel formunu aldığı tasarımın, sahada uygulanabilir en etkin çözüm olduğu belirlenmiştir. Polimerizasyon kinetiği ve karakterizasyon çalışmaları tamamlandıktan sonra rezervuar koşullarına getirilmiş

tapalarla akış testleri yapılarak, geçirgenlik düşüşleri takip edilmiştir. Devamında ise rezervuar petrol-su doygunluğuna getirilerek yaşlandırılmış karot üzerinde öteleme testleri yapılarak, tasarımın jelleşme performansı, penetrasyon ve blokaj oranı, geçirgenlik düşümü, ilave petrol kurtarımı (%17.0) gibi özellikleri saha koşullarını yansıtabilecek şekilde test edilmiştir. Yapılan CT Scan, SEM, EDS ve ince kesit çalışmalarıyla jelin kayaçtaki yerleşim ve tıkkama kabiliyeti belirlenmiştir.

Tüm bu bulgular neticesinde, çalışmanın, farklı fonksiyonlara sahip kuyularda (üretim, atık su enjeksiyon, gaz enjeksiyon) pilot saha çalışmasına taşınması kararlaştırılmış ve kimyasal malzemeler tedarik edilmiştir. Kapsamlı analizler neticesinde belirlenen 6 aday kuyuda, pilot saha çalışması başarıyla gerçekleştirilmiş ve atık su ile etkin mücadele ve petrol kurtarımını artırma adına oldukça iddialı sonuçlar elde edilmiştir. Üretim kuyularının atık su üretiminde ortalama %20 düşüş, enjeksiyon kuyularının süpürme basıncında ise % 35 artış gözlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Konformans kontrol, yerinde polimerizasyon, çapraz bağlanma, karot öteleme testi, poliakrilamid (PAM), ilave kurtarım

## **ABSTRACT**

### **DESIGN, SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLYMER GEL SYSTEMS FOR LOW-PERMEABILITY OIL RESERVOIRS**

**Hasan KAYA**

**Doctor of Philosophy, Department of Polymer Science and Technology**

**Supervisor: Prof. Dr. Hatice KAPLAN CAN**

**January 2023, 121 pages**

The scope of this thesis is to design, synthesize and characterize an effective polymer gel system that aims to reduce the significant amount of wastewater encountered during oil and natural gas production and to provide a more efficient conformance control, and finally to bring a new design to the sector by proving its effectiveness with a pilot field study after determining its contribution through performance tests. In this context, for low permeability reservoirs where traditional gel applications are insufficient, it is aimed to create a gel form based on in-situ polymerization and subsequent cross-linking under high pressure (1.500 psi) and temperature (60°C) conditions approximately 1500 meters below the ground. The feasibility of the designed polymerization under all conditions that can be encountered in the reservoir was examined in both static and dynamic conditions with controlled experimental setups by scanning different pH (1 –14), salinity (0 –200.000 ppm), shear (2 – 200 s<sup>-1</sup>), temperature (40 – 60°C) and pressure (0 – 1.500 psi) ranges.

As a result of controlled experiments, it was determined that the design in which acrylamide monomer is transformed into polyacrylamide (PAM) by free radical polymerization over persulfate-based thermal initiators and formed into a gel with metallic cross-linker is the most effective solution applicable in the field. After the polymerization kinetics and characterization studies were completed, flow tests were

performed with plugs brought to reservoir conditions and permeability decreases were monitored. Subsequently, flooding tests reflecting the field conditions were performed on the core brought to oil-water saturation and aged at reservoir conditions for 6 weeks to test the gelation performance, penetration and blockage rate, permeability drop, and additional oil recovery (%17.0). CT Scan, SEM, EDS and thin section studies were performed to determine the placement and clogging ability of the gel in the rock.

As a result of these findings, it was decided to move the study to a pilot field test in wells with different functions (production, wastewater injection, gas injection), chemical materials were procured and the operation was programmed and designed. A pilot field study was successfully carried out in 6 candidate wells identified as a result of extensive analysis and very ambitious results were achieved to effectively combat wastewater and increase oil recovery. An average 20% decrease in watercut of production wells and a 35% increase in sweeping pressure of injection wells were observed.

**Keywords:** Conformance control, in-situ polymerization, core flooding, cross linking, polyacrylamide (PAM), additional recovery

## TEŞEKKÜR

Çalıőmam boyunca engin bilgi birikimi ile tezime yön veren, her koşulda yol gösterici tavrını ve anlayıőını benden esirgemeyen, yanında çalıőmaktan gurur duyduğum tez danıőmanım Prof. Dr. Hatice KAPLAN CAN Hoca'ma teőekkürlerimi bir borç bilirim.

Komiteede bulunan hocalarıma tezim boyunca desteklerinden dolayı teşekkür ederim. Ayrıca tezin içerdiği sentez, karakterizasyon ve performans deneylerinin gerçekteőirildiėi ölkemizin güzide kuruluşları olan, Hacettepe Üniversitesi ve Türkiye Petrolleri Anonim Ortaklığı'na ve destek olan tüm değerli personellerine içten teőekkürlerimi sunarım.

Süreçteki sonsuz desteği ve sabrından dolayı sevgili eőim Çiğdem KAYA'ya, hem iőlerimden hem de tez çalıőmalarımından dolayı onlarla geçireceğim ortak vakitlerinden çaldığım, hayatıma sonsuz anlam katan canım kızlarım Sevgi Hüma KAYA ve Alya KAYA'ya teőekkürlerimi sunarım.

Beni bugünlere getiren ve haklarını asla ödeyemeyeceğim aileme (Sevgi ve Bekir KAYA) ve biricik kardeőim Tuğba KAYA'ya, her zaman yanımda oldukları, beni maddi ve manevi destekledikleri, sevdikleri için çok teşekkür ederim.

Hasan KAYA

Ocak 2023

# İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT .....	iii
TEŞEKKÜR .....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
TABLolar DİZİNİ .....	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
<b>2.1. Jellerin Sınıflandırılması</b> .....	4
<b>2.2. Petrol ve Doğalgaz Üretiminde Atık Su Problemi</b> .....	5
2.2.1. Petrol Üretiminde İstenen ve İstenmeyen Su .....	5
2.2.2. Petrol Üretiminde İstenmeyen Suyun Kaynağı ve Tespit Yolları.....	6
<b>2.2. İstenmeyen Su Üretimi ile Mücadele için Kimyasal Yaklaşım</b> .....	10
2.3.1. Jel Enjeksiyonu .....	11
2.3.2. Petrol Sektöründe Jel Uygulamaları.....	12
2.3.3. Jel Enjeksiyonunda Düşük Geçirgenlikli Rezervuar Kısıtlamaları.....	17
2.3.4. Yerinde Polimerizasyon ve Jelleşme (In situ Polimerization and Gelation) Tekniği ile Etkin Penetrasyon .....	18
<b>2.4. Poliakrilamid (PAM)</b> .....	19
2.4.1. PAM Kullanım Alanları .....	19
2.4.2. PAM Sentez Yöntemleri .....	20
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR ve PİLOT SAHA UYGULAMALARI.....	22
<b>3.1. Deney Bileşenleri</b> .....	22
3.1.1. Kimyasallar .....	22

3.1.2. Ham Petrol .....	22
3.1.3. Atık Su .....	23
3.1.4. Tapalar ve Tam Çap Karot .....	23
<b>3.2. PAM Sentezi .....</b>	<b>24</b>
3.2.1. Akrilamidin Homopolimerizasyon Mekanizması.....	25
3.2.1.1. Başlama.....	25
3.2.1.2. Büyüme (Propagation).....	26
3.2.1.3. Birleşme ile Sonlanma .....	27
3.2.1.4. Orantısız Sonlanma.....	27
3.2.2. Statik Koşullarda Kontrollü Polimerizasyon Deneylei .....	28
3.2.3. Geciktirici (Retarder) Etkinliği Belirleme Deneylei .....	29
3.2.4. Dinamik Koşullarda Polimerizasyon Başlama Zamanı ( $r_i$ ) Belirleme Deneylei .....	30
3.2.5. Ortalama Mol Kütlesi Hesaplama Deneylei.....	31
<b>3.3. Gözenekli Ortamda Performans Deneylei .....</b>	<b>33</b>
3.3.1. Tapalarda Akış Testleri.....	33
3.3.2. Bilgisayarlı Tomografi (CT) Taramaları .....	34
3.3.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılımlı Spektroskopi (EDS) Analizleri .....	35
3.3.4. Karot Öteleme Testleri .....	36
3.3.5. İnce Kesit Çalışması .....	39
<b>3.4. Pilot Saha Çalışması .....</b>	<b>40</b>
3.4.1. Kimyasalların Temini .....	40
3.4.2. Kuyuların Belirlenmesi.....	44
3.4.3. Operasyon Tasarımı.....	46
3.4.4. Pilot Saha Çalışması Uygulama.....	49
3.4.5. GZ-74 Atık Su Enjeksiyon Kuyusu Pilot Saha Çalışması.....	51
3.4.6. GZ-16 Petrol Üretim Kuyusu Pilot Saha Çalışması .....	54
3.4.7. GZ-62 Petrol Üretim Kuyusu Pilot Saha Çalışması .....	56
3.4.8. BR-223 Petrol Üretim Kuyusu Pilot Saha Çalışması .....	57
3.4.9. BR-19 CO2 Enjeksiyon Kuyusu Pilot Saha Çalışması.....	58
3.4.10. BR-349 Petrol Üretim Kuyusu Pilot Saha Çalışması .....	60



4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	61
<b>4.1. Statik Koşullarda PAM Sentezi .....</b>	<b>61</b>
4.1.1. Statik Koşullarda Su Tipi, Başlatıcı, Atmosfer ve Sıcaklık Etkisi.....	62
4.1.2. Statik Koşullarda Tuzluluk Etkisi .....	63
4.1.3. Statik Koşullarda pH Etkisi.....	64
4.1.4. Statik Koşullarda Derişim Etkisi.....	66
4.1.5. Statik Koşullarda Çapraz Bağlayıcı (Cross Linker) Etkisi .....	67
4.1.6. Statik Koşullarda Geciktirici (Retarder) Etkisi .....	67
<b>4.2. Dinamik Koşullarda PAM Sentezi ve Polimerizasyon Başlama Zamanı (ri)</b>	
<b>Belirleme Çalışmaları.....</b>	<b>68</b>
4.2.1. Dinamik Koşullarda O <sub>2</sub> Atmosferinde Başlatıcı Etkisi (Tatlı su – Atık su) ..	69
4.2.2. Dinamik Koşullarda N <sub>2</sub> Atmosferinde Başlatıcı Etkisi (Tatlı su – Atık su) ..	70
4.2.3. Dinamik Koşullarda O <sub>2</sub> Atmosferinde Sıcaklık Etkisi (Tatlı su ).....	72
4.2.4. Dinamik Koşullarda O <sub>2</sub> Atmosferinde 1°C/dk Artış ile Sıcaklık Etkisi (Tatlı su ).....	73
4.2.5. Dinamik Koşullarda O <sub>2</sub> Atmosferinde 2°C/dk Artış ile Sıcaklık Etkisi (Tatlı su ).....	74
4.2.6. Dinamik Koşullarda Kayma Hızı (Shear) Etkisi.....	75
4.2.7. Dinamik Koşullarda Tuzluluk Etkisi .....	76
4.2.8. Dinamik Koşullarda pH Etkisi .....	77
4.2.9. Dinamik Koşullarda Derişim Etkisi .....	78
<b>4.3. Karakterizasyon Çalışmaları .....</b>	<b>79</b>
4.3.1. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) Çalışmaları .....	79
4.3.2. Ortalama Mol Kütlesi Belirleme Çalışmaları .....	80
<b>4.4. Rezervuar Koşullarında Gözenekli Ortamda Performans Çalışmaları .....</b>	<b>82</b>
4.4.1. Tapalarda Akış Testleri .....	82
4.4.2. Bilgisayarlı Tomografi (CT) Tarama Çalışmaları.....	83
4.4.3. SEM ve EDS Çalışmaları.....	84
4.4.4. Tam Çap Karot Öteleme (Core Flooding) Çalışması.....	87
4.4.5. İnce Kesit Çalışmaları .....	91
<b>4.5. Pilot Saha Çalışmaları .....</b>	<b>91</b>
4.5.1. GZ-74 Kuyusu.....	91
4.5.2. GZ-16 Kuyusu.....	92

4.5.3. GZ-62 Kuyusu .....	94
4.5.3. BR-223 Kuyusu .....	95
4.5.3. BR-19 Kuyusu .....	96
4.5.3. BR-349 Kuyusu .....	98
5. TOPLU SONUÇLAR .....	99
6. KAYNAKLAR .....	107
<b>EK 1 - Dinamik Deneylerde Kullanılan Kontrollü Deney Setleri .....</b>	<b>113</b>
<b>EK 2 - Tezden Türetilmiş Bildiriler .....</b>	<b>118</b>
<b>EK 3 - Tez Çalışması Orjinallik Raporu .....</b>	<b>119</b>
ÖZGEÇMİŞ .....	120

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2. 1. Bir açık aralık/yüksek geçirgenlik katmanı aracılığıyla üretim kuyusuna bağlanmış bir su enjeksiyon kuyusu örneği .....	7
Şekil 2. 2. Açık bir alan aracılığıyla akifere bağlanan bir üretim kuyusu örneği .....	7
Şekil 2. 3. Su konikleşmesi .....	8
Şekil 2. 4. Su kaynağını kuyu ile irtibatlandıran casing/tubing kaçağı .....	8
Şekil 2. 5. Su kaynağını kuyu ile irtibatlandıran casing arkası zayıf çimento .....	9
Şekil 2. 6. Akrilamid ve Poliakrilamid yapısı .....	12
Şekil 2. 7. Hidrolize Poliakrilamid (HPAM) yapısı .....	13
Şekil 2. 8. Geleneksel (Polimer) ve Yeni Nesil (Monomer) Jel Sistemi .....	18
Şekil 3. 1. Hedef sahanın TKA sonuçlarına göre gözeneklilik – geçirgenlik dağılımı...23	
Şekil 3. 2. Persülfatın ayrışmasıyla radikal oluşumu.. .....	26
Şekil 3. 3. Radikalın AAm monomerine eklenmesi.....26	
Şekil 3. 4. Polimer zincirinin büyüme-1 (propagation) yoluyla uzaması.. .....	27
Şekil 3. 5. Polimer zincirindeki büyümenin birleşme ile sonlanması.. .....	27
Şekil 3. 6. Polimer zincirindeki büyümenin orantısız sonlanması.....28	
Şekil 3. 7. Rezervuarda polimerizasyonu ve jelleşmeyi etkileyebilecek faktörler .....	28
Şekil 3. 8. Statik koşullarda kontrollü deney örneği .....	29
Şekil 3. 9. Geciktirici etkisini belirleme deneyleri.....29	
Şekil 3. 10. Dinamik koşullarda yapılan kontrollü deney parametreleri .....	30
Şekil 3. 11. Anton Paar MCR92 reometre cihazı.....31	
Şekil 3. 12. Dinamik koşullarda yapılan kontrollü deney sonuçlarının kaydı .....	31
Şekil 3. 13. Çöktürülen ve toz hale getirilen PAM örnekleri.....32	
Şekil 3. 14. İntrinsik viskozite ölçümünde kullanılan Fann 35SA model viskozimetre.32	
Şekil 3. 15. Tapalar ve Tapa Akış Sistemi .....	34
Şekil 3. 16. Nikon XT H 225 model CT cihazı.....34	
Şekil 3. 17. Bir tapanın akış deneyi öncesi (1) ve sonrası (2) örnek CT sonucu .....	35
Şekil 3. 18. Zeiss EVO 15 model Taramalı Elektron Mikroskobu .....	35
Şekil 3. 19. 257 no’lu tapanın SEM ve EDS çekimleri için hazırlanmış numunesi .....	36
Şekil 3. 20. VINCI CFS 700 model Karot Öteleme Test Sistemi.....37	

<b>Şekil 3. 21.</b> VINCI CFS 700 Karot Öteleme Sistemi Akış Diyagramı .....	37
<b>Şekil 3. 22.</b> Karot öteleme testi sonrası tam çap karot .....	38
<b>Şekil 3. 23.</b> Öteleme testi sonrası tam çap karottan alınan ince kesit örneği.....	39
<b>Şekil 3. 24.</b> Zeiss Axio Imager A1m model mikroskop .....	39
<b>Şekil 3. 25.</b> Satın alınan Akrilamid'in ürün özellikleri.....	41
<b>Şekil 3. 26.</b> Batman'a teslim edilen AAm paletleri .....	41
<b>Şekil 3. 27.</b> Teslimat sonrası, kalite kontrol için her partiden yapılan örnekleme .....	42
<b>Şekil 3. 28.</b> Kalite kontrol testleri (Sigma Aldrich ve Nanografi teslimat ürünleri) .....	42
<b>Şekil 3. 29.</b> AAm, başlatıcı ve geciktirici kalite kontrol testleri .....	43
<b>Şekil 3. 30.</b> Syddansk Jel Kodlaması [58] .....	43
<b>Şekil 3. 31.</b> Pilot saha çalışması iş kırılımları ve gannt şeması .....	47
<b>Şekil 3. 32.</b> Operasyonda kullanılan 200 bbl'lik mikserli tanklar .....	48
<b>Şekil 3. 33.</b> Operasyonda kullanılan 200 bbl'lik mikserli tankların üstten görünümü ...	48
<b>Şekil 3. 34.</b> Operasyonda kullanılan kimyasal miktarı hesaplama arayüzü .....	50
<b>Şekil 3. 35.</b> Operasyon öncesi GZ kamp alanına yapılan ilk nakliyatta ulaştırılan AAm paletleri ve CrAc varilleri .....	52
<b>Şekil 3. 36.</b> GZ-74 kuyusuna yapılan ekipman ve kimyasal nakliyatına ait görüntüler.	52
<b>Şekil 3. 37.</b> GZ-74 kuyusuna yapılan jel operasyonuna dair görüntüler-1 .....	53
<b>Şekil 3. 38.</b> GZ-74 kuyusuna yapılan jel operasyonuna dair görüntüler-2.....	54
<b>Şekil 3. 39.</b> GZ-16 kuyusuna yapılan jel operasyonuna dair görüntüler .....	55
<b>Şekil 3. 40.</b> GZ-62 kuyusuna yapılan jel operasyonuna dair görüntüler .....	56
<b>Şekil 3. 41.</b> BR-223 kuyusuna yapılan jel operasyonuna dair görüntüler .....	58
<b>Şekil 3. 42.</b> BR-19 kuyusuna yapılan jel operasyonuna dair görüntüler .....	59
<b>Şekil 3. 43.</b> BR-349 kuyusuna yapılan jel operasyonuna dair görüntüler .....	60
<b>Şekil 4. 1.</b> Statik koşullarda, Su Tipi, Başlatıcı, Atmosfer ve Sıcaklık Etkisi.....	62
<b>Şekil 4. 2.</b> Statik koşullarda, Tuzluluk Etkisi .....	64
<b>Şekil 4. 3.</b> Statik koşullarda, pH Etkisi.....	64
<b>Şekil 4. 4.</b> Statik koşullarda, Derişim Etkisi.....	65
<b>Şekil 4. 5.</b> Statik koşullarda, Monomer + Başlatıcı + Çapraz Bağlayıcı Deneyleri .....	66
<b>Şekil 4. 6.</b> Statik koşullarda, Geciktirici Etkisi Deneyleri.....	67
<b>Şekil 4. 7.</b> Dinamik Koşullarda Başlatıcı Etkisi @ O <sub>2</sub> Atmosfer (Tatlı su – Atık su)....	69
<b>Şekil 4. 8.</b> Dinamik Koşullarda Başlatıcı Etkisi @ N <sub>2</sub> Atmosfer (Tatlı su – Atık su)....	70

Şekil 4. 9. Dinamik Koşullarda Başlatıcı Etkisi @ N <sub>2</sub> and O <sub>2</sub> Atmosfer (Tatlı su).....	70
Şekil 4. 10. Dinamik Koşullarda Başlatıcı Etkisi @ N <sub>2</sub> and O <sub>2</sub> Atmosfer (Atık su) .....	71
Şekil 4. 11. Dinamik Koşullarda Sıcaklık Etkisi @ O <sub>2</sub> Atmosfer (Tatlı su).....	72
Şekil 4. 12. Dinamik Koşullarda Sıcaklık Etkisi @1°C/dk ↑ (O <sub>2</sub> Atmosfer – Tatlı su) .	73
Şekil 4. 13. Dinamik Koşullarda Sıcaklık Etkisi @2°C/dk ↑ (O <sub>2</sub> Atmosfer – Tatlı su) .	74
Şekil 4. 14. Dinamik Koşullarda Kayma Hızı (Shear) Etkisi .....	75
Şekil 4. 15. Dinamik Koşullarda Tuzluluk Etkisi .....	76
Şekil 4. 16. Dinamik Koşullarda pH Etkisi.....	77
Şekil 4. 17. Dinamik Koşullarda Derişim Etkisi.....	78
Şekil 4. 18. Sentezlenen PAM'a ait FTIR Spectrumu .....	79
Şekil 4. 19. Kuhn-Mark-Houwink-Sakurada yöntemiyle ortalama mol kütlesi belirleme çalışması (GW97M) .....	80
Şekil 4. 20. Kuhn-Mark-Houwink-Sakurada yöntemiyle ortalama mol kütlesi belirleme çalışması (HK-006) .....	80
Şekil 4. 21. Kuhn-Mark-Houwink-Sakurada yöntemi ile belirlenen ortalama mol kütlelerinin dağılımı .....	81
Şekil 4. 22. Akış Test Sistemi'nde yürütülen tapalarda akış testi.....	82
Şekil 4. 23. 257 no'lu tapanın akış testi öncesi (1) ve sonrası (2) CT sonucu .....	83
Şekil 4. 24. 258 no'lu tapanın akış testi öncesi (1) ve sonrası (2) CT sonucu .....	84
Şekil 4. 25. 257 no'lu tapanın akış testi sonrası SEM görüntüleri.....	85
Şekil 4. 26. 257 no'lu tapanın EDS çalışmasında atış yapılan bölge.....	85
Şekil 4. 27. EDS çalışmasında atış yapılan bölgede tespit edilen elementler .....	86
Şekil 4. 28. Tapa doyurma işlemlerinde kullanılan atık suyun bileşen analizi .....	86
Şekil 4. 29. Tam çap karotta yürütülen öteleme testinin sonuçları .....	87
Şekil 4. 30. Karot Öteleme Testi esnasında toplanan atık su numuneleri analizi .....	89
Şekil 4. 31. Öteleme Testi'nde kullanılan tam çap karotun test sonrası durumu.....	90
Şekil 4. 32. Öteleme Testi'nde kullanılan tam çap karotun test sonrası yarılanmış hali	90
Şekil 4. 33. Öteleme Testi'nde kullanılan tam çap karottan alınan ince kesit .....	91
Şekil 4. 34. GZ-74 kuyusu jel operasyonu basılan miktar – basınç grafiği .....	92
Şekil 4. 35. GZ-16 kuyusu jel operasyonu basılan miktar – basınç grafiği .....	93
Şekil 4. 36. GZ-16 kuyusu jel operasyonu öncesi ve sonrası üretim verileri .....	93
Şekil 4. 37. GZ-62 kuyusu jel operasyonu basılan miktar – basınç grafiği .....	94

<b>Şekil 4. 38.</b> GZ-62 kuyusu jel operasyonu öncesi ve sonrası üretim verileri.....	95
<b>Şekil 4. 39.</b> BR-223 kuyusu jel operasyonu basılan miktar – basınç grafiği.....	95
<b>Şekil 4. 40.</b> BR-223 kuyusu jel operasyonu öncesi ve sonrası üretim verileri.....	96
<b>Şekil 4. 41.</b> BR-19 kuyusu jel operasyonu basılan miktar – basınç grafiği.....	97
<b>Şekil 4. 42.</b> BR-19 kuyusu jel operasyonu öncesi ve sonrası enjeksiyon verileri .....	97
<b>Şekil 4. 43.</b> BR-349 kuyusu jel operasyonu basılan miktar – basınç grafiği.....	98
<b>Şekil 4. 44.</b> BR-349 kuyusu jel operasyonu öncesi ve sonrası üretim verileri.....	99

## TABLolar DİZİNİ

<b>Tablo 2. 1.</b> Jel sınıflandırması [8].....	4
<b>Tablo 2. 2.</b> PAM sentez yöntemleri [59] .....	21
<b>Tablo 3. 1.</b> Hedef saha atık su bileşenleri ve özellikleri.....	23
<b>Tablo 3. 2.</b> Akış testlerinde kullanılan tapaların özellikleri .....	24
<b>Tablo 3. 3.</b> Syddansk Jel Kodlaması'nın tarifi [59].....	44
<b>Tablo 4. 1.</b> Sentezlenen PAM'a ait FTIR spectrumunun atlas tarama sonucu .....	79
<b>Tablo 4. 2.</b> Karot Öteleme Testi esnasında toplanan atık su numuneleri analizi .....	88

## SİMGELER VE KISALTMALAR

### Simgeler

bbl	Barrel – 42 galona karşılık gelen hacim ölçüsü - 158.99 litre
°C	Santigrad
d	Yoğunluk
K	Kelvin
mD	Milidarcy
mL	Mililitre
ppm	Milyonda bir birim – (parts per million)
psi	İnç kareye pound cinsinden uygulanan kuvvet – (1 bar = 14,5 psi)
rps	Saniyede tur sayısı (rounds per second)
µm	Mikrometre
µL	Mikrolitre

### Kısaltmalar

AAM	Akrilamid
APS	Amonyum persülfat
CFS	Karot Öteleme Sistemi
CrAc	Kromik Asetat
CT	Bilgisayarlı Tomografi
DLS	Dinamik Işık Saçılımı
EDS	Enerji Dispersiv Spektroskopi
EOR	Geliştirilmiş Petrol Kurtarımı
F	Tatlı Su



FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
GPC	Jel Geçirgenlik Kromatografisi
ICP-OES	İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi
IOR	İyileştirilmiş Petrol Kurtarımı
I/R	Başlatıcı – Geciktirici Oranı
KPS	Potasyum persülfat
KTH	Kuyu Tamamlama Hizmetleri
NaPS	Sodyum persülfat
PJ	Polimer Jel
PAM	Poliakrilamid
PS	Polimer Sürfaktan
PV	Gözenek Hacmi
$t_i$	Polimerizasyon Başlama Zamanı
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TKA	Temel Karot Analizleri
TMEDA	N,N,N',N'-tetrametiletildiamin
VFD	Değişken Frekanslı Sürücü
W	Atık Su
WOR	Su Petrol Oranı
QC	Kalite Kontrol

# 1. GİRİŞ

Enerji, taşımacılık ve petrokimya gibi sektörlerin en önemli bileşeni olan hidrokarbon kaynaklarına olan ihtiyaç her geçen gün artmaktadır. Son zamanlarda keşfedilen yeni rezervler artan bu ihtiyacı karşılayabilecek boyutta değildir. Bu durumda, daha önceden keşfedilen sahaların bu ihtiyaca cevap verecek şekilde üretim artışına gitmesi gerekmektedir. Fakat eski sahaların üretim artışını kısıtlayan durumlar mevcuttur. İstenmeyen su üretimi bunların başında gelmektedir.

Uzun süredir aktif olan hidrokarbon rezervuarlarında yapılan üretimlerde, zamanla, petrol ve doğal gaz ile birlikte üretilen su miktarlarında ciddi oranda artış yaşanmaktadır. Şu anda dünya ortalaması, bir varil petrol üretime karşılık yaklaşık üç varil su üretimi şeklindedir. İstenmeyen su üretiminin, petrol üretimini azaltmasından kaynaklı maliyetinin yanında, yüzeye getirilme, ayrıştırılma, işlemden geçirilme ve bertaraf maliyetleri de vardır. Tüm bunlara ek olarak, su gelişinden kaynaklı, birikinti (scale), korozyon, emülsiyon, bakteri ve kum üretimi gibi mücadele edilmesi gereken ilave sorunlar, çok yüklü masraflar getirmektedir.

İstenmeyen su üretimini önlemek (water shut-off) için, mekanik ve kimyasal teknikler geliştirilmiş ve birçok sahada uygulamaya alınmıştır. Aday kuyunun su üretim mekanizmasının detaylı analizi, doğru uygulamanın seçilmesinde en önemli parametredir. Bu teknikler içerisinde, maliyet etkin oluşu ve uzun süre su gelişini engellemesi gibi avantajlarından dolayı polimer jel sistemleri yaygın şekilde uygulama alanı bulmaktadır. Water shut-off işlemi için kullanılan jelleştirme sistemi temel olarak, sentetik polimer veya biyopolimer ve metalik ve organik çapraz bağlayıcıdan oluşmaktadır. Etkin bir polimer jel enjeksiyonu yapılabilmesi için, su üretim mekanizmasının ve rezervuarın çok iyi tanımlanması gerekmektedir. Tasarlanacak polimer jel sisteminin rezervuar koşullarıyla uyumlu olması ve hedeflenen aralıkları, hedeflenen ölçüde kapatması amaçlanmaktadır.

Bu tez çalışmasında, polimer jel sistemleri içerisinde sahalarda yaygın uygulaması olan poliakrilamid (PAM) bazlı jel sistemleri incelenmiş ve uygulamada yetersiz kalınan noktalar için farklı tasarımlar üzerinden çözüm üretilmiştir. Yerinde polimerleşme ve jelleşme (*in-situ* polimerization & gelation) şeklinde, monomerin yerin 1500 metre altında polimere dönüşmesi ve çapraz bağlanarak jel formunu alması amaçlanan

çalışmada, laboratuvarında yürütülen deneyler ile ideal polimer reçetesi oluşturulmuş, performansı kanıtlanmış ve akabinde pilot saha çalışmasına taşınmıştır. İki farklı petrol sahasında, 6 farklı kuyuda gerçekleştirilen pilot saha çalışması neticesinde, enjeksiyon kuyularında süpürme verimliliği arttırılırken, üretim kuyularında ise atık su miktarının önemli oranda azaltılmasıyla ilave petrol kurtarımı sağlanmıştır. Böylelikle, özellikle düşük geçirgenlikli rezervuarlarda etkinliği kanıtlanmış bir polimer jel sistemi, başarılı sonuçlarıyla birlikte sektöre sunulmuştur.

## 2. GENEL BİLGİLER

Polimer Sözlüğünün [1] yeni düzenlenen versiyonuna göre, jeller "herhangi bir çözücü içinde çözünmeyen üç boyutlu ağ yapılarına sahip polimerler ve bunların şişmiş maddeleri" olarak tanımlanmaktadır. Sözlük ayrıca, jellerin çapraz bağlı yapısı ile şişen maddenin özellikleri arasındaki ilişkinin, doğrusal ve dallı polimerlerin emdiği, şiştiği ve sonunda tek tek moleküller olarak iyi çözücülere dağıldığı bir ilişki olduğunu belirtir. Öte yandan, çapraz bağlı polimerlerin şişme derecesi, üç boyutlu ağ yapısı nedeniyle sınırlıdır. Jellerin katılarda, sıvılarda ve gazlarda bulunmayan özel koşullar altında var olduğunu da not eder: "Büyük miktarda çözücü emmiş şişmiş jeller, katılar ve sıvılar arasındaki haldedir ve özellikleri, viskoz sıvılardan sert katılara kadar büyük bir aralıkta değişir. Jel, yumuşak ve zayıf ile sert ve sağlam arasında değişen özelliklere sahip olabilen bir yarı katıdır[2-3]. Jeller, kararlı durumda iken akış göstermeyen, büyük ölçüde seyreltik çapraz bağlı bir sistem olarak tanımlanır[4]. Ağırlık olarak, jeller çoğunlukla sıvıdır, ancak sıvı içindeki üç boyutlu çapraz bağlı ağ nedeniyle katılar gibi davranırlar. Bir jelle yapısını (sertliğini) veren ve yapışkanlığa katkıda bulunan, sıvı içindeki çapraz bağlanmadır. Bu şekilde, jeller, katı bir ortam içinde bir sıvının moleküllerinin bir dağılımıdır. Jel kelimesi, 19. yüzyılda İskoç kimyager Thomas Graham tarafından jelatinden kırılarak türetilmiştir[5]. Jel oluşturma sürecine jelleşme denir. Jelleşme, çapraz bağlanma yoluyla gerçekleşir. Bununla birlikte, çapraz bağlama mutlaka kovalent bağ oluşumunu gerektirmez. Hidrojen bağında görüldüğü gibi ikincil kuvvetlerle de elde edilebilir. Bu nedenle jeller, çapraz bağlı üç boyutlu (3B) ağlardır, çözücülerini emer ve çözünmeden sınırlı bir dereceye kadar şişer.

IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) tarafından tavsiye edilen Jel tanımlaması ise şu şekildedir: Akışkan olmayan koloidal ağ veya tüm hacmi boyunca bir sıvı ile genişleyen polimer ağ[6-7]. Bir jelin sonlu, genellikle oldukça küçük bir akma stresi vardır. Jel terimi, çapraz bağlı bir polimeri tanımlarken aynı zamanda bir jel olarak görünmek için yeterince viskoz olan bir polimer solüsyonunu da ifade edebilir. Jeller, sıvı bir ortamın hacmini yayan ve onu yüzey gerilimi etkileriyle hapseden katı bir üç boyutlu ağdan oluşur. Bu dahili ağ yapısı, fiziksel bağlardan (fiziksel jeller) veya kimyasal bağlardan (kimyasal jeller) ve ayrıca uzanan sıvı içinde bozulmadan kalan kristalitlerden veya diğer bağlantılardan kaynaklanabilir. Su (hidrojeller), yağ ve hava (aerojel) dahil olmak üzere hemen hemen her akışkan bir genişletici olarak kullanılabilir. Hem ağırlık hem de hacim olarak jeller bileşimde çoğunlukla akışkandır ve bu nedenle, bileşen,

sıvılarınıninkine benzer yoğunluklar sergiler. Yenilebilir jöle, yaygın bir hidrojel örneğidir ve yaklaşık olarak su yoğunluğuna sahiptir.

## 2.1. Jellerin Sınıflandırılması

Jeller, 3B ağlarını oluşturan çapraz bağlanma türünün yanı sıra, doğal veya yapay olup olmadıkları, jel konfigürasyonunun şekli ve boyutu ve çözücü türlerine göre sınıflandırılabilir (Tablo 2.1).

**Tablo 2. 1.** Jel sınıflandırması [8]

<b>Çapraz Bağlanma Sistemi</b>	Kovalent bağ	Çapraz bağlayıcı, kimyasal çapraz bağlanma
	Kulombik kuvvetler	Işık, radyasyon
	Hidrojen bağı	Polielektrolitler
	Koordinasyon bağı	Doğal jeller, donmuş jeller
	Dolanma (Entanglement)	Küçük moleküller, iyonlar, yüksek polimerizasyon derecesi, dallanmış, zayıf
<b>Yapısal polimerler</b>	Doğal jeller	Gıda, protein, polisakkaritler, dokular
	Hibrit jeller	Medikal malzemeler, yapay deri, yapay kornea
	Sentetik jeller	Organik polimer, kontakt lens, silika jeller, yüksek su emici reçineler
<b>Yapılandırma boyutu</b>	Mikro-jel	Molekül içi çapraz bağlanma: genişlemiyor
	Makro-jel	Moleküller arası çapraz bağlanma: normal jel
<b>Çözücü</b>	Hava	Aerojel, Kserojel
	Su	Hidrojel
	Yağ	Lyopik jel (organojel)

Jeller, kovalent bağlanma, kulombik kuvvet, hidrojen bağı ve koordinasyon bağı yoluyla oluşturulabilir. Fiziksel etkileşim (dolaşıklık gibi) bir kimyasal çapraz bağlanma biçimi olmamasına rağmen, jeller bu şekilde de oluşturulabilir. Çoğu sentetik madde, kovalent bağlanma tipindedir ve çapraz bağlı yapı güçlüdür[8]. Kulombik kuvvet kullanan jeller,

zıt yüklü polielektrolitler veya multivalent iyonlu polielektrolitler arasında oluşan poliyon komplekslerinin arklanması (elektrik atlaması) ile oluşur. Kulombik kuvvetin etkisinin, pH veya iyonik kuvvet değiştirilerek üstesinden gelinmesi durumunda, jeller sıvılaşır ve bir sol-jel geçişi meydana gelir. Polimerler arası hidrojen bağıyla çapraz bağlı yapılar oluşturan sistemler, daha çok doğal maddelerde görülür. Bu durumlarda, hidrojen bağı, ısıtma gibi çevre koşulları ile kırıldığında, jeller çözeltiye dönüşecektir. Koordinasyon bağı, bir polimerin polar grupları ile koordineli malzeme arasında çapraz bağlı yapılar oluştuğunda gerçekleşir. Çapraz bağlamayı içermeyen durumlardan daha önce bahsedilmişti. Polimerin moleküler ağırlığı büyük olduğunda veya dallanma olduğunda, polimer zincirleri birbirine dolanır ve bir jel oluşur. Bu durumda, çapraz bağlanma noktası belirtilemez ve jel konfigürasyonu kararsızdır. Bağ mukavemeti zayıf olduğu için zamanla çözücü içinde dağılacak ve çözülecektir[8].

## **2.2. Petrol ve Doğalgaz Üretiminde Atık Su Problemi**

Petrol üretimi esnasında, petrolle birlikte aşırı su üretimi, dünyadaki herhangi bir petrol işletmecisinin karşılaştacağı en bilinen sorunlardan biridir. Bu problem eski kuyularda tipik olmakla birlikte, yeni geliştirilen kuyularda da ortaya çıkabilir[9]. Petrol üretim şirketleri için sayısız ekonomik soruna neden olur. Birincisi, aşırı su, üretim kuyularının performansını etkiler ve ömrünü kısaltır. Kuyu dizisindeki suyun varlığı, sıvı kolonun ağırlığını artırır ve bu da yüzeye çıkarma maliyetlerinde ilave bir artışa neden olur. Su üretimi, aynı zamanda kuyu dibinden yüzey tesislerine kadar, saha ekipmanlarında birikinti (scale), korozyon ve arıza oluşumunu artırır[10]. Bir diğer önemli sorun da, üretilen atık suyun ayrıştırılması, arıtılması ve bertaraf edilmesinin, petrol şirketi bütçelerine büyük bir yük oluşturmasıdır. Alberta'da üretilen atık suyu bertaraf etmenin maliyeti, yaklaşık 1 milyar \$/yıl olarak hesaplanmıştır[11]. Bu tür gereksiz bir üretimden kurtulmak, saha işletme giderlerini azaltmaya yardımcı olur ve üretim operasyonların karlılığını artırır[12]. Bu nedenle water shut off işlemleri çok önemlidir.

### **2.2.1. Petrol Üretiminde İstenen ve İstenmeyen Su**

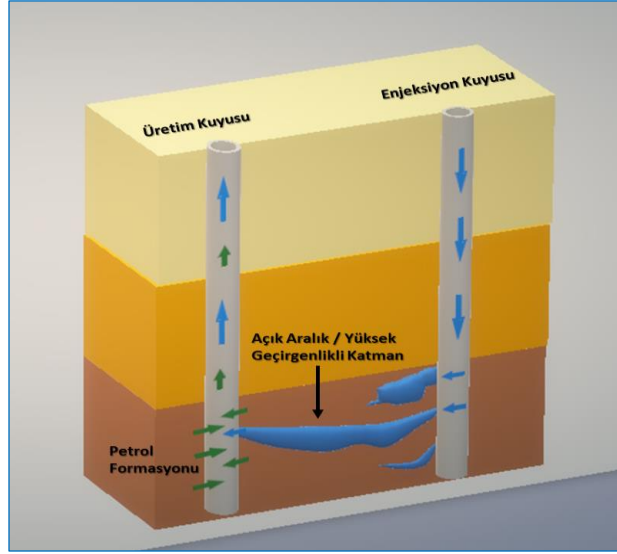
Petrol üretiminde su üretimi her zaman istenmeyen bir durum değildir. Su, rezervuarı yönetmeye, petrolü harekete geçirmeye ve homojen yapılı kayaçlarda yer değiştirmesine yardımcı olduğu için petrol üretimi için en önemli itici güçlerden biridir. Bu su, gerekli veya iyi su üretimi olarak bilinir. Burada tanımlanan su, tipik olarak, petrol üretimi ile ilişkili su öteleme operasyonlarının son aşamalarında veya aktif akiferlerden olan sudur.

Aynı zamanda düşük su/petrol oranında (WOR) üretilen sudur ve üretimin karlılığını iyi bir şekilde sürdürür[9]. Bu tür su üretimini azaltma girişimleri doğrudan petrol üretiminde azalmaya yol açar[13]. Buna karşılık, istenmeyen su üretimi ise, üretim kuyularının verimini ve karlılığını artırmak için ortadan kaldırılması ve azaltılması gereken türdür[14]. Water shutoff işlemleri, "kötü su" olarak da adlandırılan istenmeyen su üretimini ortadan kaldırmaya odaklanır. Bu tür bir üretim, daha önce bahsedilenlerin dışında, azalan petrol üretimi ve matris kayaçları içinde zayıf süpürme verimliliği gibi sorunlar yaratır. Basitçe söylemek gerekirse, bu maddi kayıp demektir. İstenmeyen su üretimi sorunsalı içerisinde en etkili mesele, kötü konformasyon nedeniyle geride kalan süpürülmemiş alanlar ve petrol cepleridir. Bu durum, petrolün üretim kuyusuna doğru yer değiştirmesi ve rezervuarın basıncının muhafaza edilmesi için suyun enjeksiyon kuyusundan basit bir şekilde enjekte edildiği su öteleme operasyonlarında yaygın olarak bilinmektedir, ancak su açık çatlığa veya yüksek geçirgenlikli tabakaya gider. Her şey rezervuarlardaki akış kanallarının direnci ile ilgilidir. Enjekte edilen su, en az dirençli yolu tercih edeceğinden, matris kayacındaki petrol, verimli petrol süpürme veya konformasyon sağlanamadığından, geride kalır[11]. Üretim kuyusu açık çatlığa veya yüksek geçirgenliğe sahip tabakaya bağlanırsa, istenmeyen su üretimi meydana gelecektir. Kuyunun üretim verimliliğini korumak için bu iki tür su üretimi arasında ayırım yapabilmek esastır. Belirli bir kuyudaki aşırı su üretiminin türünü belirlemenin yollarından biri, ofset kuyularının su üretim davranışını incelemektir. Ofset kuyuları çok daha düşük su yüzdesi ile üretiyorsa bu kötü su üretimidir.

### **2.2.2. Petrol Üretiminde İstenmeyen Suyun Kaynağı ve Tespit Yolları**

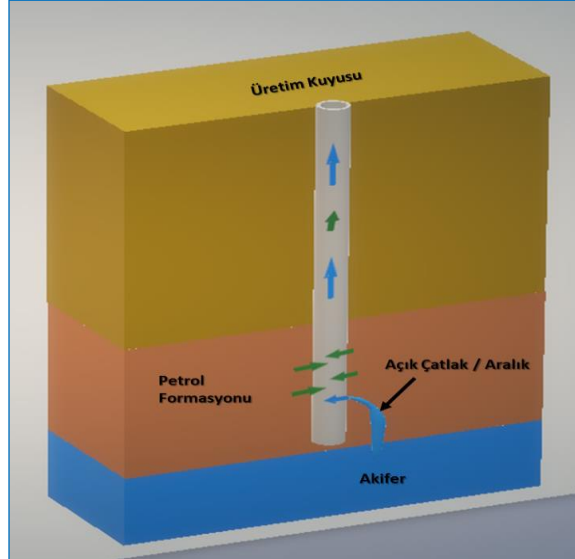
İstenmeyen su üretimi ile ilgili sorunları tartıştıktan sonra, başarılı bir water shutoff işlemi gerçekleştirebilmek için bu tür üretime yol açan nedenleri belirlemek önemlidir. Su öteleme operasyonlarında amaç, matris kayaçtaki petrolü üretim kuyularına doğru hareket ettirmek ve rezervuarın basıncını korumaktır. Açık çatlaklar ve yüksek geçirgenliğe sahip katmanlar genellikle öteleme operasyonlarının verimini düşürür ve kötü konformasyona yol açar. Daha önce de belirtildiği gibi, akışkan en az dirençli yoldan ilerleme eğilimindedir ve sonuç olarak enjekte edilen su, petrolün yerini almak için matris kayaca girmek yerine açık çatlaklara ve yüksek geçirgenlikli oluşumlara gider. Bazı durumlarda, su enjeksiyon kuyusu, açık bir çatlak ya da 'thief zones' olarak da bilinen yapılar yoluyla üretim kuyusu ile bağlantılıdır[15]. Thief zone ya da 'kaçak zonu', kalıcı petrol

doygunluğuna yaklaşan, nispeten yüksek geçirgenliğe ve geniş gözenek yarıçapına sahip, yanal olarak sürekli bir stratigrafik birim olarak tanımlanabilir (şekil 2.1).



**şekil 2. 1.** Bir açık aralık/yüksek geçirgenlik katmanı aracılığıyla üretim kuyusuna bağlanmış bir su enjeksiyon kuyusu rneği

Ek olarak, üretim kuyusuna temaslı çatlaklar ve açık aralıklar, su formasyonlarına bağlandıklarında istenmeyen su üretimine katkıda bulunabilir (şekil 2.2)[16].

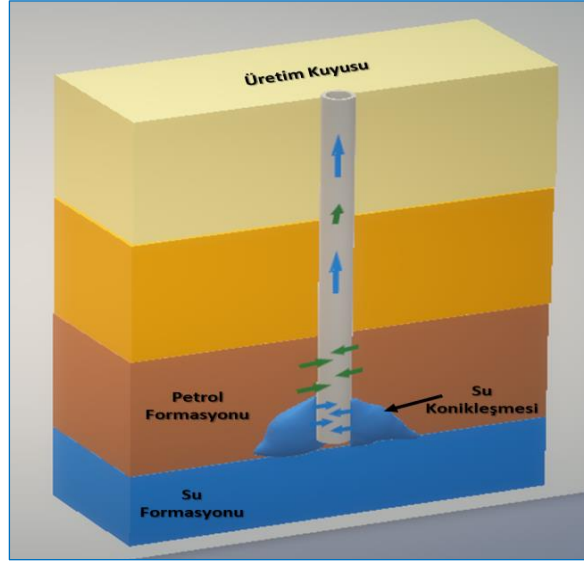


**şekil 2. 2.** Açık bir alan aracılığıyla akifere bağlanan bir üretim kuyusu rneği

Gaz hidrat rezervuarları, ayrıştıklarında, aşırı su üretiminin ana kaynağı olabilir[17]. İstenmeyen su üretiminin bir başka yaygın kaynağı da su konikleşmesidir. Bu durum genellikle üretim bölgesi akifere yakın olduğunda veya petrol üretim bölgesi ile su formasyonu arasında iyi bir geçirgen bağlantı olduğunda ortaya çıkar. Konikleşme, basınç



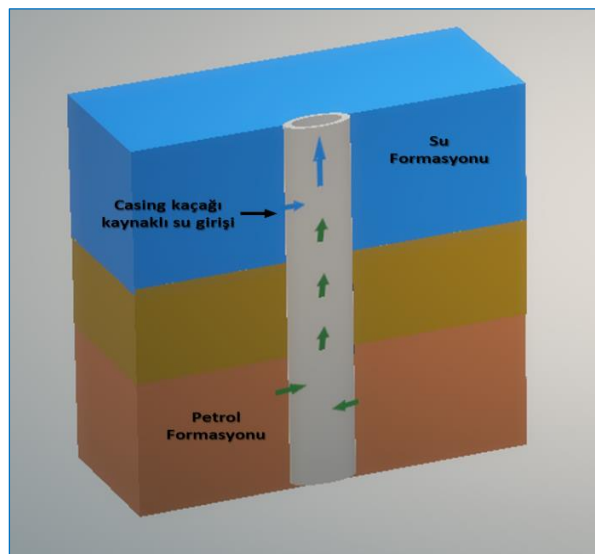
düşümünün, suyun dipten kuyu deliğine göç etmesini tetiklemesi ile gerçekleşir (Şekil 2.3).



**Şekil 2. 3.** Su konikleşmesi

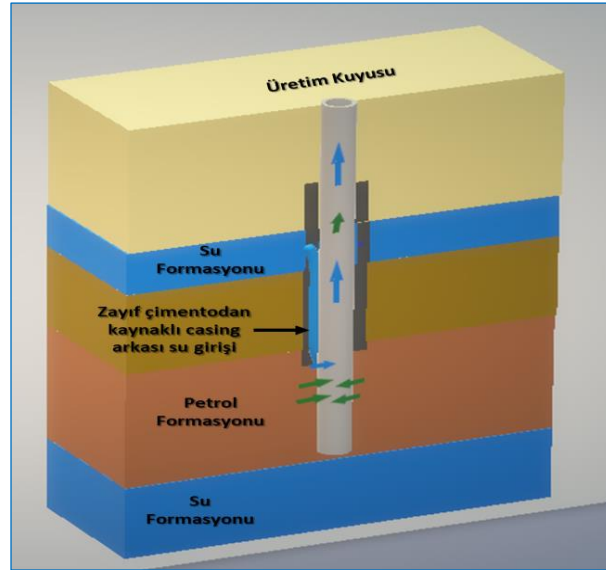
Bu durum, üretim oranları düşürülerek kontrol altına alınabilse de, petrol üretimi de azalacağı için uygun bir yaklaşım değildir[15]. Kuyu dibinin tıkanması (plugging) ile de çözülebilir ancak bu durum kısa vadeli bir çözüm olarak değerlendirilmektedir[13].

İstenmeyen su üretiminin en yaygın kaynaklarından biride, kuyu cidarındaki kötü koşullardır. Bu tür bir üretim tipik olarak, istenmeyen su üretim oluşumlarını/kaynaklarını kuyu ile birleştiren kanallar oluşturan, mahfazaların arkasındaki gövde sızıntılarının (casing kaçağı) (Şekil 2.4)



**Şekil 2. 4.** Su kaynağını kuyu ile irtibatlandıran casing/tubing kaçağı

veya kötü çimentolama işlerinin (Şekil 2.5) bir sonucu olarak meydana gelebilir. Casing ve casing arkası çimentolama işinin, bu tür istenmeyen katmanlara karşı bir sızdırmazlık oluşturması beklenir.



**Şekil 2. 5.** Su kaynağını kuyu ile irtibatlandıran casing arkası zayıf çimento

Aşırı su üretiminin azaltılmasına yönelik çalışmalar genellikle mevcut tüm rezervuar ve üretim verilerinin toplanmasıyla başlar. Daha sonra su giriş noktalarını tespit etmek için logging araçları kullanılır[18]. Herhangi bir water shutoff işleminde en önemli kısım, sorunun doğru teşhisidir. Su giriş noktasını, rezervuar kayaçlarının heterojenliğini, baskın üretim mekanizmalarını ve kuyu tasarımını bilmek önemlidir[19]. Aslında, sondaj operasyonu raporları, loglar ve üretim geçmişi gibi kuyu hakkındaki mevcut tüm bilgiler, değerli kabul edilir. Bunun arkasındaki sebep, her kuyunun, özellikleri, tarihi ve rezervuar heterojenliğine bağlı olarak, kendi iş akışına sahip olmasıdır. Doğru araştırma, water shutoff işleminde başarıya götürür, petrol üretimini artırır ve atık su maliyetlerinden tasarruf sağlar. Bu konuya örnek olarak, Fayzullin vd. tarafından, bir Doğu Avrupa gaz sahasında istenmeyen su üretimini anlamak için yapılan vaka çalışması verilebilir[20]. Üretim kuyularındaki üretim logging araçları genellikle su üretim bölgelerini belirlemek için kullanılır; bu, optimize edilmiş bir water shutoff operasyonunun planlanmasında önemli bir adımdır. Su enjeksiyon kuyuları için, kaçak zonu olarak adlandırılan yapıları belirlemek için su akış logları (water flow logs) kullanılır. Yatay kuyularda akış rejiminin ve kuyu dizaynının karmaşıklığı su giriş noktalarını belirlemeyi zorlaştırır da, fiber optik teknolojiyle desteklenen loglama çalışmaları anlık veri sağlayarak bu soruna çözüm olmaktadır[21]. Yatay kuyuda istenmeyen su üretiminin kesilmesi konusunda fiber

optiklerin başarılı şekilde kullanımına, Al-Zain vd. tarafından yapılan çalışma örnek verilebilir[22]. Buna ek olarak, aşırı su üretimi sorunlarını belirlemek için su/petrol oranı (WOR) grafikleri kullanılabilir. Aslında, Al Hasani vd. tarafından yapılan çalışmada da açıklandığı gibi WOR çalışması loglamadan daha etkili bir araç olabilir[23].

Casing arkasında kanal oluşumunun tespiti noktasında, çimento bağı loglarını ve ultrasonik darbe-yankı (pulse-echo) loglarını değerlendirmek, casing arkası çimento bütünlüğünden emin olmak adına hayati rol oynamaktadır. Bu tür loglar, casing arkasındaki çimento işinin bağlanma özelliklerini değerlendirir ve kötü çimento alanlarına işaret eder. Casing kaçaklarının tespiti noktasında, üretim, sıcaklık ve noise logları, sızıntının kaynaklarını belirlemeye yardımcı olur.

### **2.3. İstenmeyen Su Üretimi ile Mücadele için Kimyasal Yaklaşım**

Kuyudan uzakta, rezervuarda veya kuyu yakınında su kapatma işlemleri birkaç farklı kimyasal işlemle gerçekleştirilebilir. Bu kimyasal çözümler, rezervuarda daha iyi konformasyon sağlamanın yanı sıra istenmeyen su üretim bölgelerini bloke eder. Buradaki fikir, suyun önündeki en az dirençli yolları, geçirgenliklerini azaltarak kapatmak ve suyun, kuyuya bunların içinden geçerek gelmesini önlemektir. Ayrıca, suyun, rezervuardaki petrolü hareket ettirmesine ve yerinden çıkarmasına yardımcı olurlar. Diğer bir deyişle, amaç, suyu matris kayaçtan petrolü süpürmek için daha zor yola girmeye zorlamak için açık aralıkları ve yüksek geçirgenlik kanallarını bloke etmektir. Bu, çatlaklardan petrol üretmekten daha yüksek ekonomik getiri sağlar. Aslında, indüklenen formasyon hasarı, istenmeyen su üretimini kontrol etmek için etkili bir çözüm olarak kullanılabilir[24]. Kimyasal çözümlerin sonuçları, rezervuarın niteliğine ve enjekte edilen kimyasalların özelliklerine bağlı olarak, birkaç aydan bir kaç yıla kadar görülebilir. Kimyasal water shutoff işlemlerinin mekanik işlemlere göre sahip olduğu temel avantaj, istenmeyen su üretimi sorununu, bir tıpa (plug), packer veya tubing yamasının (tubing patch) altına veya arkasına saklamak yerine, çözmeleridir. Enjekte edilen kimyasallar rezervuardaki su aralıklarına ulaşabilir ve geçirgenliği azaltarak bunların tamamen kapanmasına neden olabilir. Ayrıca, katmanlar ve aralıklar arasında hareket etme özgürlüğüne sahiptirler, bu da uzak alanlara ulaşmaya ve onları tamamen kapatmaya yardımcı olur. Kimyasal enjeksiyonun bir başka kullanımı, enjekte edilen sıvının viskozitesini arttırmaktır, bu da daha iyi bir süpürme verimliliğine yol açar ve sonunda istenmeyen su üretimini azaltır. Kimyasal enjeksiyon işlemlerinin başarısı, rezervuarın ne kadar iyi tanımlandığına, kimyasal özelliklerine ve enjekte edilen

kimyasalların doğru yerleştirilmesine bağlıdır[11,25]. Örneğin, water shutoff kimyasallarının etkinliği büyük ölçüde rezervuarın özelliklerine bağlıdır ve etkili bir water shutoff elde etmek için, rezervuar sıcaklığı ve su tuzluluğu ile uyumlu kimyasal tasarımlar tercih edilmelidir[26].

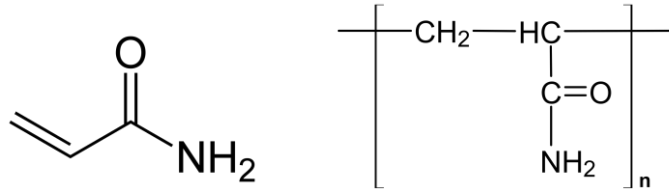
### **2.3.1. Jel Enjeksiyonu**

Jel enjeksiyonu, water shutoff işlemleri için en meşhur kimyasal çözümlerden biridir. Su/petrol oranını düşürmek ve konformasyon artırmak için kullanılır. Bu, jelin geçirgenliği azaltma ve açık aralıkları, çatlakları ve yüksek geçirgenliğe sahip su bölgelerini tıkayabilme yeteneği sayesinde olur. Üretim kuyusunun içerisinde, yakın aralığında ve enjeksiyon kuyuları üzerinden uzaktan uygulanabilir. İstenmeyen bölgelerin geçirgenliğini azaltmada çok etkilidir ve süpürme verimliliğini artırma ve su bölgelerini kapatma kabiliyetini kanıtlamıştır. Enjekte edilen jel esas olarak, sudan, küçük hacimlerde polimerlerden ve çapraz bağlayıcı kimyasal maddelerden yapılır[13]. Jel uygulamaları katmanları tamamen kapatabilir; bu nedenle, agresif ve riskli konformasyon kontrol operasyonu olarak kabul edilirler[11]. Öte yandan, polimer jel enjeksiyonu, diğer iyileştirilmiş petrol kurtarım (IOR-Improved Oil Recovery) yöntemlerine nispeten daha düşük maliyetlidir.

Jel enjeksiyon işlemleri üç ana aşamaya ayrılır: modelleme, tasarım ve uygulama. İlk adım, jel enjeksiyon programını tasarlamak için önemli bir adım olan, simülasyon yazılımı ile jel enjeksiyon işlemini modellemektir[25]. Bu aşamada, rezervuar ve kuyu hakkındaki mevcut tüm bilgiler; rezervuar parametreleri, su giriş noktaları, sondaj ve kuyu tamamlama operasyonu raporları, loglar ve kuyu üretim geçmişi değerlendirmeye alınır. İkinci adım, polimer jel sıvısının özelliklerini tasarlamaktır. Rezervuara jel enjekte etmek dört özelliğe bağlıdır. Birincisi, jelin daha büyük ve en az direnç gösteren aralıklara yönlendirilmesine yardımcı olan, enjeksiyon sırasında jelin sahip olması gereken viskozitedir. İkincisi, kapatılması istenen faz su olduğundan, genellikle sulu faz olarak seçilen, jel fazının doğasıdır. Üçüncüsü, jelin yoğunluğudur. Jel işleminin etkinliğini kaybetmemesi için, dikkatlice ve formasyon suyunun yoğunluğuna göre tasarlanması çok önemlidir. Dördüncüsü, enjeksiyon süresidir. Daha uzun enjeksiyon süresi, jelin, daha büyük aralıkları ve en az direnç yolları kapatmasına izin vererek, daha başarılı olmasını sağlar. Aşırı su üretimiyle ilintili bölgelerin kapatılması için jel kullanılmasına ilişkin bir vaka çalışması olarak, Al-Dhafeeri vd. yaptığı çalışma örnek verilebilir[27].

### 2.3.2. Petrol Sektöründe Jel Uygulamaları

Petrol üretimi esnasında üretilen suyun önlenmesi (water shutoff) fikri, 1922'de, blokaj fazı oluşturmak için yerinde jelleştirme amacıyla petrol üreten kuyulara silikat çözeltilerinin enjeksiyonunun patentlenmesiyle başladı. Daha sonra birçok yeni tasarım bu alanda değerlendirmeye alınmış olsa dahi, sahada uygulama imkanı olan en belirgin jel sistemleri PAM bazlı olanlardır. Akrilamid ve PAM bazlı jellerin türleri, özellikleri, sınırlamaları gibi konular aşağıda aktarılmıştır.



Şekil 2. 6. Akrilamid ve Poliakrilamid yapısı

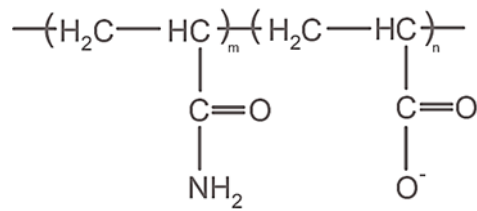
Daha önceki bazı uygulamalar, konformasyon kontrolü için yerinde polimerize olan akrilamid monomer sistemlerini kullanıyordu. %4 ila %10 aralığında toplam çözünmüş katı içeren (monomer) çözeltiler formasyona yerleştirildiklerinde, suya benzer bir başlangıç viskozitesine sahipti (1-1.3 cp). Çözelti, başlangıçtaki düşük viskozitesi nedeniyle, teorik olarak formasyon derinliğindeki tüm bölgelere kolayca nüfuz edebilir. Bununla birlikte, monomer jelleşmesi, serbest radikalle başlatılan hızlı bir süreç olduğundan, jelleşmeyi kontrol etmek, yüksek sıcaklık rezervuar koşullarında zordu. Akrilamid nörotoksin olduğundan ve kanserojen olduğundan şüphelenildiğinden, Halliburton Co. o zamandan beri daha az toksik, akrilat bazlı, sıcaklıkla aktifleşen bir monomer sistemi geliştirdi. PermSeal® adı verilen sistem, sıcaklık 93.3°C'ye kadar çıktığında kontrol edilebilir bir jelleşme süresine sahiptir ve 148.9°C'ye kadar olan sıcaklıklarda bir yıl stabil kalır. Sistem, yüksek bir monomer konsantrasyonu (%4 - %10) gerektiriyordu, çünkü düşük konsantrasyonlu sistemlerden oluşan jeller suda zamanla çözünüyordu ve daha düşük jel mukavemetine sahipti. Bu nedenle, malzeme maliyeti pahalıydı ve operasyon riskiyle ilgili endişe, kullanımın azalmasına neden oluyordu. Petrol endüstrisi daha uygun maliyetli bir işlem talep etti.

1970'lerde Philips Co. (şimdi ConocoPhilips), konformasyon kontrolünün öncüleri olan kısmen hidrolize poliakrilamidler (HPAM) ve alüminyum sitrat kullanan ilk yerinde polimer jellere öncülük etti[28]. O zamandan beri, konformasyon kontrolünde kullanılan

*in situ* polimer jel sistemleri daha fazla ilgi gördü. Bu sistemlerin esasen iki bileşeni vardı: yüksek moleküler ağırlıklı polimerler ve çapraz bağlayıcılar. Bazı iç veya dış uyaranlarla, çapraz bağlayıcı madde, kendisini, iki bitişik polimer molekülüne, kimyasal veya fiziksel olarak bağladı. Böylece rezervuar koşulları altında yerinde üç boyutlu bir ağ oluşturulmuştur. Ağ, katı benzeri makroskopik özellikleri korurken moleküler uzunluk ölçeklerinde benzersiz bir sıvı benzeri davranış sergiledi.

O zamandan beri, petrol sahaları için çok sayıda yerinde jel sistemi geliştirilmiştir. En yaygın jel sistemi, sentetik bir polimer olan poliakrilamid (PAM) ile ilgiliydi. Petrol endüstrisinde nişasta, ksantan, guar, lignin ve selüloz gibi polisakkaritler (biyopolimerler) ve organik modifikasyonlu silikat jeller de kullanılmıştır. Ham maddeler, performans özellikleri ve işlem maliyetleri, bu polimerlere, PAM ile ilişkili jellere göre önemli bir dezavantaj getirmekteydi.

Yerinde PAM sistemindeki çapraz bağlayıcı türleri iki kategoriye ayrılabilir: metalik ve organik çapraz bağlı sistemler. Saf halde, poliakrilamid elektriksel olarak nötrdür ve amid grupları ile asılı bir karbon-karbon omurgası içerir. Az miktarda alkali çözeltiye veya yüksek sıcaklığa maruz kaldığında, PAM'deki amid gruplarından bazıları karboksilat gruplarına dönüşme eğilimindedir. Yerinde jel sistemlerinde kullanılan PAM'lerin tümü, negatif bir yük taşımak için kısmen hidrolize edilir. Bu nedenle, çok değerlikli kationlarla iyonik bir bağ oluşturabilir. Karboksilata dönüşen amid gruplarının oranı hidroliz derecesi olarak tanımlanır ve tipik olarak %0 ila %60 arasında değişir.



**Şekil 2. 7.** Hidrolize Poliakrilamid (HPAM) yapısı

Etkili çapraz bağlayıcılar,  $\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{Cr}^{+3}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$  ve  $\text{Zr}^{+4}$  gibi çok değerlikli metal iyonlarıdır. Bu çok değerlikli iyonlar, basit inorganik iyonlar şeklinde veya çözelti içinde çözünür kimyasal komplekslerde bulunabilir. Bir HPAM çözeltisine eklendiğinde, metal iyonları karboksil grubu ile reaksiyona girecektir. Reaksiyonun hızı ve kapsamı, çapraz bağlayıcı yapı içindeki liganda bağlıdır. Molekül içi çapraz bağlantılar, metal iyon-karboksil kompleksi, aynı polimer zinciri üzerindeki başka bir karboksil grubu ile daha birleşirse

başlar. Bu şekilde elde edilen metal iyon-polimer kompleksine ön jel agregası denir. Ön jel agregalarının konsantrasyonu kritik örtüşme (overlap) konsantrasyonundan fazlaysa, moleküller arası çapraz bağlantılar oluşur ve üç boyutlu bir ağa doğru büyümeye devam eder.

1970'lerin başında, HPAM'yi çapraz bağlamak için oldukça pH bağımlı olan alüminyum sülfat kullanıldı. Yüzey tesislerinde asidik koşullarda alüminyum sülfat ve HPAM karıştırıldığında, hiçbir jel oluşmaz ve karıştırılmış çözelti, rezervuara başarılı bir şekilde enjekte edilebilir. Bununla birlikte, sıvılar formasyona nüfuz ettiğinde, pH hızla artar ve jelleşme aynı anda hiçbir kontrol olmaksızın gerçekleşir. Bu nedenle jel sistemi, geçirgenlik engelleyici olarak yalnızca kuyu cidarına (near wellbore) çok yakın olan alana uygulanabilir. Daha iyi jelleşme kontrolü elde etmek için  $Cr^{+4}$  ve HPAM jel sistemleri yaygın olarak kullanılmaktadır.  $Cr^{+4}$  iyonu, çapraz bağlanma reaksiyonunda etkin değildir, ancak bir redoks maddesinin enjeksiyonu yoluyla  $Cr^{+3}$  iyonuna dönüştürülebilir. İdeal durumda, jelleşmeden önce formasyonun derinliklerine enjekte edilebilir. Bununla birlikte, saha uygulamalarında bazı dezavantajları vardır. İlk olarak, yüksek sıcaklık rezervuarlarında bu sistem için yeterince uzun bir jelleşme süresi elde edilemez. İkincisi, jel sistemi petrol rezervuarı bileşenlerine, özellikle  $H_2S$ 'e karşı duyarlıdır. En kötüsü,  $Cr^{+4}$ 'ün kanserojen olduğu bildirilmiştir [29].

1984 yılında, Marathon Oil Co.'daki Sydansk [30], HPAM/Cr (III) asetat kullanarak yeni bir polimer-jel sistemi kurdu ve patentini aldı. Onun sistemi petrol sahalarında büyük başarılar elde etti. Asetat grubu, HPAM polimeri üzerindeki karboksilat gruplarının yapısına çok benzer bir yapıya sahiptir. Bu nedenle  $Cr^{+3}$  iyonları, hem kompleks içerisindeki asetat ligandının hem de HPAM üzerindeki karboksilat gruplarının çekimi altındadır. Bu iki kuvvet, çapraz bağlanma reaksiyonunu yavaşlatır ve jelleşme süresini kontrol edilebilir hale getirir. HPAM – kromik asetat jel sistemi, yaklaşık 2 ila 12.5 pH'a duyarlıdır ve ayrıca formasyon sıvılarındaki iyonlar,  $H_2S$  ve  $CO_2$  gibi kimyasal müdahalelere karşı bir dereceye kadar dirençlidir. Daha da önemlisi, jel mukavemeti ve jelleşme süresi kontrol edilebilir ve sistem yüksek sıcaklık rezervuarlarına ( $124^{\circ}C$  veya daha yüksek) uygulanabilir. 1989'dan 1992'ye kadar, Wyoming'ın Büyük Boynuz Havzası, HPAM – CrAc jel sistemi enjeksiyonu sayesinde, ilave 1.200.000 stok tank varil petrol üretmiştir[31].

HPAM / CrAc jel sistemi petrol sahalarında büyük başarı elde etmesine rağmen, yine de bazı doğal sorunları vardır. Jel ağı kurulmadan önce jel öncesi agregalar oluşur.

Rezervuar kaya, boyutlarına veya moleküler ağırlıklarına bağlı olarak bunları filtreler ve tutar [32]. Cheng ve diğerleri [33] bu agregaların akış yollarını bloke edebileceğini ve polimer jel yayılmasını durdurabileceğini önermişlerdir.

Genel olarak, metalik çapraz bağlı jel sistemleri için çapraz bağlanma hızları, çapraz bağlayıcı konsantrasyonunu, çözelti pH'sını ve polimer hidroliz seviyesini değiştirerek ve propiyonat ve malonat, alüminyum sitrat veya zirkonyum laktat gibi çapraz bağlayıcı(krom asetat) ligandı ekleyerek kontrol edilir. Bazen tüm bu yöntemlerin bir kombinasyonu kullanılarak da hız kontrolü yapılabilir. Başlangıçta, polimer ile çapraz bağlanamayan bir malzemenin enjekte edilmesiyle daha yavaş çapraz bağlanma hızları elde edilir. Rezervuar koşullarında aktifleşerek, polimeri etkili bir şekilde çapraz bağlayan bir madde oluşturulur.

Jel sistemlerini yüksek sıcaklık, yüksek tuzluluk ve yüksek pH gibi zorlu ortamlarda uygulamak için Chang ve ark. [34] fenolik bileşikler (ör. fenol ve resorsinol) ve formaldehit arasındaki çapraz bağlanma reaksiyonuna dayalı olarak bir poliakrilamid jeli sentezledi. Jel sistemi, Flowperm325 ticari adıyla Pfizer tarafından patentlenmiştir. Jelleşme, 9'dan büyük bir pH'ta meydana gelir ve bu jellerin sıcaklık limiti 149°C'dir fakat diğer polimerlerin bir kombinasyonu kullanıldığında daha yüksek sıcaklıklarda da performans gösterebilir. [35-37]. Bu jel sisteminin bazı saha uygulamaları, hidrokarbon kuyularında, perforasyonun kapatılması ve su kontrolü gibi çeşitli amaçlarla gerçekleştirilmiştir. Seright [35] ve Zhuang [36] her ikisi de bu sistemin jelleşme süresinin tuzluluğa çok duyarlı olduğunu ve 7.5'in altındaki pH değerlerinde jelleşmenin meydana gelmediğini doğrulamıştır. Daha sonra tuzluluk toleransını ve pH duyarlılığını geliştirmek için sülfometillenmiş bir resorsinol-formaldehit (SMRF) sistemi geliştirildi. SMRF sistemi jelleşme süresini uzatır ve geniş pH aralıklarında (5'e kadar düşük) jelleşir. Bununla birlikte, her iki sistemin çapraz bağlayıcıları için tehlike derecelendirmesi ek özen gerektirir.

Daha uzun jel gecikmeleri elde etmek için, organik olarak çapraz bağlı yeni PAM jel sistemleri geliştirilmiştir. Hutchins [37] yüksek sıcaklıklı bir rezervuarda kullanılan organik bir çapraz bağlama sisteminin uygulanmasını bildirdi. Bu jel sistemi, HPAM ve hidrokinon (HQ) ve heksametilentetraminin (HMTA) çapraz bağlanma kombinasyonunu içerir. Jel, 149°C'de 12 ay ve 176.7°C'de 5 ay kararlılığını koruyabilmektedir. Dovan [38] daha yüksek sıcaklıklarda uygulanabilen başka bir çapraz bağlama sistemini tanımladı. Bu sistem, 176.7°C'de birkaç günlük bir jelleşme süresine sahiptir. Ek olarak, birincil



çapraz bağlayıcılar olarak HMTA, tereftaldehit, tereftalik asit ve glutarik asit ve ikincil çapraz bağlayıcılar olarak HQ, dihidroksinaftalen ve gallik asit dahil olmak üzere bir dizi yeni çapraz bağlayıcı kullandı. Birincil çapraz bağlayıcılar, polimerle kendi başlarına jel ağları oluşturabilen kimyasal bileşiklerdir; bununla birlikte ortaya çıkan jeller genellikle kararsızdır. İkincil çapraz bağlayıcılar kendi başlarına bir jel ağı oluşturamayabilirler, ancak jelleri yüksek sıcaklıklarda birincil çapraz bağlayıcılarla stabilize edebilirler. Bu jel sistemi, maliyetli olması nedeniyle henüz sahada test edilmemiştir.

1997'de Morgan [39] çapraz bağlayıcının kimyasından ziyade, çapraz bağlanma gecikmesi için polimere dayanan, benzersiz, organik olarak çapraz bağlı bir PAM sistemini tanımladı. Bir polimer jel sistemi, polietilenimin (PEI) ile çapraz bağlanmış bir akrilamid/t-butil akrilat kopolimerine (PATBA) dayanır. 1998'de Hardy ve diğerleri [40] bu tasarımın özelliklerinin mükemmel yayılma ve termal stabilite içerdiğini buldu; böylece ticari kullanım için geliştirdiler. Makaleleri ayrıca, bir kuyu operasyonunun çeşitli aşamaları için jelleşme süresi ve sıcaklığına dayalı olarak, enjeksiyon sürelerinin ve operasyon sonlandırma (shut-in) sürelerinin hesaplanması için bir yöntemi açıklamaktadır. O zamandan beri, bu sistem çeşitli water shut-off uygulamalarında başarıyla kullanılmaktadır [40–44]. Eşdeğer koşullar altında krom bazlı sistemlerden sekiz kat daha fazla yayılabilir. Çünkü çapraz bağlanma reaksiyonu, karbonil karbon üzerindeki PEI'den ve t-butil akrilattan gelen bir amin nitrojeninin nükleofilik saldırısına dayanır. Birçok metalik çapraz bağlayıcıdan farklı olarak, buradaki çapraz bağlayıcı olan PEI hidrolize duyarlı değildir. Maliyet ve performans faktörlerinden dolayı PEI ayrıca akrilamid, akrilamido-2-etilpropan sülfonik asit (AMPS) ve N, N-dimetil akrilamid karışımları ve ayrıca basit bir poliakrilamid homopolimer ile jeller oluşturmak için kullanılmıştır.

Yerinde jel sistemleri ekonomik ve dolayısıyla çekici olmalarına rağmen, jelleşme süresi kontrolünün olmaması, shear bozunmasına bağlı jelleşmenin belirsizliği, kromatografik fraksiyonlama veya jelant bileşimlerinin değişimi ve formasyon suyu ile seyrelme gibi bazı doğal dezavantajlara sahiptir. Yukarıda listelenen dezavantajlar göz önüne alındığında, jel sistemi olarak tasarlanan yeni bir eğilim, konformasyon kontrolü için önceden oluşturulmuş jellerin uygulanmasını içerir. Önceden oluşturulmuş jeller, enjeksiyondan önce yüzey tesislerinde oluşturulur ve partikül şeklinde rezervuara enjekte edilir. pH, tuzluluk, çok değerlikli iyonlar, H<sub>2</sub>S, sıcaklık ve shear hızları gibi fiziksel-kimyasal koşullara çok az duyarlıdır. Bu jeller genellikle enjeksiyon sırasında yalnızca

bir bileşene sahiptir. Bu nedenle enjeksiyon işlemi daha basittir. Partikül jel sistemleri, önceden oluşturulmuş partikül jeller (PPG), mikro jeller, pH'a duyarlı çapraz bağlı mikrojeller, PPG ile benzer bir ürün olan mm boyutlu şişen polimer taneleri ve Bright Water™'ı içerir. Bu tasarımların farklılıkları, boyutları, şişme süreleri ve uygulanabilecek rezervuar koşullarında yatmaktadır.

Akrilamid-N,N'-metilenbisakrilamid, PAM, HPAM/zirkonyum(IV) laktat, çapraz bağlı poliakrilic asit, sülfonat içeren PAM gibi çeşitli tasarımlarla süper absorbant polimer (SAP) grubuna da giren PPG'ler sadece yüksek geçirgenlikli rezervuarlarda etkin bir sonuç verebilmektedir. Ayrıca partikül çapı büyük olduğu rezervuara enjeksiyonda zorlanılmaktadır. Gelişme aşamasında olan PPG çalışmaları henüz sahalarda yaygın bir uygulamaya sahip değildir.

### **2.3.3. Jel Enjeksiyonunda Düşük Geçirgenlikli Rezervuar Kısıtlamaları**

İstenmeyen su üretimi kapsamında geliştirilen teknolojilerin uygulanmasında rezervuar ile uyumluluğu oldukça önemlidir. Rezervuar sıcaklığı, gözenek boğazı dağılımı, tuzluluk, çözülmüş gazlar, bakteri gibi her rezervuarın kendine has özellikleri, uygulanacak jel operasyonunun seçilmesinde etkilidir.

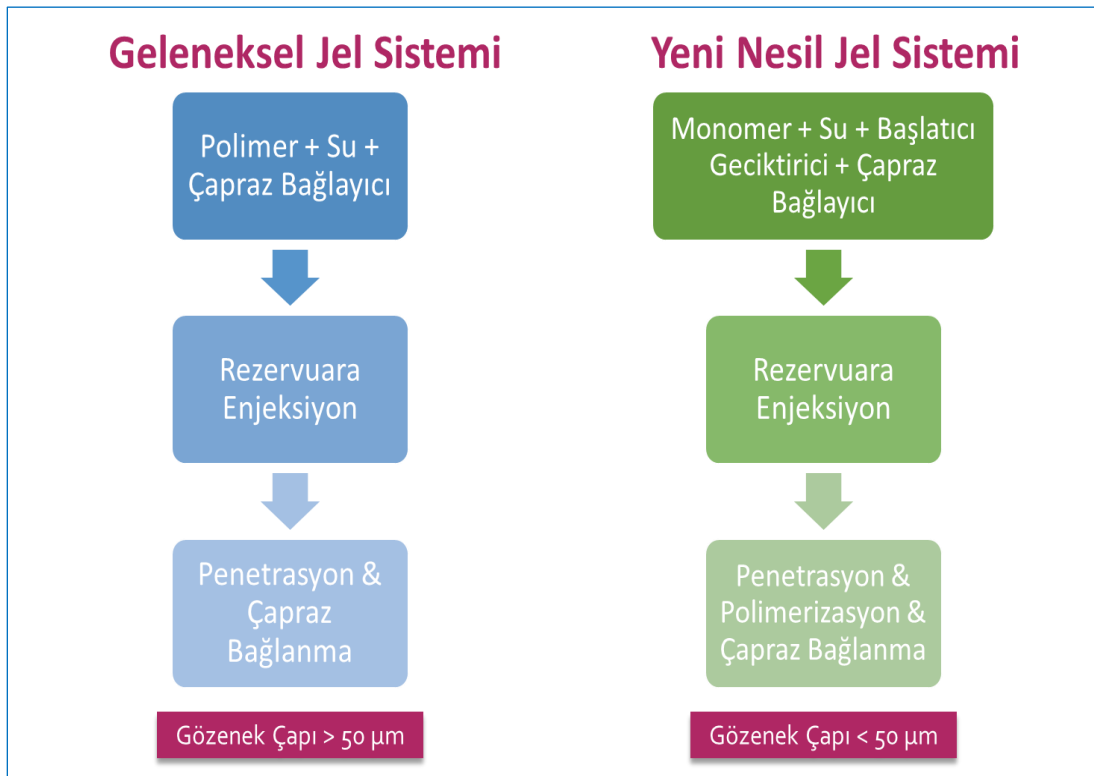
Sektörde en yaygın uygulamaya sahip olan ve ülkemiz rezervuarlarının çoğu için de uygun olduğu görülen, PAM'ın metalik çapraz bağlayıcı ile yerinde jelleşmesine dayalı uygulama, istenmeyen su üretimi yüksek, düşük geçirgenlikli sahalarda sınırlı kalmaktadır. Yüzeyle, yüksek mol kütlesine sahip PAM'ın çözülmesi ve oluşan viskoz malzemenin çapraz bağlayıcı eklenerek rezervuara enjeksiyonuna dayalı bu yöntem, bazı kuyularda daha enjeksiyonun ilk anlarında yüksek basınçtan dolayı terk edilmek zorunda kalmaktadır. Viskoz yapının düşük geçirgenlikli fakat yüksek su gelişi yaşanan rezervuarlara girememesinden dolayı, uygulanabilirliği kısıtlı kalan bu yöntem, ülkemizdeki uygulamasında da belli sahalarda bu engele takılmaktadır.

Bu durumun aşılması için çok daha düşük derişimlerde enjeksiyon yapılması, rezervuarda istenilen sertlikte jel yapının oluşmasına fırsat vermeyeceği için, çözüm olamamaktadır. Ülkemizde de uygulaması olan ve rezervuarla uyumluluğu teyit edilmiş olan PAM jel uygulamasının etkinliğinin artırılması için, viskozluğun aşağı çekildiği fakat rezervuarda sert jel yapının da oluşturulabildiği bir çözüme ihtiyaç duyulmaktadır.

### 2.3.4. Yerinde Polimerizasyon ve Jelleşme (*In situ* Polimerization and Gelation) Tekniği ile Etkin Penetrasyon

Ülkemiz sahaları için pek çok aşamadan geçerek saha uyumluluğu ve etkinliği kanıtlanacak yeni bir jel sistemi tasarlamak yerine, hali hazırda uygulaması olan ve sınırlarının kaldırılmasına ihtiyaç duyulan uygulamayı etkin hale getirmek, süreç ve maliyet yönetimi açısından daha gerçekçi bulunmuştur.

Düşük geçirgenlikli rezervuarlara PAM çözeltisinin enjeksiyonunda yaşanan kısıtlamayı aşmak için, yüzeyde eklenen PAM yapının, rezervuarda oluşturulması hedeflenmiştir. Rezervuara polimer yerine monomer basılması ve polimerin rezervuarda üretilmesi şeklinde tasarlanan çalışma, nihai ürün olarak yine aynı jel yapıya ulaşırken, basılan karışımın neredeyse su viskozitesinde oluşundan dolayı daha fazla gözeneğe nüfuz etmesi mümkün olmaktadır (Şekil 2.8). PAM'ın rezervuar koşullarında oluşturulması ve daha sonra jel yapıya dönüşmesi şeklinde tasarlanan çalışma (*in situ* polimerization and gelation), öncelikle rezervuarda karşılaşılabilecek tüm koşullarda PAM sentezini mümkün kılacak bir reçetenin oluşturulmasını gerektirmektedir. Bu amaçla, hedef rezervuarların tanımlanması yanında, PAM ve PAM sentez yöntemlerinin detaylıca araştırılması gerekmektedir.



Şekil 2. 8. Geleneksel (Polimer) ve Yeni Nesil (Monomer) Jel Sistemi

## 2.4. Poliakrilamid (PAM)

Poliakrilamid, (-CH<sub>2</sub>CHCONH<sub>2</sub>-) formülüne sahip bir poliolefindir. Doğrusal zincirli bir yapıya sahiptir. Alternatif karbonlar üzerinde amid sübstitüentleri olan polietilen olarak görülebilir. Çeşitli naylonlardan farklı olarak, poliakrilamid bir poliamid değildir çünkü amid grupları polimer omurgasında yer almaz. Amid (-CONH<sub>2</sub>) gruplarının varlığı nedeniyle, omurgadaki alternatif karbon atomları stereojeniktir[45]. PAM yüksek oranda su emicidir ve hidratlandığında yumuşak bir jel oluşturur.

Lineer poliakrilamid suda çözünen bir polimerdir. Bunun yanında, Dimetil sülfoksit ve bazı alkoller de polar çözücü olarak verilebilir. N,N'-Metilenbisakrilamid ile çapraz bağlanabilir. Bazı çapraz bağlı malzemeler şişebilir ancak çözünmezler, yani hidrojeldirler. Sulu ortamda, yüksek sıcaklıklarda PAM'ın kısmi hidrolizi gerçekleşir ve bazı amid sübstitüentlerini karboksilatlara dönüştürür. Bu hidroliz polimeri daha hidrofilik hale getirir.

### 2.4.1. PAM Kullanım Alanları

Poliakrilamid için en büyük kullanım alanlarından biri, bir sıvıdaki katıları floküle etmektir. Bu işlem su arıtma, kağıt yapımı ve serigrafi gibi süreçler için geçerlidir. Kanalizasyon arıtma, susuzlaştırma ve madencilik işlemlerinde flokülasyon ajanları olarak kullanılan poliakrilamid, toz veya sıvı formda tedarik edilebilir, sıvı form ise çözelti ve emülsiyon polimeri olarak alt kategorilere ayrılır.

Bu ürünler genellikle 'poliakrilamid' olarak adlandırılrsa da, birçoğu aslında akrilamid ve akrilik asit veya bunun bir tuzu gibi bir veya daha fazla başka türün kopolimeridir. Bu kopolimerler modifiye ıslatma ve şişme özelliğine sahiptir.

Poliakrilamidin iyonik formları içme suyu arıtma endüstrisinde önemli bir rol oynamıştır. Demir klorür ve alüminyum klorür gibi üç değerlikli metal tuzları, poliakrilamidin uzun polimer zincirleri tarafından köprülenir. Bu da flokülasyon oranının önemli ölçüde artmasına neden olur. Bu, su arıtma tesislerinin ham sudan toplam organik içeriğin (TOC) giderilmesini büyük ölçüde iyileştirmesini sağlar.

Petrol ve gaz endüstrisinde poliakrilamid türevleri, özellikle de ko-polimerler, viskozite artırımını yoluyla geliştirilmiş petrol kurtarımı (EOR) uygulamalarında üretim arttırıcı önemli bir etkiye sahiptir. Düşük konsantrasyonlarda poliakrilamid polimerleri ile yüksek viskoziteli sulu çözeltiler üretilebilir ve bu çözeltiler geleneksel su öteleme işleminin

etkinliğini arttırmak için kullanılabilir. Hidrolik çatlatma operasyonlarında da PAM çözeltilerinden, sürüklenme azaltılması (drag reduction) amaçlı faydalanılır. Petrol sektöründeki uygulamalarda, 30-3000 mg/L konsantrasyonda ve büyük hacimlerde PAM çözeltileri kullanılır[46].

PAM, Botox'ta estetik yüz cerrahisi için subdermal dolgu maddesi olarak bile kullanılmıştır. Poliakrilamid ayrıca moleküler biyoloji uygulamalarında PAGE (Polyacrylamide gel electrophoresis) olarak bilinen bir teknikte proteinlerin ve nükleik asitlerin elektroforezi için bir ortam olarak sıklıkla kullanılır. Akrilamidin moleküler biyoloji laboratuvarlarında, az miktarda nükleik asitin (DNA ve RNA) çökeltmesine yardımcı olan lineer poliakrilamidin (LPA) taşıyıcı olarak kullanımı da dahil olmak üzere başka kullanımları da vardır[47,48].

2008 yılında, sadece su arıtma, kağıt ve mineral endüstrisi için 750.000 ton PAM üretilmiştir.

#### **2.4.2. PAM Sentez Yöntemleri**

Mark Alger'in "Polimer Science Dictionary" kitabında Poliakrilamid (PAM) sentezini şu şekilde tanımlamaktadır: Akrilamidin serbest radikal polimerizasyonu ile, genellikle redoks, peroksi, foto veya yüksek enerjili radyasyon başlatma yöntemleri ile sulu çözelti içinde kolayca hazırlanır. pH 3-5 arasında tutulmalıdır; aksi takdirde monomer hidrolize olur ve çapraz bağlanma meydana gelir. Polimerin  $T_g$  değeri 165 °C'dir ve suda yüksek oranda çözünür. Topaklaştırıcı bir madde, koyulaştırıcı bir madde olarak ve petrol kuyularından geliştirilmiş petrol kurtarımı (EOR) için kullanışlıdır. Genellikle, örneğin zayıf bir asit (akrilik veya metakrilik) veya vinilsülfonik asit veya 2-akrilamido-2-metilpropan sülfonik asit gibi güçlü bir asit ile kısmi hidroliz veya kopolimerizasyon yoluyla anyonik asidik grupların eklendiği bazı modifiye formlarda kullanılır. Akrilamidin anyonik polimerizasyonu poli( $\beta$ -alanin) (naylon 3) üretir: poliakrilamid değil.

Akrilamidin polimerizasyonu, katı hal polimerizasyonunun temel çalışmalarında yaygın olarak araştırılmıştır. Alger, poliakrilamid jeli, bir anyonik persülfat başlatıcı ve hızlandırıcı olarak N,N,N',N'-tetrametiletilediamin kullanılarak çapraz bağlama maddesi olarak akrilamidin N,N'-bisakrilamid (Bis) ile kopolimerizasyonu ile oluşturulan şişmiş çapraz bağlı jel olarak tanımlamıştır.[49].

**Tablo 2. 2.** PAM sentez yöntemleri [59]

<b>1. Per- ve Azo-bileşik başlatmalı polimerizasyonlar</b> Başlatıcılar: H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , Persülfat, Di-t-bütloksit, 4,4-Azo-bis-4-siyanovalenan asit, AIBN, Ce-IV.
<b>2. Redoks ile başlatılan polimerizasyonlar</b> Başlatıcılar: Permanganat/Tiyöüre, Permanganat/Tartarik asit, Permanganat/Tiyoglikolik asit, Permanganat/Sitrik asit, Permanganat/Oksalik asit, Permanganat/Askorbik asit (emülsiyon), Gliserol/Ce(IV), Potasyum persülfat/2-Merkaptoetanol, Potasyum persülfat/2-merkaptoetilamin hidroklorür, Potasyum Persülfat/Tiyoglikolik asit, Cer(IV)/Tiyöüre, KBrO <sub>3</sub> /Tiyoglikolik asit, (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> / Tiyoglikolik asit, Vanadyum(V)/Sikloheksanon, Klorat/Sulfit, Pinakol/Ce(IV) H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe(II)
<b>3. Fotopolimerizasyon</b> Duyarlaştırıcı (sensibilisator) olmadan UV veya duyarlaştırıcı ile görünür ışık
<b>4. Radyasyonla indüklenen polimerizasyon</b> Sulu çözelti veya madde içinde X-ışını veya $\gamma$ -ışını
<b>5. Elektronla başlatılan (Electroninitiated) polimerizasyon</b>
<b>6. Ultrasonik polimerizasyon</b>
<b>7. Diğer yöntemler</b> Ce-tuzları varlığında polimerizasyon Bir kobalt kompleksi tarafından başlatılma Azot dioksit ile başlatılma Ag(I) ve Cu(II)'nin peroksidisülfat iyonları tarafından başlatılan polimerizasyon üzerindeki etkisi Bisülfid ile katalizlenen polimerizasyon

Sınai PAM sentez yöntemlerine (Tablo 2.2) ilave olarak literatürdeki PAM sentez yöntemlerinin neredeyse tamamı dikkatlice incelenmiştir: Miniemülsifiye sistemler içerisinde PAM sentezi [50], Frontal polimerizasyon tekniği ile çözücüsüz PAM Sentezi [51], Gümüş nitrat ile katalizlenen PAM jellerin sentezi [52], Köpüklü (foamed) kopolimerizasyon yöntemi ile amfoterik PAM sentezi [53], Radyasyon polimerizasyonu ile yüksek mol kütleli PAM sentezi [54], Misel, mikroemülsiyon, sabunsuz, homojen ve heterojen polimerizasyon teknikleri ile hidrofobik olarak modifiye edilmiş PAM sentezi [55], Sulu çözelti, dispersiyon, ters emülsiyon ve foto başlatmalı polimerizasyon teknikleri ile katyonik PAM sentezi [56] gibi.

### 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE PİLOT SAHA UYGULAMALARI

#### 3.1. Deney Bileşenleri

Çalışmanın performans değerlendirme kısmında kullanılan ve deney ortamının hedef saha koşullarını temsil etmesini hedefleyen, kimyasallar dışındaki tüm malzemeler, bizzat ilgili petrol sahasına gidilerek temin edilmiştir.

##### 3.1.1. Kimyasallar

Hem ideal PAM sentez reçetesinin bulunması hem de bulunan sentez yönteminin performans testlerine taşınmasında ihtiyaç duyulacak olan tüm kimyasallar; akrilamid (monomer), 2,2-Azobisisobutironitril (%98), Amonyum persülfat (%98+), Potasyum persülfat, Sodyum persülfat (>%99) Serik Amonyum Nitrat, N,N,N,N-Tetrametiletildiamin (%99), Tert Bütil Akrlat (%98, inhibitör olarak 10-20 ppm monometil ether hidrokinon içerir), Demir (III) klorür heksahidrat (>%97), Akrilik asit (susuz, inh. olarak 180-200 ppm MEHQ içerir, %99), Resorsinol (%99), Oksalik asit (susuz), Üre (>99.5, kristal sınıfı), N,N-Metilen-bis-akrilamid, Zirkonyum (IV) asetilasetonat (%98), Tereftaldikarboksaldehit (%99), Zirkonyum asetat (seyreltik asetik asit içinde çözelti), Kaolin, 2,2-Azobis(2-metilpropiyonamidin) dihidroklorür (%97), Dioktil sülfosüksinat, sodyum tuzu (%98) Sigma-Aldrich'den temin edilmiştir. Çözücü ve çöktürücü grubunda yer alan, Toluen (>99.7), Aseton (%99.5), Etanol (%99.9), Metanol (%99.7), 1,4-Dioksan (>%99), Dietil Eter (>%99.5), Dimetil sülfoksit, Benzen (%99.7), Tetrahidrofuran (inhibitör olarak 250 ppm BHT içerir, >%99.9), Kloroform (%99.0) ve n-Hekzan (%98.0) Merck firmasından alınmıştır. Sodyum klorür (>%99.5), Potasyum klorür (>%99), Kalsiyum klorür dihidrat (>%97), Amonyum klorür (>%99.7), Sodyum silica çözeltisi ve Krom (III) klorür (süblimleştirilmiş, %99) kimyasalları ise İnterlab firmasından temin edilmiştir.

##### 3.1.2. Ham Petrol

Çalışmada kullanılan ham petrol örneği hedef saha üretim tankından alınmıştır. Petrol numunesinin 15.6 °C'de ölçülen yoğunluk ve viskozite değerleri sırasıyla 0.9008 g/cm<sup>3</sup> ve 46.733 cp'dir. Sıcaklık hedef rezervuar koşullarına getirildiğinde, yoğunluk ve viskozite değerleri 0.8667 g/cm<sup>3</sup> ve 9.360 cp olarak ölçülmektedir.

### 3.1.3. Atık Su

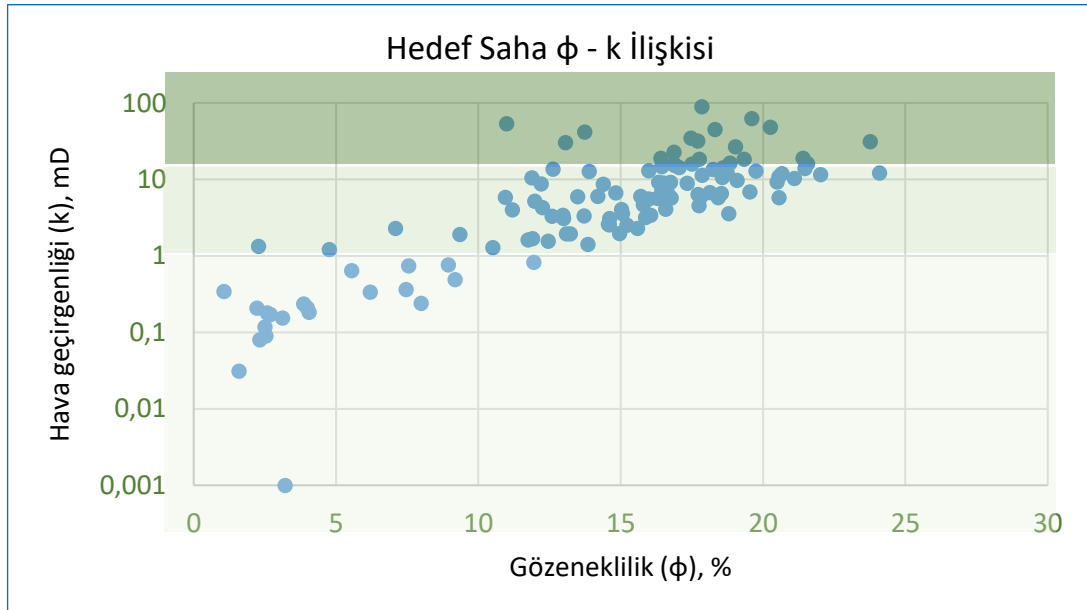
Çalışmanın özellikle performans deneylerinde kullanılan atık su örneği, hedef sahanın atık su enjeksiyon kuyusunun girişinden alınmıştır. Atık suya ait özellikler ve detaylı ICP-OES bileşen analizi sonuçları aşağıdaki tabloda verilmiştir.

**Tablo 3. 1.** Hedef saha atık su bileşenleri ve özellikleri

KATYONLAR	mg/l	ppm	epm	epm%	ÖZELLİKLER	
<b>Sodyum</b>	11.067	10.763	468	38	<b>pH @ 20.4°C</b>	7,22
<b>Potasyum</b>	362	352	9	1	<b>Özgül Ağırlık @ 15.6°C</b>	1,019
<b>Kalsiyum</b>	1.623	1.578	79	6	<b>Rezistivite</b>	2,48 ohm-m
<b>Magnesium</b>	415	404	33	3	<b>Toplam Çözünmüş Katı Madde</b>	26.957 mg/l
<b>Stronsiyum</b>	77	75	2	0	<b>Toplam Tuzluluk (NaCl olarak)</b>	24.740 mg/l
<b>Demir</b>	6	6	0	0	<b>İletkenlik @ 20.4°C</b>	4040 $\mu$ S/cm
<b>Baryum</b>	0	0	0	0	<b>Asidite</b>	< 0.2 mg CaCO <sub>3</sub>
ANYONLAR						
<b>Klorür</b>	22.235	21.623	610	50		
<b>Sülfat</b>	1.325	1.289	27	2		
<b>Karbonat</b>	0	0	0	0		
<b>Bikarbonat</b>	194	189	3	0		

Polimerizasyonun başlama deneylerinde tuzluluk etkisi çalışılırken atık suya ilave olarak 0-200.000 ppm aralığını tarayacak şekilde farklı tuzluluk oranları sentetik olarak üretilmiştir.

### 3.1.4. Tapalar ve Tam Çap Karot



**Şekil 3. 1.** Hedef sahanın TKA sonuçlarına göre gözeneklilik – geçirgenlik dağılımı



Akış testlerinde kullanılan tapalar, hedef sahanın daha önceden yapılmış olan temel karot analizleri (TKA) ile üretilen sonuçlar değerlendirildikten sonra (Şekil 3.1), sahanın karotlarından, düşük geçirgenlikli formasyonu temsil edecek derinliklerde belirlenen noktalardan tapa alma yöntemiyle edinilmiştir.

Alınan tapalar TKA'ne taşınmış ve geleneksel jel uygulamalarının alt eşik değeri olan 50 md altında geçirgenliğe sahip olan 3 adet 1.5 inçlik tapa, akış deneylerinde kullanılmak üzere ayrılmıştır.

**Tablo 3. 2.** Akış testlerinde kullanılan tapaların özellikleri

Tapa No	Gözeneklilik (%)	Hava Geçirgenliği (md)	Geçirgenlik (md)	Tane Yoğunluğu (g/cc)
440	25,31	48,68	41,79	2,70
457	24,53	35,72	30,10	2,70
458	23,04	31,97	26,76	2,70

Ayrıca öteleme testlerinde kullanılmak üzere, sahanın aynı formasyon kısmına denk gelen bölgeden, 4 inçlik tam çap karot alınmıştır.

### 3.2. PAM Sentezi

Sahaya taşınması hedeflenen bu çalışmada, sentez yöntemi belirlenirken, aşağıdaki kriterler göz önünde bulundurulmuştur:

- Sentez yöntemi tek kademeli ve kolay olmalı – *Sahada uygulama kolaylığı için*
- Sulu ortamda gerçekleşmeli - *Su gelen kanallar kapatılmak istendiği için*
- Yüksek mol kütlelerine çıkılabilmeli ( $> 3 \cdot 10^6$  g/mol) – *Jel dayanımının yüksek olabilmesi için*
- Polimerleşme mümkün olduğunca geç başlamalı – *Rezervuarda penetrasyon derinliğinin artması için*
- Polimerleşme çevresel faktörlerden (pH, tuzluluk, shear, sıcaklık) çok fazla etkilenmemeli – *Rezervuarda (in-situ) polimerizasyon hedeflendiği için*
- Ortamdaki (suda çözülmüş) oksijen varlığı polimerizasyonu (başlatıcı etkinliğini) durdurmamalı – *Operasyonda kullanılacak tonlarca su, atmosfere açık ve içerisinde çözülmüş  $O_2$  bulundurduğu için*
- Sıcaklık ile tetiklenen bir mekanizma üzerinden yürümeli – *Ortalama rezervuar sıcaklığı olan  $65^\circ C$ 'de başlaması hedeflendiği için*

Yukarıda sıralı kriterler üzerinden yapılan filtreleme sonrasında, listelenmiş olan PAM sentez yöntemlerinden, persülfat termal başlatıcılar ile akrilamidin çözelti polimerizasyonu tekniği üzerinden polimerleştirilmesinin uygun olduğu kararlaştırılmıştır. Redox etkisi ile polimerizasyonun başlatılması için N,N,N',N'-tetrametilenetilendiamin (TMEDA) alternatif olarak değerlendirilmiştir. Farklı başlatıcıların polimerizasyon hızı üzerindeki etkisinin bilinmesi operasyon tasarımı için önemli olduğundan, Amonyum persülfat (APS – (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>), Potasyum persülfat (KPS – K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) ve Sodyum persülfat (NaPS - Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) alternatif başlatıcılar olarak belirlenmiştir. Reaksiyonun başlama zamanının kontrol edilebilmesi için, persülfat içeren başlatıcıların radikal oluşturmasını belli bir süre baskılayacak geciktirici (retarder) taramasında, Potasyum ferrisiyanür ((K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>))'ün alternatif olarak kullanılması değerlendirilmiştir.

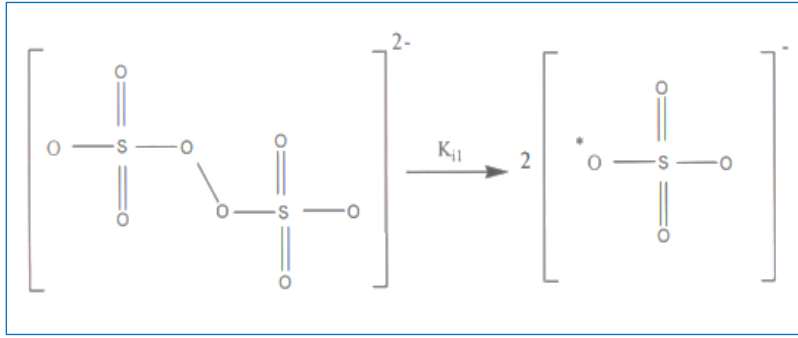
Serbest radikal zincir polimerizasyonunda, başlatıcı alternatifleri olan potasyum, amonyum ya da sodyum persülfat, termal enerji yoluyla ayrışarak bir veya daha fazla serbest radikal oluşturur. Radikaller daha sonra bir vinil monomer, CH<sub>2</sub>=CH-R ile reaksiyona girerek bir eklentiye yol açar ve bu noktada eşleşmemiş elektron veya radikal artık CH-R karbonu üzerindedir. Bu radikal daha sonra zincirleme bir reaksiyonla başka bir monomerle reaksiyona girerek çok hızlı bir şekilde yüksek mol kütleli bir yapının oluşmasına yol açar ve bu süreçte poliakrilamid üretilir.

### **3.2.1. Akrilamidin Homopolimerizasyon Mekanizması**

Radikal zincir polimerizasyonu üç ardışık adımdan oluşan bir zincir reaksiyonudur: başlama, büyüme ve sonlanma (birleşme veya orantısız). Akrilamidin radikal zincir polimerizasyonu ile poliakrilamide dönmesinin aşamaları aşağıda detaylı olarak aktarılmıştır[57]:

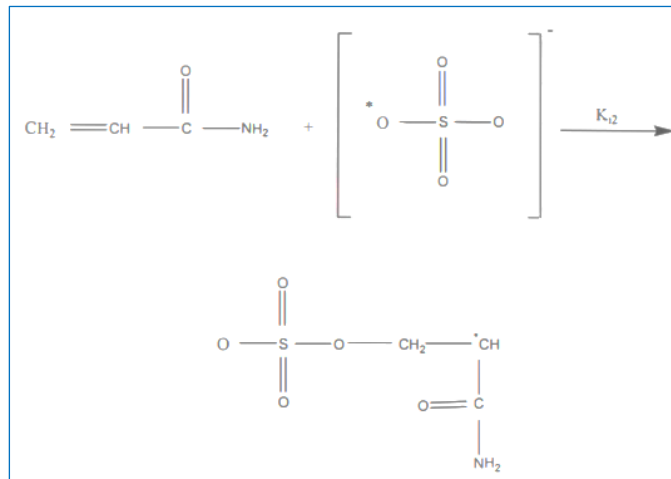
#### **3.2.1.1. Başlama**

Polimerizasyon başlama reaksiyonunun ilk kısmı, serbest radikallerin oluşumu olan başlama adımı ile başlar. Bu aşama, persülfatın (S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) ayrışması yoluyla ilerler (Şekil 3.2). Burada K<sub>i1</sub>, başlama adımının, ayrışma hız sabitidir.



**Şekil 3. 2.** Persülfatın ayrışmasıyla radikal oluşumu

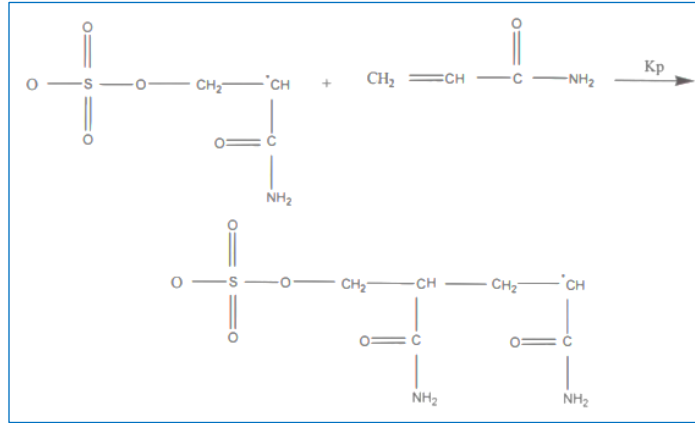
Serbest radikallerin oluşumunu takiben, başlama adımının ikinci kısmı, bu serbest radikallerin akrilamid ( $\text{CH}_2\text{CHCONH}_2$ ) monomer moleküllerine eklenmesini içerir. Bir vinil monomerine radikal eklenmesi yoluyla bir polimer zincirinin oluşumu Şekil 3.3'te gösterilmiştir. Burada  $K_{i2}$  başlama adımı için hız sabitidir. Polimerizasyon, monomer moleküllerinin polimer zincirine art arda eklenmesinden oluşur.



**Şekil 3. 3.** Radikalın AAm monomerine eklenmesi

### 3.2.1.2. Büyüme (Propagation)

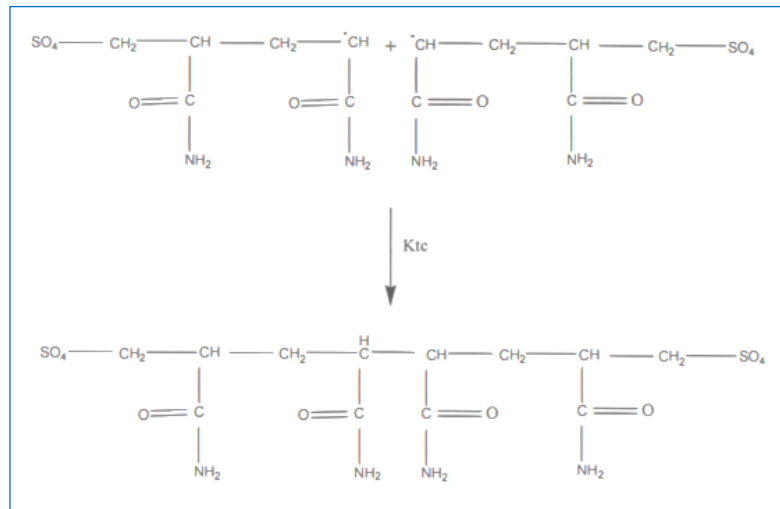
Polimerizasyon başladıktan sonra zincir, Şekil 3. 4'te gösterildiği gibi ekleme yoluyla büyür. Burada  $K_p$  büyüme için hız sabitidir. Büyüme, bir zincir başlama türünün ( $-\text{CH}_2^*\text{CHCONH}_2$ ) çok sayıda monomer molekülünün eklenmesiyle uzamasından oluşur ve her ekleme bir monomer birimi kadar artan yeni bir radikal oluşturur ve bu böyle devam eder.



Şekil 3. 4. Polimer zincirinin büyüme (propagation) yoluyla uzaması

### 3.2.1.3. Birleşme ile Sonlanma

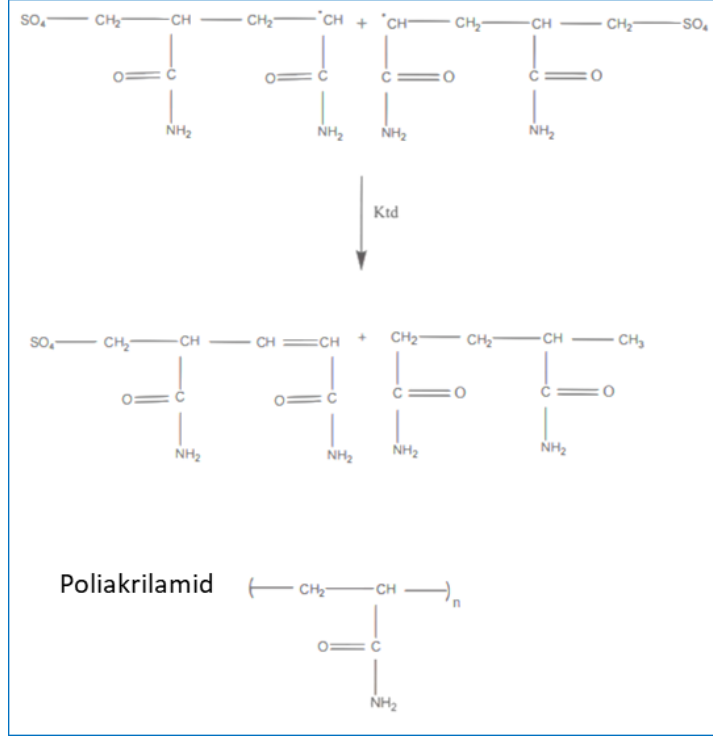
Bir noktada, polimer zincirinin büyümesi durur ve denklem 3.4'te gösterildiği gibi sonlanır. Radikal merkezlerinin yok olmasıyla sonlanma, radikaller arasındaki bimoleküler reaksiyonla gerçekleşir. İki radikal birbirleriyle birleşerek reaksiyona girer, burada  $K_{tc}$  birleşerek sonlanma için hız sabitidir. Bu, nihai polimerin mol kütlesinin iki katına çıkmasına yol açacaktır.



Şekil 3. 5. Polimer zincirindeki büyümenin birleşme ile sonlanması

### 3.2.1.4. Orantısız Sonlanma

Orantısız sonlanma işleminde, bir radikal merkezinde beta olan bir hidrojen radikali başka bir radikal merkezine aktarılır. Bu, Şekil 3.6'da gösterildiği gibi biri doymuş ve diğeri doymamış iki polimer molekülünün oluşmasıyla sonuçlanır; burada  $K_{tp}$ , orantısız sonlanma için hız sabitidir.



Şekil 3. 6. Polimer zincirindeki büyümenin orantısız sonlanması

### 3.2.2. Statik Koşullarda Kontrollü Polimerizasyon Deneyleri

Statik, gözeneksiz ortamda, rezervuarda karşılaştırılması muhtemel tüm koşullar için (Şekil 3.7) PAM sentezinin gerçekleştirilmesini belirlemek için kontrollü deneyler yapılmıştır.



Şekil 3. 7. Rezervuarda polimerizasyonu ve jelleşmeyi etkileyebilecek faktörler

Bu deneyler neticesinde, polimerizasyonun her koşulda gerçekleştiği, nihai ürün olan jelin tatmin edici jel dayanımına sahip olduğu derişimler olarak, monomer 1.565 mol/L, başlatıcı/monomer oranı 0.00035 mol/mol olarak belirlenmiştir (Şekil 3.8).



**Şekil 3. 8.** Statik koşullarda kontrollü deney örneği

Yapılan tüm deneylerde bu oran referans oran olarak alınmış ve ideal çapraz bağlayıcı oranı 100 µL /150 mL çözelti olarak belirlenmiştir.

### **3.2.3. Geciktirici (Retarder) Etkinliği Belirleme Deneyleri**

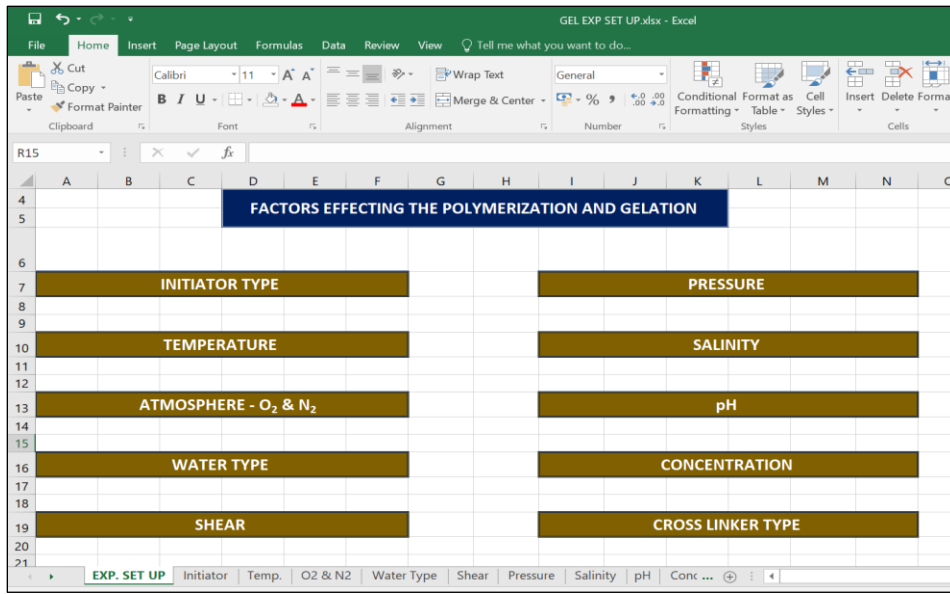
Polimerizasyonun rezervuar koşullarında gerçekleşmesinin mümkün olduğunun belirlenmesi kadar, tasarlanan polimerizasyonun istenilen zamanda (dolayısıyla derinlikte) başlaması da önemli olduğundan, başlatıcının geç aktifleşmesini sağlayacak geciktirici (retarder) kimyasal alternatifleri taranmış ve Potasyum ferrisiyanür ( $K_3Fe(CN)_6$ ) ideal geciktirici olarak kararlaştırılmıştır. Geciktirici etkisini görmek için farklı başlatıcı/geciktirici oranlarında saha atık suyu kullanılarak kontrollü deneyler yapılmıştır (Şekil 3.9).



**Şekil 3. 9.** Geciktirici etkisini belirleme deneyleri

### 3.2.4. Dinamik Koşullarda Polimerizasyon Başlama Zamanı ( $t_i$ ) Belirleme Deneyleeri

Statik deneyler ile belirlenen derişimler ölçü alınarak, gözenekli ortamda karşılaşılmaması muhtemel koşullarda polimerizasyonun başlayacağı zamanı ( $t_i$ ) belirlemek için dinamik koşulları her bir bileşen için simüle eden kontrollü deney çalışmaları tasarlanmıştır (Şekil 3.10). Başlatıcı türü, basınç, sıcaklık, tuzluluk, atmosfer, pH, su tipi, derişim, kayma hızı (shear), çapraz bağlayıcı türü şeklinde her bir değişken için, tüm parametrelerin sabit tutularak sadece bir bileşenin değiştirilmesi ile oluşturulan 204 farklı alt deney seti belirlenmiştir. Basınç altında yapılacak deneyler, basınçlı reometrenin arızasından dolayı gerçekleştirilememiş olsa da, gözenekli ortamda basınç altında yapılan deneyler, basıncın polimerizasyon üzerindeki etkisini anlamak konusunda etkili olmuştur. Çapraz bağlayıcı türü olarak, Kromik asetata alternatif olarak Zirkonyum (IV) asetilasetonat denenmiş ve her ikisinde de olumlu sonuç alınınca, deneylere, sahada hazır stokta olan kromik asetat ile devam edilmiştir.



Şekil 3. 10. Dinamik koşullarda yapılan kontrollü deney parametreleri

Monomerden polimere geçiş sürecinde, renk, pH, elektriksel direnç gibi faktörlerde ölçüme müsaade edecek değişimler gerçekleşmediğinden, polimerizasyonun başladığı anın en etkin tespit yolu olarak, viskozite değişiminin reometrik ölçümler üzerinden hassas şekilde takibinin yapılması uygun bulunmuştur. Deneylerde, sıcaklığın ve shearın hassas şekilde ayarlanabildiği ve anlık viskozitenin izlenebildiği Anton Paar MCR92 reometre cihazı (Şekil 3.11) kullanılmıştır. Deney sonrası viskozite üzerinden ortalama mol kütlesi kıyaslamalarının yapılabilmesi için tüm örnekler 20 mL olarak hazırlanmıştır.



**Şekil 3. 11.** Anton Paar MCR92 reometre cihazı

Dinamik koşullarda yapılan deneylerin sonuçları, kontrollü deneylerin takibi için oluşturulan tablolarda ilgili sekmelere girilerek, ihtiyaç halinde kıyaslama grafikleri oluşturulmuştur (Şekil 3.12).

AM	APS	KPS	NaPS	X-Linker Conc	Fresh Water	Waste Water	Atmos. (N <sub>2</sub> & O <sub>2</sub> )	T (°C)	Salinity	pH	Shear	P (Pa)	Conc.	Polymerization start time (min)	Viscosity (cP)
1	16.686	0.02	-	-	-	-	-	60	-	7	300	14	-	-	-
2	16.686	0.02	-	-	-	-	-	60	-	7	300	14	-	-	-
3	16.686	0.02	-	-	-	-	-	60	-	7	300	14	-	-	-
4	16.686	0.02	-	-	-	-	-	60	-	7	300	14	-	-	-
5	16.686	0.02	-	-	-	-	-	60	-	7	300	14	-	-	-
6	16.686	0.02	-	-	-	-	-	60	-	7	300	14	-	-	-
7	16.686	0.02	-	-	-	-	-	60	-	7	300	14	-	-	-
8	16.686	0.02	-	-	-	-	-	60	-	7	300	14	-	-	-
9	16.686	0.02	-	-	-	-	-	60	-	7	300	14	-	-	-
10	16.686	0.02	-	-	-	-	-	60	-	7	300	14	-	-	-
11	16.686	0.02	-	-	-	-	-	60	-	7	300	14	-	-	-
12	16.686	0.02	-	-	-	-	-	60	-	7	300	14	-	-	-
13	16.686	0.02	-	-	-	-	-	60	-	7	300	14	-	-	-
14	16.686	0.02	-	-	-	-	-	60	-	7	300	14	-	-	-
15	16.686	0.02	-	-	-	-	-	60	-	7	300	14	-	-	-
16	16.686	0.02	-	-	-	-	-	60	-	7	300	14	-	-	-
17	16.686	0.02	-	-	-	-	-	60	-	7	300	14	-	-	-
18	16.686	0.02	-	-	-	-	-	60	-	7	300	14	-	-	-
19	16.686	0.02	-	-	-	-	-	60	-	7	300	14	-	-	-
20	16.686	0.02	-	-	-	-	-	60	-	7	300	14	-	-	-
21	16.686	0.02	-	-	-	-	-	60	-	7	300	14	-	-	-
22	16.686	0.02	-	-	-	-	-	60	-	7	300	14	-	-	-
23	16.686	0.02	-	-	-	-	-	60	-	7	300	14	-	-	-
24	16.686	0.02	-	-	-	-	-	60	-	7	300	14	-	-	-
25	16.686	0.02	-	-	-	-	-	60	-	7	300	14	-	-	-
26	16.686	0.02	-	-	-	-	-	60	-	7	300	14	-	-	-
27	16.686	0.02	-	-	-	-	-	60	-	7	300	14	-	-	-
28	16.686	0.02	-	-	-	-	-	60	-	7	300	14	-	-	-
29	16.686	0.02	-	-	-	-	-	60	-	7	300	14	-	-	-
30	16.686	0.02	-	-	-	-	-	60	-	7	300	14	-	-	-
31	16.686	0.02	-	-	-	-	-	60	-	7	300	14	-	-	-
32	16.686	0.02	-	-	-	-	-	60	-	7	300	14	-	-	-
33	16.686	0.02	-	-	-	-	-	60	-	7	300	14	-	-	-
34	16.686	0.02	-	-	-	-	-	60	-	7	300	14	-	-	-
35	16.686	0.02	-	-	-	-	-	60	-	7	300	14	-	-	-
36	16.686	0.02	-	-	-	-	-	60	-	7	300	14	-	-	-
37	16.686	0.02	-	-	-	-	-	60	-	7	300	14	-	-	-
38	16.686	0.02	-	-	-	-	-	60	-	7	300	14	-	-	-
39	16.686	0.02	-	-	-	-	-	60	-	7	300	14	-	-	-
40	16.686	0.02	-	-	-	-	-	60	-	7	300	14	-	-	-
41	16.686	0.02	-	-	-	-	-	60	-	7	300	14	-	-	-
42	16.686	0.02	-	-	-	-	-	60	-	7	300	14	-	-	-
43	16.686	0.02	-	-	-	-	-	60	-	7	300	14	-	-	-
44	16.686	0.02	-	-	-	-	-	60	-	7	300	14	-	-	-
45	16.686	0.02	-	-	-	-	-	60	-	7	300	14	-	-	-
46	16.686	0.02	-	-	-	-	-	60	-	7	300	14	-	-	-
47	16.686	0.02	-	-	-	-	-	60	-	7	300	14	-	-	-
48	16.686	0.02	-	-	-	-	-	60	-	7	300	14	-	-	-
49	16.686	0.02	-	-	-	-	-	60	-	7	300	14	-	-	-
50	16.686	0.02	-	-	-	-	-	60	-	7	300	14	-	-	-

**Şekil 3. 12.** Dinamik koşullarda yapılan kontrollü deney sonuçlarının kaydı

### 3.2.5. Ortalama Mol Kütlesi Hesaplama Deneyleri

Sentezlenen polimerler çok yüksek molekül kütlelerinde oldukları için, çapraz bağlayıcı içermemelerine rağmen jel formunda olmaktadır. İdeal çöktürücünün bulunması için, toluen, metanol, etanol, 1,4 dioksan, dietil eter, n-hekzan, kloroform, tetrahidrofur ile çöktürme denemeleri yapılmış ve en etkin çöktürücünün aseton olduğu bulunmuştur. Toz



halde polimer eldesi için, sırasıyla, asetonunda çöktürme, vakum etüvde kurutma, havanda öğütme işlemleri yapılmıştır (Şekil 3.13).



**Şekil 3. 13.** Çöktürülen ve toz hale getirilen PAM örnekleri

Mol kütlesi tayini için yapılan araştırmalarda bu kadar yüksek moleköl kütleleri için uygun GPC sistemi altyapısı bulunamamıştır. Bezmialem Üniversitesi'ne gönderilen örneklerden, polimer yapılar kolonda kaldığı ve ayrışmadığı gerekçesiyle sonuç alınamamıştır. Kolon ve kalibrasyon malzemelerindeki eksiklikler GPC seçeneğini ortadan kaldırmıştır. Hizmet alımı şeklinde DLS ile ortalama mol kütlesi çalışması planlanmış fakat pandemi süreci nedeniyle sonuca gidilememiştir.

DSC ve DLS seçenekleri değerlendirilirken, eş zamanlı olarak, intrinsik viskozite ( $\eta$ ) üzerinden Kuhn-Mark-Houwink-Sakurada yöntemiyle ortalama mol kütlesi belirleme çalışmaları yürütölmüştür.  $15 \cdot 10^6$  g/mol ortalama mol kütesine sahip olan lisanslı GW97M PAM ürünü referans alınarak, sentezlenen PAM örnekleri Kuhn-Mark-Houwink-Sakurada yöntemi ile değerlendirilmiştir.

İntrinsik viskozitenin bulunması için, 4 kademe seyreltme ile 25 °C'de yapılan kinetik viskozite ölçümlerinde Fann 35SA model viskozimetre kullanılmıştır (Şekil 3.14).



**Şekil 3. 14.** İntrinsik viskozite ölçümünde kullanılan Fann 35SA model viskozimetre

Kuhn-Mark-Houwink-Sakurada denkleminde ( $\eta = KM^\alpha$ ) yer alan sabitler,  $K=6,31 \times 10^{-5}$  ve  $\alpha=0,67$  olarak alınmıştır.

### **3.3. Gözenekli Ortamda Performans Deneyleri**

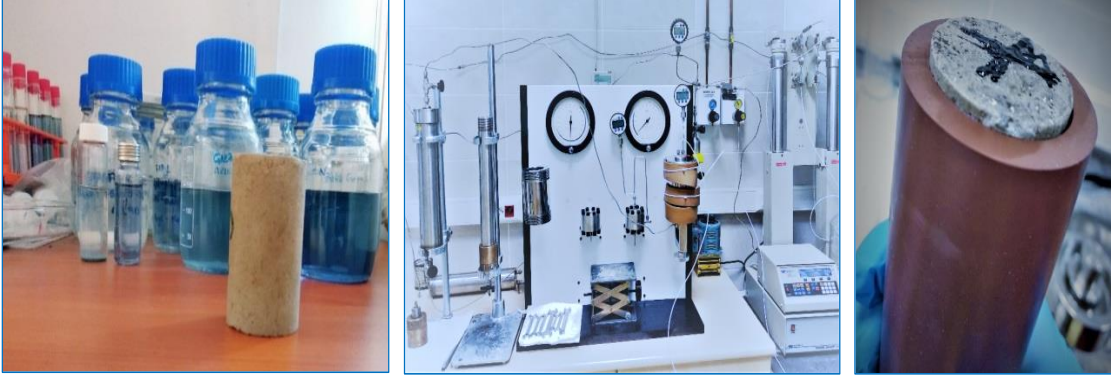
Polimerizasyon yönteminin belirlenmesi, tüm muhtemel koşullarda polimerizasyonun gerçekleştiğinin belirlenmesi, detaylı deneylerle polimerizasyon kinetiğinin incelenmesi, polimer karakterizasyon çalışmaları gibi aşamalar başarılı şekilde yürütülerek her ne kadar uygulama aşamasına geçilmesi için olumlu sonuçlar edinilmiş olsada, in-situ polimerizasyon ve jelleşmenin, reel koşulları simule eden deney düzeneklerinde çalışılması zorunludur.

Rezervuar koşulları olarak tanımlanabilecek, saha petrol ve suyu kullanılarak petrol-su doygunluğuna getirilmiş gerçek kayaç örneği içerisinde, rezervuar basınç ve sıcaklığında yürütülecek deneyler saha çalışması öncesi en yakın sonuçları verecektir.

#### **3.3.1. Tapalarda Akış Testleri**

Polimerizasyonun ve jelleşmenin rezervuar koşullarında gerçekleşebilirliğini net bir şekilde göstermesi, aynı zamanda hangi gözeneklerin hangi oranda tıkandığının belirlenmesi açısından oldukça önemli olan akış testleri için, gözenekli reaksiyon ortamını temsil edecek kayaç numunelerinin belirlenmesi çalışması yürütülmüştür. Bu kapsamda, water shut-off uygulamasının en gerekli olduğu bölge sahaları değerlendirmeye alınmıştır. Çatlak yerine (veya ilaveten) matriksten üretim yapan ve konvansiyonel jel uygulaması için düşük geçirgenliğe sahip bölgeleri temsil edecek olan tapa ve tam çap karot örnekleri belirlenmiştir (Bölüm 3.1.4). Akış sistemine, 65°C'de, 1.500 psi over-burden basıncı altında, hat çıkışına 500 psi geri basınç uygulanacak şekilde rezervuar koşullarında yerleştirilen tapalar, atık su doygunluğuna getirilmiştir (Şekil 3.15).

Saha atık suyu içerisinde oluşturulan monomer+başlatıcı+çapraz bağlayıcı çözeltisi tapaya basılmış ve 24 saat beklemeye alınmıştır. Yaşlandırma süresi akabinde, tekrar atık su ile öteleme yapılmış ve yırtılma (breakthrough) basıncı bulunmuştur.



**Şekil 3. 15.** Tapalar ve Tapa Akış Sistemi

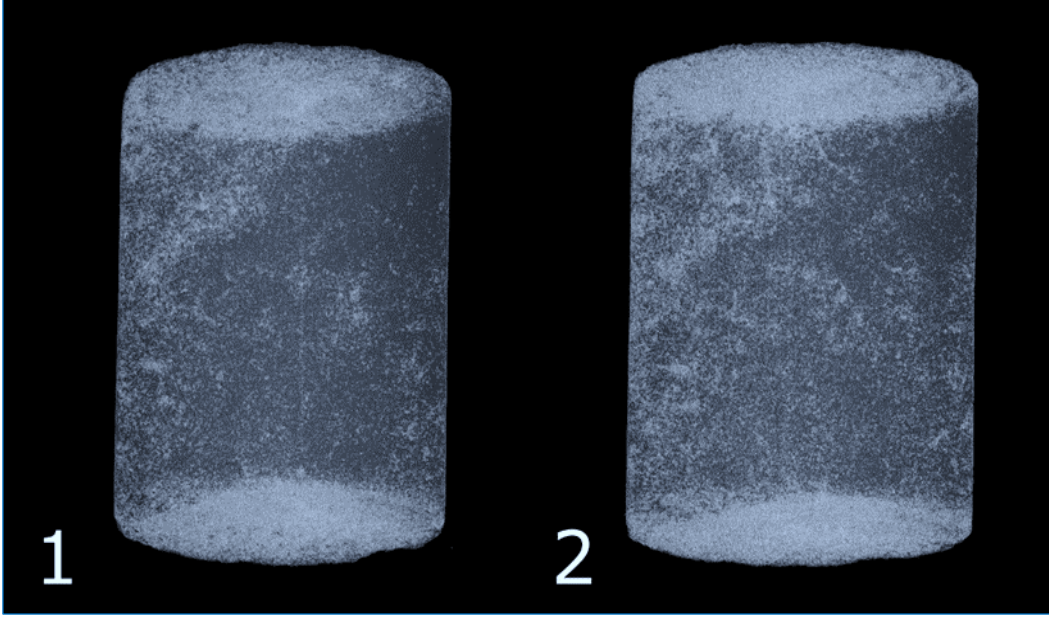
### 3.3.2. Bilgisayarlı Tomografi (CT) Taramaları

Tapaların akış deneyleri öncesi ve sonrası CT tarama çalışmaları Karfo Endüstriyel firmasının Nikon XT H 225 model endüstriyel bilgisayarlı X-ışını tomografi cihazında yapılmıştır (Şekil 3.16).



**Şekil 3. 16.** Nikon XT H 225 model CT cihazı

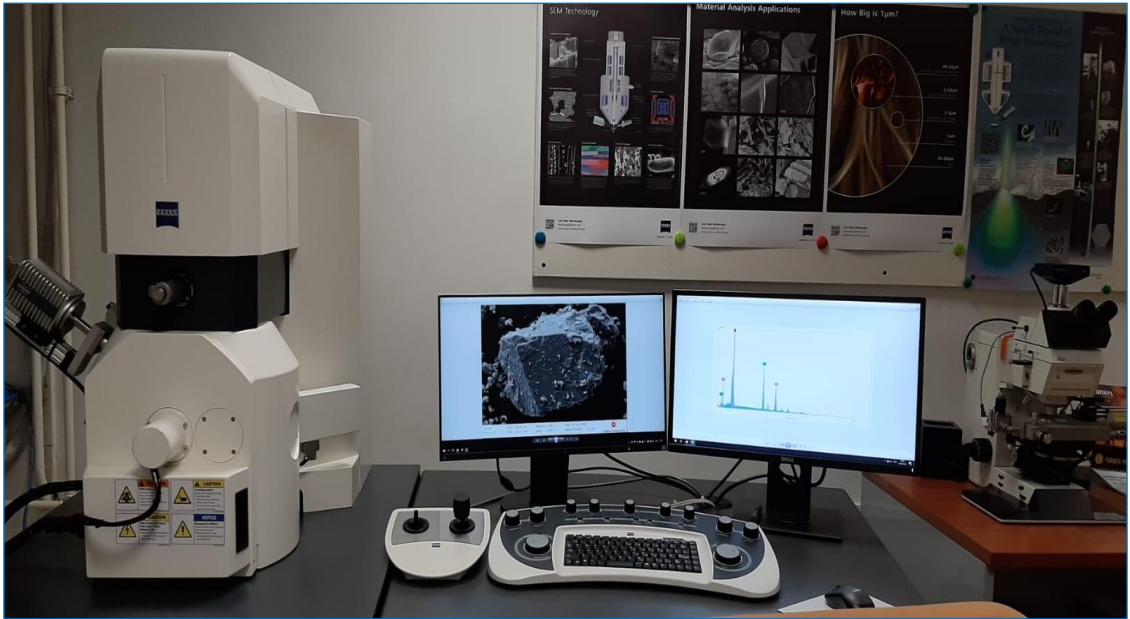
257 ve 258 no'lu tapalar taramaya gönderilmiştir. Üç boyutlu olarak tüm açılardan tapaların içinin görülebildiği ölçüm sonuçlarının (Şekil 3.17), eş zamanlı yan yana oynatılan videoları sayesinde hangi gözeneklerin veya çatlakların dolu olduğu rahatlıkla tespit edilebilmektedir.



**Şekil 3. 11.** Bir tapanın akış deneyi öncesi (1) ve sonrası (2) örnek CT sonucu

### 3.3.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılımlı Spektroskopi (EDS) Analizleri

Akış testinde kullanılan 257 no'lu tapa, petrol gibi ışın altında buharlaşarak cihazı tehdit edecek malzeme içermeyip, sadece atık su ve jel içerdiği için Türkiye Petrolleri Ar-Ge Merkezi bünyesinde bulunan Zeiss EVO 15 model SEM cihazında analize taşınmıştır (Şekil 3.18).



**Şekil 3. 18.** Zeiss EVO 15 model Taramalı Elektron Mikroskobu

Tapanın yarılanması, SEM'e taşınacak miktarının yüzeyinin pürüzsüz olacak şekilde düzenlenmesi ve nano boyutta altın kaplanması şeklinde yürütülen örnek hazırlama işlemi

tamamlandıktan sonra (Şekil 3.19), uzman ekip tarafından detaylıca görüntülemesi yapılan ve yüksek çözünürlüklü görüntüleri incelenen örnek üzerinde, çatlakları kaplayan jel yapılarının varlığını belirleme ve nüfuz etme boyutunun tespiti çalışması yürütülmüştür.



**Şekil 3. 19.** 257 no'lu tapanın SEM ve EDS çekimleri için hazırlanmış numunesi

Daha sonra EDS ile belli noktalara atış yapılmış ve ışınım yapılan o noktadaki yapının element dağılımı bulunmuştur.

#### **3.3.4. Karot Öteleme Testleri**

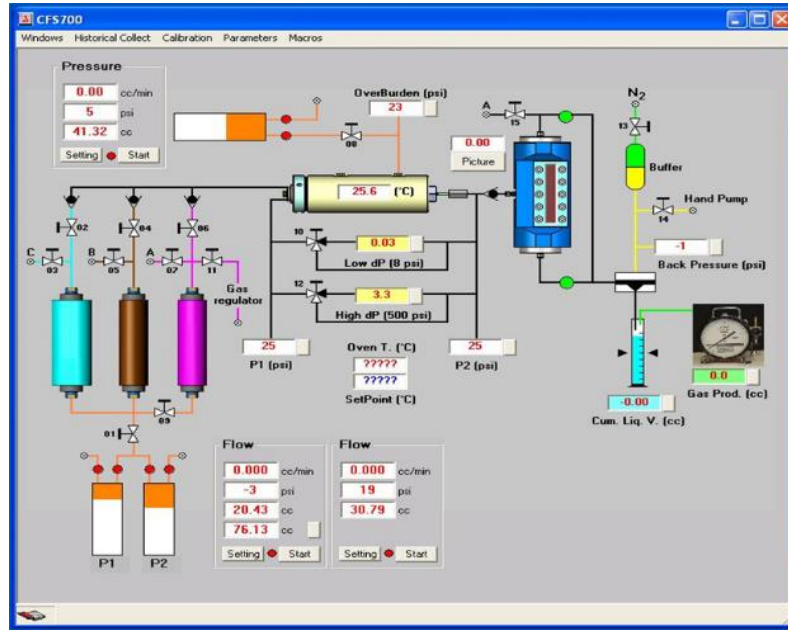
Su gelişini önleme (water shut-off) çalışmalarında en öncelikli hedef sisteme giren ve petrol üretimini azaltan istenmeyen su gelişini durdurmaktır. Petrole göre daha mobil olan suyun geldiği çatlakların, gözeneklerin kapatılmasından sonra, suyun sisteme girişi belli oranda azaltılır ve sisteme giren suyun başka kanallara yönlendirilmesiyle daha önce bypass edilen bölgelerdeki petrol süpürülerek üretime kazandırılır. Jel performansını belirlemenin ilk yolu geçirgenlikteki düşme olsa da, en etkin kriter ilave petrol kurtarımıdır. Bu çalışmanın yapılması için rezervuar koşullarında petrol su doygunluğuna getirilmiş karot üzerinde öteleme (core flooding) çalışması yapılmalıdır.

Bu amaçla seçilen tam çap karot (4 inç) VINCI firmasına ait CFS 700 marka karot öteleme sistemine yerleştirilmiştir (Şekil 3.20).



Şekil 3. 20. VINCI CFS 700 model Karot Öteleme Test Sistemi

15.000 psi'ye kadar yüksek basınç ve 200 °C'ye kadar yüksek sıcaklık koşullarını simüle edebilecek şekilde donatılmış ve bilgisayar ekranındaki akış diyagramı (Şekil 3.21) üzerinden otomasyon ile kontrol cihazın, karot tutucu (core holder) hücre sine yerleştirilen karot, rezervuar basınç ve sıcaklığı altında, önce saha atık suyu ile doyurulmuş ve sonrasında saha petrolü ile ötelenerek petrol su doygunluğuna gelmesi sağlanmıştır.



Şekil 3. 21. VINCI CFS 700 Karot Öteleme Sistemi Akış Diyagramı

Petrol su doygunluğuna getirilen karot, 6 hafta boyunca akışkan kayaç etkileşmesi sağlanması için yaşlandırmaya (aging) maruz bırakılmıştır.

65°C'de ve 1500 psi overburden basıncı altında yaşlandırılan karot, 6 haftanın sonunda, atık su ötelemesi ile üretime alınmıştır. Atık su ötelemesinin daha fazla petrol kurtarımı sağlayamadığı noktadan sonra tarafımızca yürütülen başka bir projemizin ürünü olan polimer sürfaktan yapı ile ötelemeye devam edilmiştir. Petrol üretimini durduktan sonra, karot, yaklaşık iki gözenek hacmi kadar miktarda monomer+başlatıcı+çapraz bağlayıcı çözeltisi ile doyurulmuştur. 24 saat geçtikten sonra tekrar atık su ile ötelemeye geçilmiş ve ilave petrol kurtarımı takip edilmiştir. Tapadan geçerek toplama kabında biriktirilen atık su ve çözelti karışımlarının faz dağılımı (petrol-su) belirlendikten sonra komple su analizine taşınmıştır. Sahadaki retimi modelleyen bu çalışma, petrol üretimini neredeyse tamamen bitene kadar devam etmiştir. Daha sonra tam çap karot, karot tutucudan çıkarılmış ve fiziksel olarak incelenmiştir (şekil 3.22).

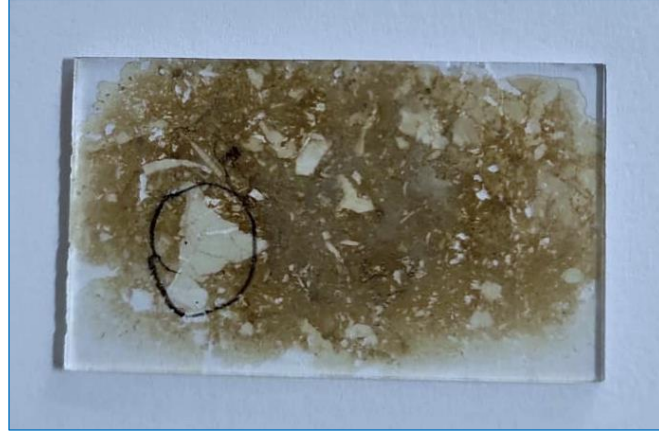


**şekil 3. 22.** Karot teleme testi sonrası tam çap karot

Kurulumundan demontajına kadar yaklaşık 2 aylık bir süreçte yürütülen karot öteleme çalışması, geliştirilen uygulamanın sahadaki halini minyatür seviyede yansıtmış ve pilot saha çalışmasının yolunu açmıştır.

### 3.3.5. İnce Kesit Çalışması

CFS cihazından çıkan ve yarılanan karottan, ince kesit örneği hazırlanmış (Şekil 3.23) ve Zeiss Axio Imager A1m (Şekil 3.24) model yüksek çözünürlüklü mikroskop altında incelenmiştir.



Şekil 3. 23. Öteleme testi sonrası tam çap karottan alınan ince kesit örneği

Numune noktası seçimi, kesit alma, numune temizleme, kalıba alma, lamele yapıştırma, zımparalama, parlatma gibi aşamaları olan ince kesit numunesi hazırlama işlemleri uzman personel tarafından itina ile yapılmıştır.



Şekil 3. 24. Zeiss Axio Imager A1m model mikroskop



Deforme edici işlemler sonrası, çatlaklardaki polimer jelin yapısal bütünlüğünü koruyup koruyamadığı, hangi ölçekte çatlaklara girebildiği gibi detaylar, ölçekli yüksek çözünürlüklü mikroskop altında hassas şekilde belirlenmiştir.


### **3.4. Pilot Saha Çalışması**

Yapılan deneysel çalışmalarda alınan sonuçlar değerlendirildikten sonra, hedef saha için tasarlanan ve istenmeyen su gelişini önlemeyi ve enjeksiyon kuyularının süpürme verimliliğini artırmayı hedefleyen, yerinde polimerizasyon ve jelleşme mekanizmasının hedef sahalarla taşınması kararlaştırılmıştır. Pilot saha uygulaması şeklinde hem üretim hem de enjeksiyon kuyularında uygulanması planlanan çalışma için GZ ve BR sahaları aday petrol sahaları olarak tanımlanmıştır.

#### **3.4.1. Kimyasalların Temini**

Deneylerde belirlenen ideal derişim ve kuyuların temel karot analiz verileri değerlendirilerek, kapatılması hedeflenen boşluk hacmi üzerinden yapılan hesaplamalar neticesinde, 160 ton Akrilamid (AAm), 250 kg Sodyum persülfat (NaPS), 250 kg Potasyum persülfat (KPS), 250 kg Amonyum persülfat (APS) ve 100 kg Potasyum ferrisiyanür ( $K_3Fe(CN)_6$ ) tedariki yapılması kararlaştırılmıştır. Çapraz bağlayıcı olarak ihtiyaç duyulacak Kromik asetat (CrAc) geleneksel jel operasyonu kapsamında yeterli miktarda sahada stoklu olduğundan, bu alıma dahil edilmemiştir. Bu kapsamda gerekli firmalar ile görüşmeler tamamlandıktan sonra, açıktan ihale ile ilgili kimyasalların tedarik işlemi Nanografi Nano Teknoloji A.Ş firmasına ihale edilmiştir. Başlatıcılar olan; Sodyum persülfat, Potasyum persülfat, Amonyum persülfat ve geciktirici olan Potasyum ferrisiyanür iç piyasadan temin edilmiştir.

Tanımlı özelliklerde ürettirilen (Şekil 3.25) ve yurtdışı ithalat kapsamında tedarik edilecek 160 ton Akrilamid kalemi, 25 kg'lık su geçirmez torbalarda ve palette 40 adet olacak şekilde talep edilmiştir. Pandemi sürecinde yaşanan hammadde krizi, nakliyat kısıtlamaları, tam zamanlı kapanmalardan dolayı limanlarda yaşanan yoğun trafik gibi nedenlerden ötürü uzun bir süre tedarik rotasına girememiş ve limanda beklemek zorunda kalmıştır.

SPECIFICATION		
<b>Product Name</b>		<b>CAS NO.</b>
Acrylamide		79-06-1
<b>Molecular Weight</b>	<b>Molecular Formula</b>	<b>Molecular Structure</b>
71.08	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> NO	
<b>Packing</b>	25kg/bag	
<b>Storage</b>	Keep in a cool & dry place	
<b>Items</b>	<b>Specification</b>	<b>Test Method</b>
Appearance	White crystal	
Acrylamide	98.0% min	
Moisture	1.0% max	
Chromaticity (20% solution)	15 max	
Fe	100ppm max	
Inhibitor	10ppm max	
Electric conductivity(μ s/cm)	15 max	
PH value	7-8	
<b>Conclusion:</b>	Meet the requirement of HOUSE standard.	

**Şekil 3. 25.** Satın alınan Akrilamid'in ürün özellikleri

Yaklaşık 6 ay kadar gecikmeye yol açan bu süreç aşıldıktan sonra tüm ürünler tedarik edilerek, Mersin Limanı üzerinden ülkeye sokulmuştur. Limandaki ön kalite kontrol aşamasından sonra, tedariki yapılan ürünler uygulama bölgesi olan Batman'a teslim edilmiştir (Şekil 3.26).



**Şekil 3. 26.** Batman'a teslim edilen AAm paletleri

Kesin kabul ve pilot saha testine taşıma öncesi, teslim alınan ürünlerden her partiyi temsil edecek şekilde örneklemeler yapılarak (Şekil 3.27), kalite kontrol testlerine tabi tutulmuştur.



**Şekil 3. 27.** Teslimat sonrası, kalite kontrol için her partiden yapılan örnekleme

Teslim alınan örnekler, tarafımızca, Sigma Aldrich marka saf örneklerle karşı kontrollü deneylere tabii tutulmuş (Şekil 3.28) ve sonuçları raporlanmıştır.



**Şekil 3. 28.** Kalite kontrol testleri (Sigma Aldrich ve Nanografi teslimat ürünleri)

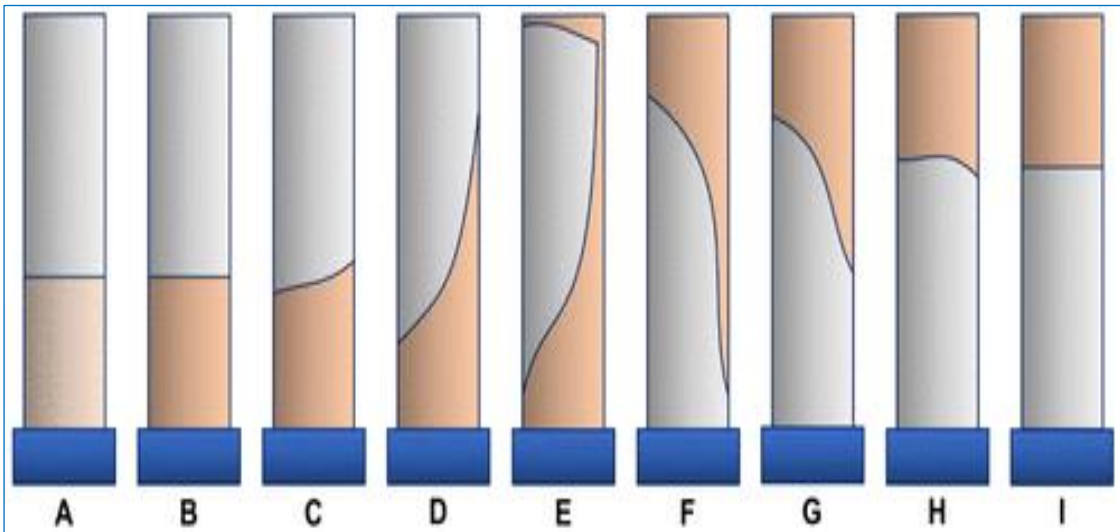
Yapılan kalite kontrol testleri neticesinde tedarik edilen ürünlerin, jelleşme süresi ve oluşan jelin formu bakımından, Sigma Aldrich marka saf ürünlerle benzer performansı gösterdiği tespit edilmiştir. Başlatıcıların (APS, KPS ve NaPS) ve geciktiricinin

( $K_3Fe(CN)_6$ ) beklenir seviyede aktivasyon gösterdikleri, hem çapraz bağlayıcı (CrAc) hem çapraz bağlayıcısız deneylerle teyit edilmiştir (Şekil 3.29).



Şekil 3. 29. AAm, başlatıcı ve geciktirici kalite kontrol testleri

Yapılan kalite kontrol testlerinde, tıpkı kontrollü deneylerde olduğu gibi Syddansk Jel Kodlaması'na göre (Şekil 3.30) I ve üzeri jel özellikleri taşıdıkları yani "Sert Jel" sınıfında (Tablo 3.3) jeller oluştuğunun belirlenmesi üzerine, kimyasalların kesin kabulü yapılmış ve saha testine kadar kapalı ambarda muhafazaya alınmıştır.



Şekil 3. 30. Syddansk Jel Kodlaması [58]

**Tablo 3. 3.** Syddansk Jel Kodlaması'nın tarifi [59]

Jel Kodu	Jel Tarifi
A	Tespit edilebilir bir jel oluşmamıştır: Jel, orijinal polimer çözeltisi ile aynı viskoziteye sahip gibi görünür
B	Yüksek oranda akıcı jel: Jel, başlangıçtaki polimer çözeltisinden sadece biraz daha viskoz görünmektedir
C	Akan jel: Ters çevrildiğinde jelin çoğu yerçekimiyle şişe kapağına akar
D	Orta derecede akan jel: Jelin sadece küçük bir kısmı (%5-10) ters çevrildiğinde yerçekimiyle şişeye akmaz
E	Zar zor akan jel: Jel şişe kapağına zorlukla akabilir ve/veya jelin önemli bir kısmı (>%15) ters çevrildiğinde yerçekimiyle şişeye akmaz
F	Orta derecede deforme olabilen akıcı olmayan jel: Jel, ters çevrildiğinde yerçekimi nedeniyle şişenin yaklaşık yarısında deforme olur
G	Orta derecede deforme olabilen akıcı olmayan jel: Jel, ters çevrildiğinde yerçekimi nedeniyle şişenin yaklaşık yarısında deforme olur
H	Hafif deforme olabilen akmayan jel: Sadece jel yüzeyi ters çevrildiğinde yerçekimi ile hafifçe deforme olur
I	Sert jel: Ters çevirme sırasında yerçekimi nedeniyle jel yüzeyinde deformasyon olmaz

### 3.4.2. Kuyuların Belirlenmesi

Pilot saha çalışması için kuyular belirlenirken şu kriterler göz önünde bulundurulmuştur:

- Tek saha yerine birden fazla sahada operasyonu gerçekleştirerek, geçirgenlik karakteristiği benzer fakat yapı olarak farklı formasyonları kıyaslayabilmek,
- Sadece üretim kuyuları değil, enjeksiyon kuyularında da deneyerek, tasarlanan jel yapısının, sadece atık su gelişini önleme kabiliyetini değil, süpürme verimliliği üzerine etkisini de inceleyebilmek,
- Geniş çatlaklı yapılarda ve kaçak zonlarında da, aralıklı enjeksiyonun etkisini görebilmek,
- Daha önce geleneksel jel enjeksiyonu mümkün olmayan kuyularda, yeni yöntemi kıyaslayabilmek
- Su üretimi bakımından, civarı ile ayrık üretim verisi içeren kuyularda etkinliği görebilmek

Tüm bunlar göz önünde bulundurularak GZ ve BR sahalarına ve bu sahalarda da GZ-74, GZ-16, GZ-62, BR-223, BR-19 ve BR-349 olmak üzere toplamda 6 kuyuya operasyon yapılmasına karar verilmiştir.

GZ-74 kuyusu bir atık su enjeksiyon kuyusu olmakla beraber, sahanın kuzey bölgesinin üretim kuyularının getirdiği ve separatörde ayrıştırılan atık suyun drenajının yapıldığı önemli bir kuyu olarak faaliyet göstermektedir. Kuyuya GZ-89 kuyusundan dolayı, aralıklı olarak enjeksiyon yapılabilmektedir. Kuyunun yaklaşık 800 metre güney-batı konumunda bulunan GZ-89 kuyusu, ortalama 50 bbl/gün petrol üretimi ile sahanın önemli üretim kuyularından biri iken, GZ-74 kuyusuna yapılan enjeksiyonun yaklaşık 10. gününden itibaren petrol keserek suya dönmektedir. Bu durum, bahsi geçen kuyuların kaçak zonu (thief zone) mantığıyla birbirleri ile direk bağlantılı olduklarını göstermektedir. Ayrıca yakın gelecekte, GZ sahasının yakınındaki önemli bir sahanın yüklü atık su enjeksiyonunun da GZ-74'e yapılmasının planlandığı bilgisi alınmıştır. GZ-74'ün süpürme verimliliği ve GZ-89'ün üretim sürdürülebilirliği göz önünde bulundurularak GZ-74 kuyusu aday kuyu olarak belirlenmiştir. Kuyunun tamamen tıkanmasının, atık su enjeksiyonu bakımından sahayı oldukça zora sokacağı da göz önünde bulundurulması gereken önemli bir parametre olarak not edilmiştir.

% 98 su üretim oranına sahip, ve GZ-B formasyonundan üretim yapan GZ-16 kuyusunda daha önce geleneksel jel enjeksiyonu denenmiş fakat 100 bbl kadar ancak basılabilmektedir. Su yüzdesinin aşağı çekilmesinde olumlu bir katkı sağlanamayan bu kuyunun düşük geçirgenlikli kuyu olarak iyi bir aday kuyu olduğu kararlaştırılmıştır.

Benzer şekilde %97 su yüzdesine sahip GZ-62 üretim kuyusunda geleneksel jel yöntemi ile sonuç alınamamıştır. Bu kuyunun oldukça geçirimsiz olan GZ-C formasyonundan üretmesi aday kuyu olarak belirlenmesinde etkili olmuştur.

Ağır petrol sahasında yer alan BR-223 kuyusunun, civardaki tüm kuyular makul su yüzdeleri ile üretim gerçekleştirirken, yüksek su üretimi (yaklaşık %100) nedeni ile terk olması dikkat çekmiştir. Sahanın geçirimsiz olan doğu bölgesinde yer alan kuyunun, su kaynağı ile olan direk temasının kesilmesi hedeflenerek aday kuyu listesine eklenmiştir.

Yıllardır, CO<sub>2</sub> enjeksiyonu ile ağır petrol üretiminin artırılması hedefli (gas flooding) çalışmanın yürütüldüğü ve sahada bir çok noktada gaz enjeksiyon kuyusu yer alan BR sahası, yıllar neticesinde gazın süpürme verimliliğinin neredeyse sıfır seviyelerine indiği durumları yaşamaktadır. Hem basılan gaz miktarındaki düşüş, hem de basılan gazın

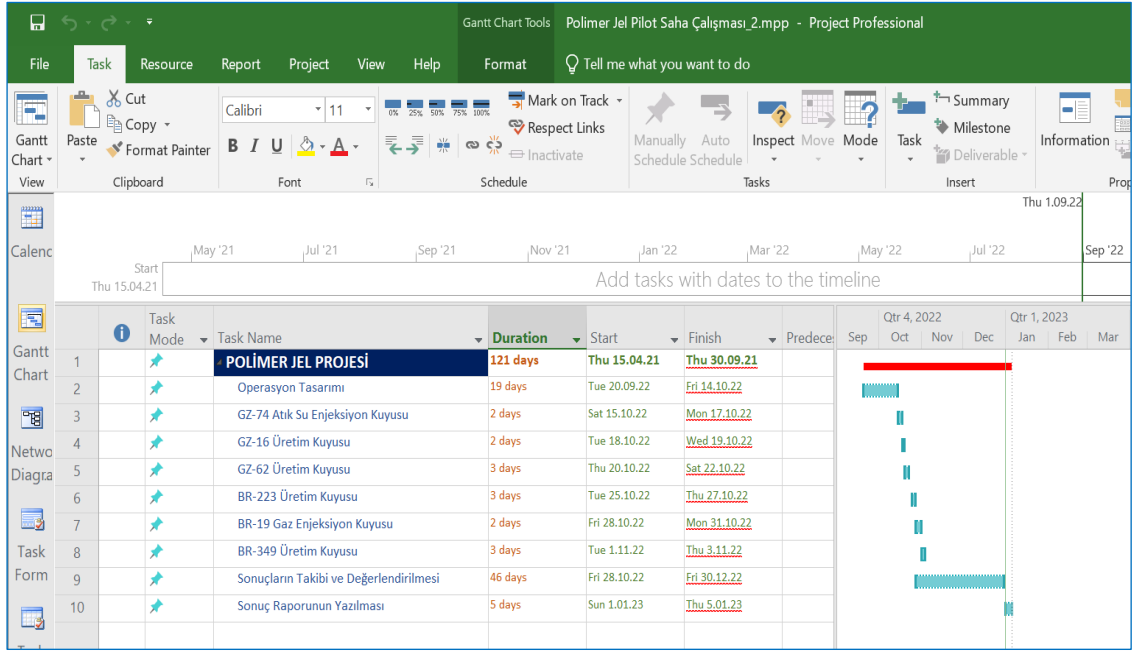
öteleme basıncındaki düşüş, gazın süpürme verimliliğini asgari seviyelere getirmiştir. Gaz miktarında artışın mümkün olmamasından dolayı, basılan gazın daha etkin süpürme yapabilmesi için, ilerlediği geniş aralıkların kapatılması ve daha önce temas etmediği bakir bölgelere yönlendirilmesi gerekmektedir. Tüm bu kriterler değerlendirilerek, BR-19 gaz enjeksiyon kuyusu, konformasyon kontrolü başlığına girecek etkinin gözlenmesi bakımından aday kuyu olarak belirlenmiştir.

BR sahasının doğu kısmında yer alan ve oldukça yüksek (%98) su yüzdesine rağmen geleneksel jel uygulamasının yapılamadığı BR-349 üretim kuyusu son aday kuyu olarak belirlenmiştir.

### **3.4.3. Operasyon Tasarımı**

Aday kuyuların belirlenmesinden sonra, her kuyu için *kuyunun operasyona hazırlanması – monomer jel operasyonu – kuyunun tekrar devreye alınması* şeklinde 3 aşaması bulunan süreçte, kuyularda yapılacak operasyonların şu şekilde yürütülmesi planlanmıştır (Şekil 3.31):

- Öncelikle GZ sahasından başlanmıştır.
- Operasyon öncesi, programdaki ilk kuyudan başlanacak şekilde, kuyulara sırasıyla Kuyu Tamamlama Hizmetleri (KTH)'nden kule alınmıştır. Kule operasyonunda, kuyunun üretim dizisi pompa yatağından alınarak rod dizisi uzaklaştırılmış, tubing ve casing arasına packer yerleştirilmiştir. Daha sonra tubing, packer kaçak testleri ve enjeksiyon testi gerçekleştirilip ve kuyu başı emniyete alınarak kuyu jel operasyonuna hazır halde teslim edilmiştir.
- İlk operasyon kuyusu olarak, GZ-74 atık su enjeksiyon kuyusu seçilmiştir. Bunun nedeni, hem atık su kuyusunu fazla bekletmeden devreye alabilmek hem de operasyonun performansını daha uzun soluklu enjeksiyon yapabilmenin mümkün olduğu bir kuyuda önden görebilmektir.
- Daha sonra GZ-16 ve GZ-62 kuyularına enjeksiyon yapılmıştır.
- Akabinde BR sahasına nakliyatlar gerçekleştirilmiş ve sırasıyla BR-223, BR-19 ve BR-349 kuyularında operasyonlar sürdürülmüştür.
- Daha sonra jel operasyonu tamamlanan kuyulara KTH kulesi alınarak, kuyunun devreye alınması gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3. 31. Pilot saha çalışması iş kırılımları ve gannt şeması

Kesintisiz olarak 7/24 devam edebilen operasyonlar esnasında kuyu lokasyonunda bulundurulacak ekipmanlar ve fiziksel donanımlar şu şekildedir:

- Operasyon barakası,
- Laboratuvar baraka,
- İşçi barakası,
- Tuvalet barakası,
- 2 adet pistonlu pompa (1 asıl, 1 yedek),
- 3 adet 200 bbl'lik mikserli tank (Şekil 3.32 ve 3.33),
- Manifold,
- Jeneratör,
- Flowmetre,
- VFD (değişken frekanslı sürücü),
- Dijital basınç saati,
- 4 inçlik hortumlar,
- 2 inçlik kuyubaşı bağlantı hortumları,
- Numune alma kavanozları

Jelleşme süresi gibi zamana karşı yapılan bu tarz operasyonlarda, yukarıda bahsedilen belli malzemelerin olabildiğince yedekli şekilde lokasyonda tutulması, arıza anlarının



kısa zamanda atlatılmasına fırsat vereceğinden, programlanan kimyasal reaksiyonun ideal zamanda ve ideal noktada gerçekleşmesini daha güvenilir kılacaktır. Bu yüzden mümkün olan tüm ekipmanlar yedekli olarak sahada hazır bulundurulmuştur.



Şekil 3. 32. Operasyonda kullanılan 200 bbl'lik mikserli tanklar



Şekil 3. 33. Operasyonda kullanılan 200 bbl'lik mikserli tankların üstten görünümü

Lokasyona aktarılan bu ekipmanların kimyasalların hazırlandığı ve kuyuya enjeksiyonunun yapıldığı kısmının genel akışı ise şu şekildedir:

- 3 adet 200 bbl'lik mikserli tanklar, tanktan tanka geçişe fırsat verecek şekilde yan yana dizilir ve teraziye alınır.
- Tankların arka su girişlerine eğer kuyu lokasyonuna tatlı su hattı geliyorsa giriş yapılır. Aksi durumda bir adet 150 bbl'lik su tankeri hazır bulundurulur ve su kaynağından taşıma ile dolur.
- Tankların ön çıkışları 4 inçlik esnek borular ile manifolda bağlanır.

- Manifold çıkışından 4 inçlik boru ile pistonlu pompaya giriş yapılır.
- Pistonlu pompanın çıkışı 2 inçlik yüksek basınç dayanımlı (600 bar) esnek hat ile kuyubaşındaki flowmetre hattına bağlanır.
- Pistonlu pompanın kontrol ünitesinin VFD ile bağlantısı gerçekleştirilir. VFD ile pompanın istenilen debide sabit bir akış ile enjeksiyon yapması sağlanmaktadır. Ayrıca VFD aynı zamanda bir emniyet şalteri olarak çalışmaktadır. Karşı basınç yaşanan durumlarda çekilen güç değeri 1500 kW üzerine çıktığı anda pompaya giden enerjiyi keserek, pompayı ve operasyon noktasını yüksek basınca dayalı zararlardan korumaktadır.
- Flowmetre çıkışı kuyubaşına bağlanır ve kuyubaşına dijital basınç saati yerleştirilir.
- Tüm bağlantı noktalarının arasına yüksek basınç grubu vanalar konularak, acil bir vakada ya da hattın havasının alınacağı durumlarda, her bölümün bağımsız kontrolünün sağlanabilmesi gerçekleştirilir.
- Tüm bu bağlantılar tamamlandıktan sonra, elektrik şebeke beslemesine ilave olarak, jeneratör beslemesi de sisteme entegre edilerek, operasyonun kesintisiz sürdürülmesi güvenceye alınmıştır.

#### **3.4.4. Pilot Saha Çalışması Uygulama**

Kimyasalların tedariki, kuyuların seçimi, kuyuların operasyona hazırlanması, lokasyona operasyon ekipmanları ve kimyasallarının nakliyatı, gerekli tüm bağlantıların tamamlanması ve gerekli insan gücünün sahada hazır edilmesi aşamaları gerçekleştirildikten sonra, aday kuyuda pilot saha çalışmasına geçilmiştir. Her kuyu, üretim geçmişi, formasyon yapısı, sağım alanı, gözeneklilik ve geçirgenlik değişkenlerinin dağılımı gibi bir çok parametre bakımından diğer tüm kuyulardan farklı olduğundan, tüm kuyularda uygulanacak enjeksiyon programı da doğal olarak farklı olmuştur.

Bu farklılık, basılacak miktarı belirlerken aynı zamanda basılacak içeriğin ne olacağını da belirlemektedir. Kuyunun enjeksiyon testine verdiği tepki ilk göz önünde bulundurulması gereken veri olsa da, bu verinin hatalı olabilme ihtimali tüm programı zora sokacağından, pilot saha çalışmasında yeterli veri seti oluşuncaya kadar güvenli tarafta kalınması kararlaştırılmış ve olabildiğince geç jelleşecek bir karışımın enjeksiyonu planlanmıştır.

Operasyonun başarısının en önemli bileşeni; doğru derişimlerin hazırlanması ve doğru debi ve basınçta enjeksiyonunun yapılmasıdır. Tonlarca hacimlerde hazırlanacak olan karışımların sağlıklı şekilde takibi için makrolar ile donatılı bir excel programı tarafınca hazırlanmış (Şekil 3.34) ve tüm operasyon boyunca kullanılmıştır. Bu hızlı hesaplama tablosu, hem her tankta yapılacak bir sürü hesaplamadan kaynaklı vakit kaybının aşılması noktasında fayda sağlarken, aynı zamanda anlık alınacak kararlarda hızlı reaksiyon alınmasına fırsat tanımaktadır. Tanka alınan su miktarının, istenilen başlatıcı/geciktirici oranının, atılacak akrilamid torbası (25 kg/torba) miktarının, karar verilen başlatıcı türünden ve geciktiriciden kaç gr ekleneceğinin, çapraz bağlayıcıdan kaç litre katılacağıın birbiri ile ilişkilendirildiği, bu tablo operasyonlar boyunca oldukça faydalı olmuştur.

	<b>X - Tanktaki Su (bbl)</b>	<b>I/M</b>
	<b>163</b>	<b>1/4</b>
	<b>Torba / X bbl</b>	
<b>AAm</b>	<b>115,32</b>	
	<b>g / X bbl</b>	
<b>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub></b>	<b>3.239,3</b>	
<b>Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub></b>	<b>3.379,1</b>	
<b>K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub></b>	<b>3.837,5</b>	
<b>K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub></b>	<b>1.168,5</b>	
	<b>L / X bbl</b>	
<b>CrAc</b>	<b>38,9</b>	

Şekil 3. 34. Operasyonda kullanılan kimyasal miktarı hesaplama arayüzü

Tanklara yeterli suyun alındığı, kimyasalların miktarlarının gerekli hesaplamalar neticesinde belirlenerek tanklara karıştırıldığı durumlarda, operasyon açısından önemli bir avantaj ise seçilen tüm kimyasal gruplarının sudaki çözünürlüklerinin ve çözünme hızlarının yüksek oluşudur. Su ile dolmuş tamamlanmış bir tankın hazırlanma süresi ortalama olarak 30 dakika olarak gerçekleşmektedir.

Kuyuda yapılacak enjeksiyon öncesi, en az dizi boyunun 1.5 katı kadar (ortalama 30-35 bbl) su ile hatların ve kuyu dizisinin ötelemesi yapılmaktadır. Bu hattın açık olduğunun, packerin kaçırmadığının kontrolünün yanı sıra, kimyasal çözeltinin enjeksiyonu öncesi, formasyonunda bir miktar soğumasına da fırsat tanımaktadır. Bu işlem operasyon tamamlandıktan sonra, tüm dizi ve kuyu hattının temizlenmesi için tekrar edilmektedir. Özellikle ikinci aşamanın ne zaman geleceği belli olamayacağından, tanklardaki kimyasal çözelti hazırlama işlemleri, hep bir tankı en az 40 bbl su ile dolu vaziyette hazır bulunduracak şekilde emniyetli vaziyette sürdürülmüştür. Su debisinin çok düşük olduğu durumlarda ise, bir nakliyat tankeri, su ile dolu şekilde sahada hazır bulundurulmuştur.

Kimyasal çözelti şeklinde hazırlıkları tamamlanan tankların basılacak olanının manifold bağlantısı, pompa geçişi, kuyubaşı bağlantısı içerisinde hava kalmayacak şekilde kademe kademe açılarak enjeksiyona geçildikten sonra, kuyunun enjeksiyon debisinin seyrine bağlı olarak pompanın devreye alınması ya da alınmaması kararlaştırılmıştır. Vakum akışın kesildiği ve debinin çok düştüğü durumlarda pompa devreye alınmıştır.

Kimyasal çözeltinin enjeksiyonu esnasında manifolddaki blöf vanasından şahit numune alınmış ve 65°C'ye ayarlanmış su banyosuna konulmuştur. Jelleşmeye bırakılan bu numune, jelleşmenin gerçekleşip gerçekleşmediğini göstermesinin yanında, kuyuda tahminen hangi zaman aralığında basınç görüleceğini tahmin etme noktasında da faydalı olmuştur.

Tüm hazırlıkların tamamlanması akabinde pilot saha çalışmasına programda olduğu üzere GZ-74 kuyusu ile başlanmıştır.

#### **3.4.5. GZ-74 Atık Su Enjeksiyon Kuyusu Pilot Saha Çalışması**

Merkez ambarlardan ve atölyelerden GZ kampa nakliyatı önceden tamamlanan kimyasalların (Şekil 3.35) ve ekipmanların, Garzan-74 lokasyonuna nakliyatı için gerekli tırlar, yüklet ekibi, fortliftler organize edilmiştir. Operasyon emniyet planı, risk analizleri, acil durum planlamaları yapılmış ve 24 saat sürecek kuyubaşı faaliyetleri için, vardiya ve personel düzenlemesi yapılmıştır. Gerekli izinlerin (hot ve cold permit) alınmasından sonra kuyu lokasyonuna nakliyata başlanılmıştır.



**Şekil 3. 35.** Operasyon öncesi GZ kamp alanına yapılan ilk nakliyatta ulaştırılan AAm paletleri ve CrAc varilleri

Kuyuda kullanılması tahmin edilen kimyasal miktarı ve operasyonda kullanılacak tüm barakalar ve ekipmanlar tırlarla lokasyona taşınmıştır (Şekil 3.36). Ekipmanların gerekli yerleşimleri sağlandıktan sonra, kimyasalların tank üzerine yerleşimi sağlanmıştır. Tankları besleyecek su hattı çekilmiş ve tankların dolumuna geçilmiştir. Lokasyon yakınında bulunan enerji hattından VFD ve dağıtım noktasına enerji hattı çekilmiştir. Akabinde, jeneratör bağlanarak test edilmiştir. Mevcut kuyubaşı sökülerek, flowmetre, vana ve basınç saati bağlantıları tamamlanmıştır. Tanklar ile pompaların ve kuyubaşının hortum bağlantıları yapılmıştır. Gece yaşanan su kesintisi problemi çözülerek tankların dolumu tamamlanmıştır.



**Şekil 3. 36.** GZ-74 kuyusuna yapılan ekipman ve kimyasal nakliyatına ait görüntüler

Tüm bağlantılar tamamlandıktan sonra kontrol amaçlı test akışına geçilmiştir. VFD'nin pompalara enerji aktaramadığı görülmüş, yapılan keşifte ana elektrik hattında toprak kaçağı olduğu bilgisi alındıktan sonra, hat ekibine haber edilerek sahaya intikalleri gerçekleştirilmiştir. Barakaya dijital terazi ve QC için kullanılacak su banyosu kurulumu tamamlanmıştır. Genel şebeke hattındaki sorun çözüldükten sonra VFD ve pompalar tekrar test edilmiş ve sorunun çözüme kavuştuğu tespit edilmiştir.

Tüm diğer bağlantıların tamamlanması akabinde, tanklarda çözeltilerin hazırlanması sürecine geçilmiştir. Tanklar aşağıdaki programa göre hazırlanmıştır:

Tank # - tanka alınan su miktarı bbl olarak – seçilen başlatıcı – seçilen geciktirici/başlatıcı oranı ( kaç torba monomer, kaç lt çapraz bağlayıcı, kaç gr başlatıcı, kaç gr geciktirici konulduğu)

Tank-1 – 162 bbl - KPS – R/I 1/8 (114 torba AAm, 39 lt CrAc, 3814 gr KPS, 581 gr  $K_3Fe(CN)_6$ )

Tank-2 – 163 bbl - KPS – R/I 1/8 (115 torba AAm, 40 lt CrAc, 3838 gr KPS, 584 gr  $K_3Fe(CN)_6$ )

Tank-3 – 160 bbl - KPS – R/I 1/8 (113 torba AAm, 38.2 lt CrAc, 3767 gr KPS, 574 gr  $K_3Fe(CN)_6$ )

40 bbl su enjeksiyonundan sonra monomer jel enjeksiyonuna geçilmiştir (Şekil 3.37). Hazırlanan tüm tankların enjeksiyonu sonrasında basınç görülmemiş olduğundan 50 bbl su enjeksiyonu sonrası kuyunun bir süre dinlenmeye alınması kararlaştırılmıştır. Dizi temizliği için basılan 50 bbl su enjeksiyonu esnasında 100 psi kadar basınç gözlemlenmiş ise de enjeksiyon bitiminde hızlıca vakuma dönüldüğü görülmüştür.



**Şekil 3.37.** GZ-74 kuyusuna yapılan jel operasyonuna dair görüntüler-1

Kuyu 14 saat kadar dinlenmeye alındıktan sonra, takip eden günde 4. tank aşağıdaki programa göre hazırlanmıştır.

Tank-4 – 166 bbl - KPS – R/I 1/8 (117 torba AAm, 39.6 lt CrAc, 3908 gr KPS, 595 gr  $K_3Fe(CN)_6$ )

Tankın hazırlanması tamamlandıktan sonra, 50 bbl su enjeksiyonu sonrası 4. tankın enjeksiyonuna geçilmiştir.



**Şekil 3.38.** GZ-74 kuyusuna yapılan jel operasyonuna dair görüntüler-2

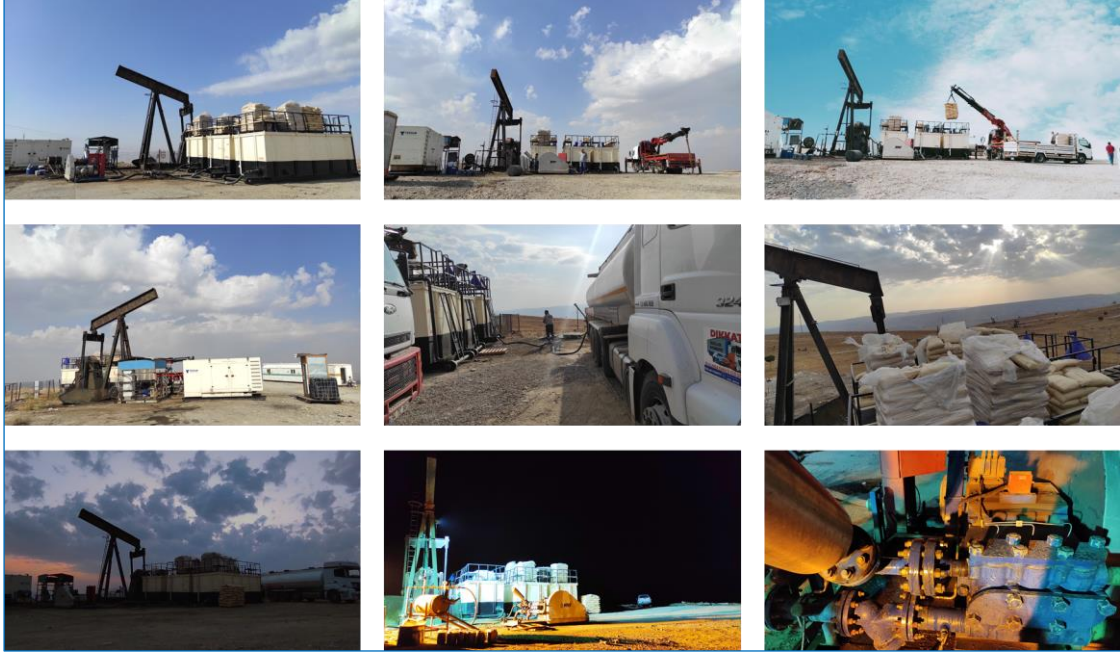
Tank 4'ten 70 bbl enjeksiyon sonrası basınç gözlenmeye başlanmıştır. Kuyunun basınç tepkisi kontrol edilerek enjeksiyona devam edilmiştir. Pompa hidrolik hattındaki patlak nedeniyle yedek pompaya geçilmek zorunda kalınmıştır. Değişiklik esnasında yapılan su enjeksiyonu sonrası vakum akış gözlenmiştir. Tekrar Tank 4'e geçilerek kısmi basınç altında tüm tank basılmıştır. Kuyunun kademeli olarak artan azalan basınç grafiği jel enjeksiyonunun farklı bölgelere kaydığını göstermiştir. Yedek pompanın piston sıkıntısı dolayısıyla düşük debide enjeksiyon tamamlanmış (Şekil 3.38) ve 50 bbl su enjeksiyonu sonrası kuyudaki operasyona son verilmiştir.

Operasyon, kuyuya basılacak atık suyun sürekli yol bulduğu kısımların tıkanıp ve daha başka akış kanallarının açık bırakıldığı şekilde tamamlanmıştır. Kuyunun bağlantılı olduğu bilinen GZ-89 kuyusunda operasyon boyunca bir geliş veya basınç artışı gözlenmemiştir.

#### **3.4.6. GZ-16 Petrol Üretim Kuyusu Pilot Saha Çalışması**

Garzan-74 no'lu kuyudan Garzan-16 no'lu kuyuya tüm ekipmanların nakliyesi yapılmıştır. Şanzıman arızası tespit edilen pistonlu pompa tamir atölyesine gönderilmiş ve hidrolik hattı patlayan pistonlu pompanın hatları temin edilerek yenilenmiştir. Pompanın filtre hattı temizlenmiştir. Kimyasalların sahaya aktarımı yapılmıştır. Kuyuda tatlı su hattı olmadığı için, tank dolmaları tanker taşıması ile yapılmıştır. Tanklara tanker ile 160'ar bbl su dolumu yapılmıştır. Kuyubaşı ve elektrik bağlantıları tamamlandıktan

sonra anülüs hattında yer alan açıklıklar körlenmiş ve anülüs hattına basınç saati bağlanmıştır. Operasyon boyunca yürütülen tüm faaliyetler kayıt altına alınmıştır (Şekil 3.39)



**Şekil 3. 39.** GZ-16 kuyusuna yapılan jel operasyonuna dair görüntüler

Tankların hazırlığı aşağıdaki şekilde yapılmıştır:

Tank-1 – 161 bbl - KPS – R/I 1/4 (114 torba AAm, 38.4 lt CrAc, 3791 gr KPS, 1154 gr  $K_3Fe(CN)_6$ )

Tank-2 – 160 bbl - KPS – R/I 1/4 (113 torba AAm, 38.2 lt CrAc, 3767 gr KPS, 1147 gr  $K_3Fe(CN)_6$ )

Tank-3 – 163 bbl - KPS – R/I 1/5 (115 torba AAm, 38.9 lt CrAc, 3838gr KPS, 935 gr  $K_3Fe(CN)_6$ )

Kuyuya 26 bbl su enjeksiyonu yapıldıktan sonra, 1. tankın enjeksiyonuna geçilmiştir. 1. tankın enjeksiyonu vakum olarak tamamlanırken 2. tanktan 70 bbl basıldıktan sonra basınç gözlenmeye başlanmıştır. Enjeksiyonun genel seyri ortalama 0.1 bar/bbl şeklinde hafif eğimli bir basınç artışı ile sürmüştür. 3. tanktan 120 bbl basıldıktan sonra pistonlu pompanın 30 bar civarlarında çıkış hattında kaçak olduğu ve hava yaptığı görüldüğünden dolayı pompa düşük devire alınarak 3. tank basılması tamamlanmıştır. Daha sonra yaklaşık 1bbl/dk debi ile 15 Hz'de 4. tanka geçilmiştir.

Tank-4 – 157 bbl - KPS – R/I 1/6 (111 torba AAm, 37.4 lt CrAc, 3696 gr KPS, 750 gr  $K_3Fe(CN)_6$ )

Pompadaki arıza nedeniyle 4. tank dakikada ortalama 0.5 varil ile basılabildiği görülmüştür. Daha sonra 50 bbl su enjeksiyonu yapılarak kuyudaki operasyon tamamlanmıştır. Hazırlanan 5. tankın bir sonraki kuyuda basılması kararlaştırılmıştır.

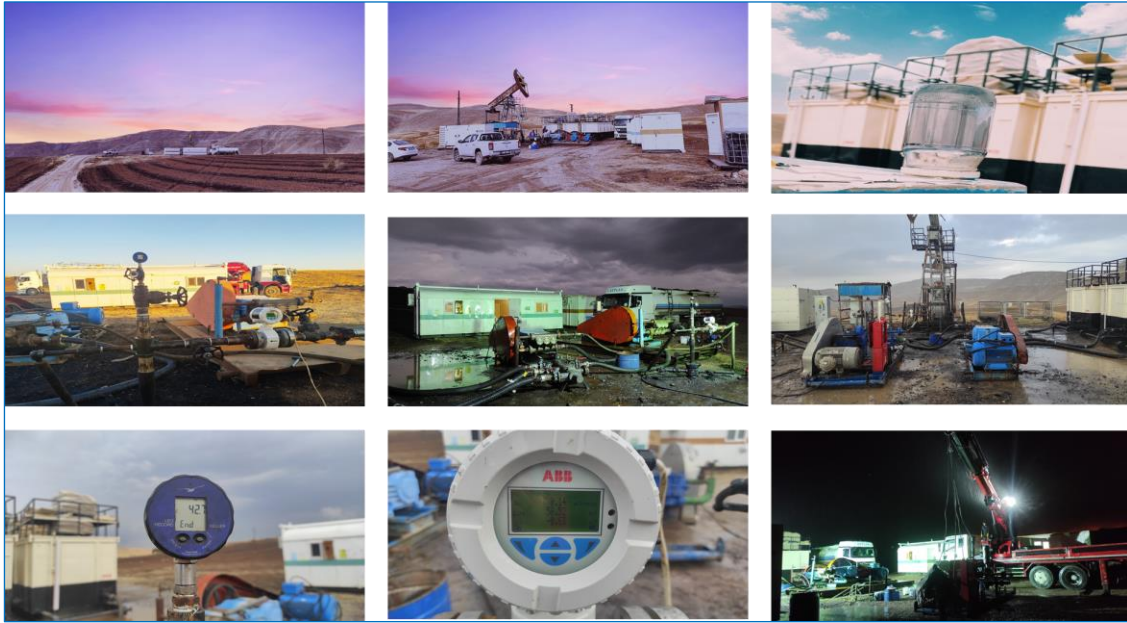


Enjeksiyon pompalarında yaşanan kısıtlamalardan kaynaklı olarak, normalde basılabilecek daha yüksek debilere ulaşamamış dahi olsa, kuyunun büyük oranda tıkanıdığı basınç seyrinden anlaşılmıştır.

### 3.4.7. GZ-62 Petrol Üretim Kuyusu Pilot Saha Çalışması

GZ-16 no'lu kuyudan GZ-62 no'lu kuyunun lokasyonuna tüm ekipmanların nakliyatı yapılmıştır. Arızalı olan pompa tamir edilmek üzere Batman atölyeye gönderilmiştir. Nakliyat esnasında tank mikserlerinin kontrol panosunun zarar gördüğü tespit edilmiş ve panonun tamiri için kaynak atölyesinden destek alınmıştır. GZ-16'da hazırlanan 5. tankta kalan monomer karışımı tankere alınarak, GZ-62'de kurulan tanklara transfer edilmiştir. BR sahasından gelen 2 adet pistonlu pompa lokasyona kurulmuş, jeneratör, aydınlatma, baraka güç bağlantıları yapılmıştır.

Yoğun yağmur yağışı altında kuyubaşı ve tank bağlantıları yapıldıktan sonra gelen pompalar test edilmiştir. Pompalardan birinin muhtemelen yağmur kaynaklı ıslanmadan dolayı motorunun çalışmadığı tespit edilmiştir. Diğer pompaya bağlantılar aktarılarak 30 bbl su enjeksiyonu yapılarak kuyuda operasyona başlanmıştır. Operasyona dair tüm faaliyetler kayıt altına alınmıştır (Şekil 3.40).



Şekil 3. 40. GZ-62 kuyusuna yapılan jel operasyonuna dair görüntüler

Tanklar aşağıdaki programa göre hazırlanmıştır:

Tank-1 – 157 bbl - KPS – R/I 1/6 (110 torba AAm, 37.0 lt CrAc, 3650 gr KPS, 740 gr  $K_3Fe(CN)_6$ )

Tank-2 – 107 bbl - KPS – R/I 1/6 (76 torba AAm, 25.5 lt CrAc, 2519 gr KPS, 512 gr  $K_3Fe(CN)_6$ )

Tank-1'den 60 bbl vakum akışta basıldıktan sonra pompanın çalışmadığı tespit edilmiştir. Kuyu kendi akışında (dakikada 0.06 varil) su ile temizlemeye alınmıştır. Tamir olan pompanın sahaya nakliyatı istenmiştir. Daha sonra diğer arızalı pompa tamir edilerek enjeksiyona devam edilmiştir. Tank 1 basıldıktan sonra 50 bbl su basılarak kuyu dinlenmeye alınmıştır.

Atölyeden bakımı yapılarak gelen pompa lokasyona indirilmiş ve arızalı olan pompanın yerine yerleştirilmiştir. VFD ve hat bağlantıları yapılan pompa akışa alındığında pompanın ana şaseden kaçırdığı görülmüştür. Pompa ekibi çağırılarak tamirat yapıldıktan sonra Tank-2 basılabilmıştır. 2. Tankın enjeksiyonunun sonunda 40 bar basınç okumalarına ulaşılmıştır. Kapanışta 50 bbl su basılarak kuyudaki operasyon sonlandırılmıştır.

Yaşanan pompa arızaları nedeniyle basılabilecek miktarda zorunlu dinlenmeden kaynaklı olarak tam istenilen miktarlara çıkılamamış olsa dahi, kuyunun belli oranda tıkanıdığı kuyubaşı basınçlarından anlaşılmıştır.

#### **3.4.8. BR-223 Petrol Üretim Kuyusu Pilot Saha Çalışması**

Garzan-98 no'lu kuyudan B.Raman-223 no'lu kuyuya nakliyat yapılmıştır. Araları yaklaşık 50 km olan sahalar arası gerçekleştirilen nakliyat gece yarısına kadar devam etmiştir. Kuyubaşına tatlı su hattı çekilmiş ve bağlantısı yapılmıştır. GZ sahasından yüksek kapasiteli VFD'nin nakli sağlanmıştır. Pompa arızasında ikinci pompaya geçebilmek için iki pompa da hazır hale getirilmiştir. Kimyasalların sahaya nakli tamamlanmıştır. Tanklar yeterli miktarda su ile doldurulduktan sonra aşağıdaki şekilde hazırlanmıştır:

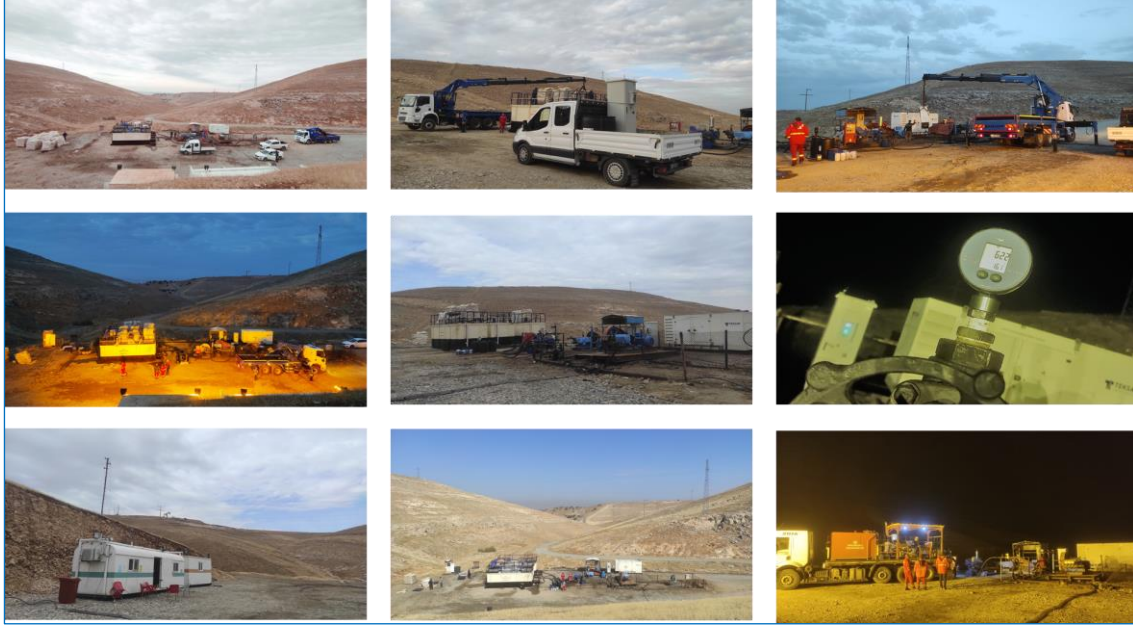
Tank-1 – 166 bbl - KPS – R/I 1/6 (117 torba AAm, 39,4 lt CrAc, 3885 gr KPS, 789 gr  $K_3Fe(CN)_6$ )

Tank-2 – 153 bbl - KPS – R/I 1/7 (109 torba AAm, 36.5 lt CrAc, 3602 gr KPS, 627 gr  $K_3Fe(CN)_6$ )

Tank-3 – 150 bbl - KPS – R/I 1/8 (106 torba AAm, 35.8 lt CrAc, 3531 gr KPS, 538 gr  $K_3Fe(CN)_6$ )

Tank-4 – 165 bbl - NaPS – R/I 1/8 (117 torba AAm, 39.4 lt CrAc, 3421 gr NaPS, 592 gr  $K_3Fe(CN)_6$ )

Kuyubaşı bağlantıları yapıldıktan sonra, 30 bbl su enjeksiyonu ile operasyona başlanılmıştır. BR-223 kuyusunda yürütülen tüm çalışmalar görsel olarak da kayıt altına alınmıştır (Şekil 3.41).



**Şekil 3. 41.** BR-223 kuyusuna yapılan jel operasyonuna dair görüntüler

İlk 4 tankın enjeksiyonu tamamlanmasına rağmen vakum gidiş gözlemlendiğinden 35 bbl su enjeksiyonu sonrası kuyu jelleşme için dinlenmeye alınmıştır.

Takip eden gün kuyuya 35 bbl su basılarak enjektivite test edilmiş ve vakum gidiş gözlenmiştir. Daha sonra aşağıdaki programa göre hazırlanan Tank-5'in enjeksiyonuna başlanılmıştır.

Tank-5 – 165 bbl - NaPS – R/I 1/9 (117 torba AAm, 39.4 lt CrAc, 3421 gr NaPS, 526 gr  $K_3Fe(CN)_6$ )

Tank-5'in enjeksiyonunun sonlarında vakumdan çıkıldığı görülmüş ve 6. Tankın enjeksiyonuna geçilmiştir.

Tank-6 – 166 bbl - NaPS – R/I 1/12 (118 torba AAm, 39.6 lt CrAc, 3441 gr NaPS, 476 gr  $K_3Fe(CN)_6$ )

Tank-6'nın enjeksiyonu tamamlandığında kuyubaşı basıncının 740 psi'ye ulaştığı tespit edilmiştir. Daha sonra unit devreye alınarak 40 bbl su 1000 psi basıncı görerek basılarak kuyudaki operasyon tamamlanmıştır.

### **3.4.9. BR-19 CO<sub>2</sub> Enjeksiyon Kuyusu Pilot Saha Çalışması**

BR-223 no'lu kuyudan BR-19 no'lu kuyuya nakliyat tamamlanmış ve ambardan 20 palet AAm kuyubaşına naklettirilmiştir. Kuyubaşında enerji hattı olmaması nedeniyle jeneratör devreye alınmıştır. Jeneratör çıkış gücü araya trafo konularak 500 watt'a çekilmiştir. Tankların dolumu taşıma tankerleri ile yapılmıştır. Tankların üzerindeki petrol katmanı vakum truck ile temizlenmiştir. Jeneratörün yakıt ikmali yapılmıştır.

Kuyu başı bağlantıları tamamlandıktan sonra kuyuyu susturmak için unit ile 43 bbl su basılmıştır. Kuyuda sürdürülen tüm faaliyetler görsel olarak da kayıt altına alınmıştır (Şekil 3.42).

Daha sonra tanklar aşağıdaki şekilde hazırlanarak enjeksiyona geçilmiştir:

Tank-1 – 153 bbl - NaPS – R/I 1/6 (117 torba AAm, 39.4 lt CrAc, 3885 gr NaPS, 789 gr  $K_3Fe(CN)_6$ )

Tank-2 – 165 bbl - NaPS – R/I 1/7 (117 torba AAm, 39.4 lt CrAc, 3421 gr NaPS, 676 gr  $K_3Fe(CN)_6$ )

Tank-3 – 165 bbl - NaPS – R/I 1/8 (117 torba AAm, 39.4 lt CrAc, 3421 gr NaPS, 592 gr  $K_3Fe(CN)_6$ )

Tank-4 – 168 bbl - NaPS – R/I 1/8 (119 torba AAm, 40.1 lt CrAc, 3483 gr NaPS, 602 gr  $K_3Fe(CN)_6$ )

Tank-5 – 159 bbl - APS – R/I 1/9 (112 torba AAm, 37.9 lt CrAc, 3160 gr APS, 507 gr  $K_3Fe(CN)_6$ )



**Şekil 3. 42.** BR-19 kuyusuna yapılan jel operasyonuna dair görüntüler

Kuyuda vakum gidiş devam ettiği için basılan karışımın jelleşmesine müsaade etmek amacıyla, 35 bbl su enjeksiyonu sonrası dinlenmeye geçilmiştir.

Takip eden gün, kuyubaşında basınç görülmemesi ya da başka ifadeyle bekleme süresinde kuyuya gaz girişi olmaması, önceki gün basılan jelin geri gaz akışına müsaade etmeyerek kuyunun canlanmasını önlediği şeklinde yorumlanmıştır. Kuyuda gerekli tank hazırlıkları tamamlanarak 35 bbl su enjeksiyonu yapıldıktan sonra aşağıdaki program uygulanmıştır:

Tank-6 – 153 bbl - APS – R/I 1/10 (108 torba AAm, 36.5 lt CrAc, 3041 gr APS, 439 gr  $K_3Fe(CN)_6$ )

Tank-7 – 153 bbl - APS – R/I 1/11 (118 torba AAm, 39.6 lt CrAc, 3299 gr APS, 433 gr  $K_3Fe(CN)_6$ )

Tank-8 – 160 bbl - APS – R/I 1/12 (113 torba AAm, 38.2 lt CrAc, 3180 gr APS, 382 gr  $K_3Fe(CN)_6$ )

Kuyudaki enjeksiyonun vakumda devam etmesi üzerine 35 bbl su basılarak kuyu tekrar dinlenmeye alınmıştır.

Operasyonun 3. gününde, beklenir şekilde yine kuyubaşında basınç gözlenmemiştir. 35 bbl su enjeksiyonu sonrası aşağıdaki programa göre hazırlanan Tank-9 ile tekrar enjeksiyona geçilmiştir.

Tank-9 – 165 bbl - APS – R/I 1/12 (117 torba AAm, 39.4 lt CrAc, 3279 gr APS, 394 gr  $K_3Fe(CN)_6$ )

Kuyudaki kuvvetli vakum çekiş sonrası geciktiricisiz monomer jel karışımı enjeksiyonuna geçilmesi kararlaştırılmıştır.

Tank-10 – 165 bbl - APS – R/I - (117 torba AAm, 39.4 lt CrAc, 3279 gr APS, 0 gr  $K_3Fe(CN)_6$ )

Tank-11 – 145 bbl - APS – R/I - (103 torba AAm, 34.6 lt CrAc, 2882 gr APS, 0 gr  $K_3Fe(CN)_6$ )

Kuyunun vakum çekişinde 2 psi kadar düşüş başlamış olmasına rağmen, kimyasal malzeme limitinden dolayı kuyudaki operasyon 35 bbl su enjeksiyonu sonunda tamamlanmıştır.

### 3.5.6. BR-349 Petrol Üretim Kuyusu Pilot Saha Çalışması

Planlanan pilot saha çalışmasının son kuyusu olan ve sahanın en geçirimsiz kısmında yer alan BR-349 kuyusunda, kuyubaşı bağlantıları ve tanklar hazırlandıktan sonra 30 bbl su ile enjeksiyona geçilmiştir. Operasyona dair tüm faaliyetler diğer kuyularda olduğu gibi görsel olarak da kayda alınmıştır (Şekil 3.43).



Şekil 3. 43. BR-349 kuyusuna yapılan jel operasyonuna dair görüntüler

Su enjeksiyonu esnasında kuyubaşında kaçaklar tespit edilmiş ve müdahale edilerek sızdırmazlık sağlanmıştır. Daha sonra aşağıdaki tank programı uygulanmıştır:

Tank-1 – 165 bbl - NaPS – R/I 1/10 (117 torba AAm, 39,4 lt CrAc, 3421 gr NaPS, 473 gr  $K_3Fe(CN)_6$ )

Tank-2 – 160 bbl - NaPS – R/I 1/10 (113 torba AAm, 38.2 lt CrAc, 3317 gr NaPS, 382 gr  $K_3Fe(CN)_6$ )

2. tankın enjeksiyonunun hemen başında basınç alındığı görülmüş ve enjeksiyon boyunca basınç ortalama 3 psi/bbl olarak artmıştır. 2. Tankın enjeksiyonu sonunda kuyubaşında 540 psi basınca ulaşılmıştır. Daha sonra 35 bbl su enjeksiyonu yapılarak operasyon tamamlanmıştır.

2 farklı saha ve 3 ayrı karakteristikteki 6 aday kuyuda yapılan pilot saha çalışması, tüm aksiliklere rağmen oldukça başarılı bir şekilde sürdürülmüş ve hiç bir iş kazası yaşanmadan tamamlanmıştır.

Bundan sonraki süreçte, kuyuların devreye alınması ve günlük üretim verilerinin takibinin yapılması gerçekleştirilmiştir.

## 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

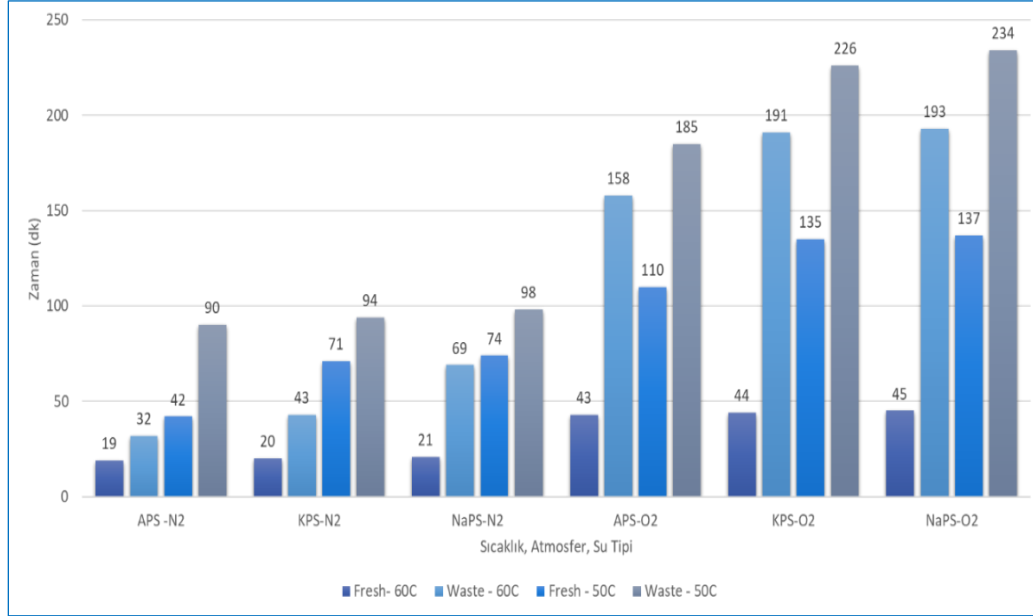
### 4.1. Statik Koşullarda PAM Sentezi

Statik koşullarda yürütülen PAM sentezi çalışmalarının amacı, karar verilen sentez mekanizmasının planlanan pilot çalışma kapsamında karşılaşılması muhtemel tüm koşullarda gerçekleştirilebilirliğini kanıtlamanın yanı sıra farklı koşulların polimerizasyon zamanı ve oluşan polimerin özellikleri üzerindeki etkisinin de kabaca belirlenmesidir. Bu kapsamda yapılan tüm deneyler, oluşturulan monomer+başlatıcı karışımının akışa veya herhangi bir strese tabi bırakılmadan, ortamdaki belli parametrelerin değiştirildiği haliyle su banyosu ya da fırında polimerizasyon sürecine tabii tutulmasını içerdiğinden dolayı, bu deneyler statik koşullardaki deneyler olarak adlandırılmıştır. Ölçümlenen en belirgin kriter, karışımın viskozitesindeki artışın gözle tespiti olduğundan dolayı, üretilen veriler fikir verebilecek boyutta oluşturulmuş kaba verilerdir.

#### 4.1.1. Statik Koşullarda Su Tipi, Başlatıcı, Atmosfer ve Sıcaklık Etkisi

Bir çok koşulda, PAM polimerizasyonunun gerçekleştirilebilirliğini tespit amacıyla yapılan deneylerde, kontrollü deney mantığıyla bir değişken değiştirilerek birçok deney seti oluşturulmaktadır.

Atık su – tatlı su, başlatıcılar, atmosfer ( $O_2$ 'li –  $O_2$ 'siz) ve sıcaklığın etkisinin araştırıldığı statik deney çalışmalarının sonuçları Şekil 4.1'de verilmiştir.



**Şekil 4. 1.** Statik koşullarda, Su Tipi, Başlatıcı, Atmosfer ve Sıcaklık Etkisi

Çıkan sonuçlar değerlendirildiğinde, öncelikle tatlı su ortamında polimerizasyonun daha erken gerçekleştiği görülmektedir. Bunun nedeni atık su ortamında oldukça yüklü miktarda yer alan serbest iyonların, polimerizasyon için gereken başlatıcı - monomer ve monomer - monomer temas koşullarını baskılaması olarak açıklanabilir.

Ayrıca başlatıcı etkinliğini düşürecek olan  $O_2$ 'nin, reaksiyon ortamından  $N_2$  geçirilerek uzaklaştırılması, polimerizasyon başlama zamanının beklenir şekilde öne çekilmesine yol açmaktadır.

Termal başlatıcılar üzerinden yürütülen polimerizasyon, doğası gereği sıcaklığa karşı duyarlı olduğundan, polimerizasyonun başlama zamanı  $50^{\circ}C$ 'de,  $60^{\circ}C$ 'ye göre oldukça gecikmektedir.

Amonyum, potasyum ve sodyum persülfat başlatıcıların kıyaslandığı deneylerde, atom ve molekül yarıçapının kimyasal bağ üzerindeki etkisi ön plana çıkmaktadır. Persülfat ile bağ yapan amonyum, potasyum ve sodyum çap bakımından kıyaslandığında, bağ enerjisinin çapla ters orantılı olarak kurulduğu net şekilde görülmektedir. Başlatıcılar içerisinde ilk aktifleşen APS olurken, çapı en küçük dolayısıyla persülfat bağı en güçlü olan sodyum en geç ayrışmakta ve NaPS başlatıcısı da bu nedenle en geç aktifleşmektedir. Başlatıcıların aktifleşme sıraları arasında APS – KPS – NaPS şeklinde bir sıralama

görülyor olsa da, polimerizasyon gerçekleşme süreleri bakımından kayda değeri aşırı büyük bir zaman farkı görülmemektedir.

Grafik dikkatli şekilde incelendiğinde en hızlı reaksiyon koşulunun 19 dakika ile, 60°C'deki O<sub>2</sub>'siz tatlı su ortamında APS başlatıcısının kullanıldığı sentez reçetesi olduğu görülmektedir. En yavaş reaksiyon ortamı olarak ise 234 dakika ile, 50°C'deki O<sub>2</sub>'li atık su ortamında NaPS başlatıcısının kullanıldığı kombinasyon çıkmaktadır.

Çalışmanın bu kısmı ile PAM sentezinin, O<sub>2</sub>'li ya da O<sub>2</sub>'siz, hem tatlı hem de atık su koşullarında, 50°C ve üzeri sıcaklıklarda seçilen tüm persülfat bazlı başlatıcılar ile gerçekleşebildiğini göstermektedir. Ayrıca, ortamdaki O<sub>2</sub>'nin, suya eklenen iyonların ve sıcaklığın düşük seviyelerde seyretmesinin, reaksiyon başlama zamanı üzerinde yavaşlatıcı etkisi olduğu da net bir şekilde görülmektedir.

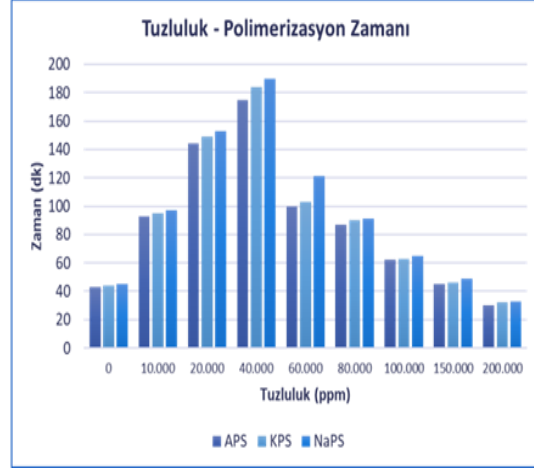
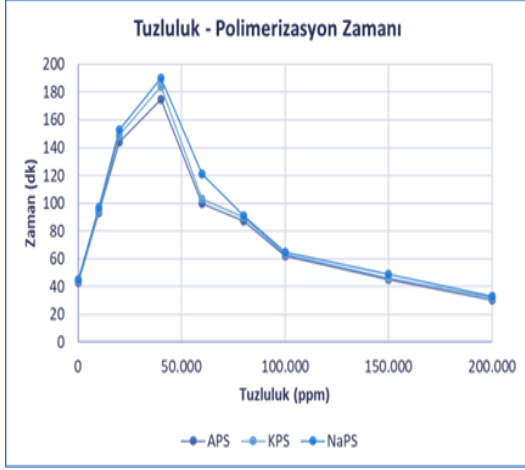
#### **4.1.2. Statik Koşullarda Tuzluluk Etkisi**

Tezin amacı olan, atık su gelişini önleme hedefli olarak düşük geçirgenlikli rezervuarlara nihai form jel yapı olacak şekilde su formunda monomer+başlatıcı+capraz bağlayıcı karışımının basılması faaliyet olarak planlanırken, polimerizasyon üzerinde etkisi göz önünde bulundurulması gereken önemli bir değişken de, akış esnasında karşılaşılabilecek olan formasyon suyunun tuzluluğudur. Petrol sahalarında oldukça geniş aralıklarda tuzluluklarla karşılaşılabildiğinden, olası tüm bu aralığı tarayacak şekilde, tatlı suya ilave olarak 200.000 ppm'e kadar 8 farklı tuzluluk değeri deney ortamı olarak değerlendirmeye alınmıştır. Statik koşullarda tüm başlatıcıların dahil edildiği 9 farklı tuzluluk noktasında yapılan polimerizasyon deneylerine dair sonuçlar Şekil 4.2'de verilmiştir. Tuzluluk değerleri sodyum klorür (NaCl) kullanılarak hazırlanmıştır.

Deney sonuçları incelendiğinde, başlatıcılardaki aktifleşme süresinin tüm tuzluluk koşullarında APS – KPS – NaPS şeklinde yine aynı kaldığı görülmektedir.

Ayrıca tüm tuzluluk koşullarında polimerizasyonun gerçekleştiği net olarak belirlenirken, polimerizasyon başlama zamanlarının tuzluluğa bağlı doğrusal bir ilişkisi olmadığı görülmektedir. Reaksiyonun en hızlı gerçekleştiği tatlı su ortamına tuz eklendikçe reaksiyonun belli bir tuzluluk değerine kadar tuzlulukla orantılı olarak yavaşladığı görülsede, 40.000 ppm tuzluluk değerlerini geçtikten sonra, ortamdaki her ilave tuzluluk değerinin reaksiyonu hızlandıracak şekilde katkı sağladığı rahatlıkla tespit edilebilmektedir.





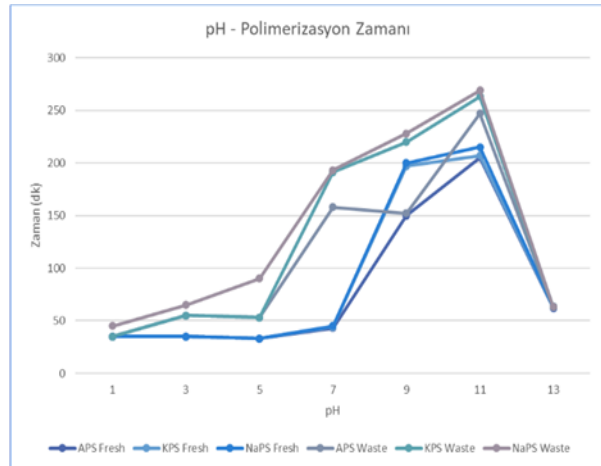
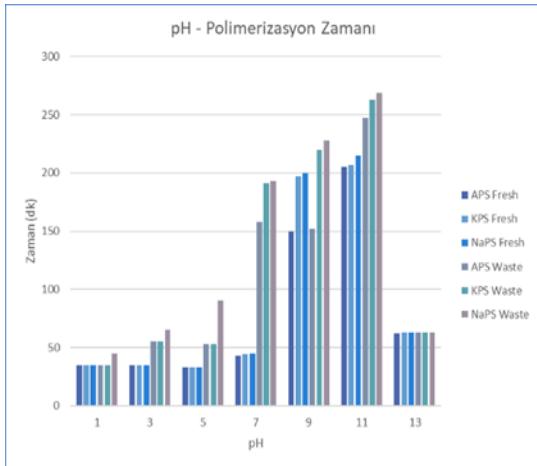
Şekil 4. 2. Statik koşullarda, Tuzluluk Etkisi

Deney setinde kurgulanan tuzluluğun en yüksek noktası olan 200.000 ppm tuzluluk ortamında, polimerizasyonun, tatlı su ortamından dahi hızlı gerçekleştiği tespit edilmiştir.

Tüm bunların neticesinde, rezervuarda karşılaşılabilecek atık suyun içerdiği tuzluluk nedeniyle, rezervuar koşullarında gerçekleşecek polimerizasyonu engelleyemeyeceği sonucuna varılmıştır.

#### 4.1.3. Statik Koşullarda pH Etkisi

Petrol rezervuarları normal koşullarda nötr seviyelerde bir pH'a sahip olsa da, asit operasyonu, bakteri nüfuzu, katkı kimyasalları, asidik gaz enjeksiyonu gibi rezervuara yapılan müdahaleler pH aralığını aşağı ya da yukarı yönde değiştirebilir. Bu nedenle de, tasarlanan PAM sentezinin tüm pH aralığında gerçekleşebildiğinin kontrolü için, NaOH ve HCl kullanılarak, nötr alan dışında 6 farklı pH ortamı oluşturulmuştur. Toplamda 7 farklı pH ortamında yapılan polimerizasyon deneylerinin sonuçları Şekil 4.3'te verilmiştir.



Şekil 4. 3. Statik koşullarda, pH Etkisi

Deneyler sonunda oluşan grafik incelendiğinde, polimerizasyonun asidik bölgeye geçildiğinde, nötr ortama göre çok daha hızlı gerçekleştiği görülmektedir. Ayrıca asidik bölgede atık su karakteristiğinin geciktiriciliği de baskılanmakta ve tatlı su – atık su ayrımı neredeyse ortadan kalkmaktadır.

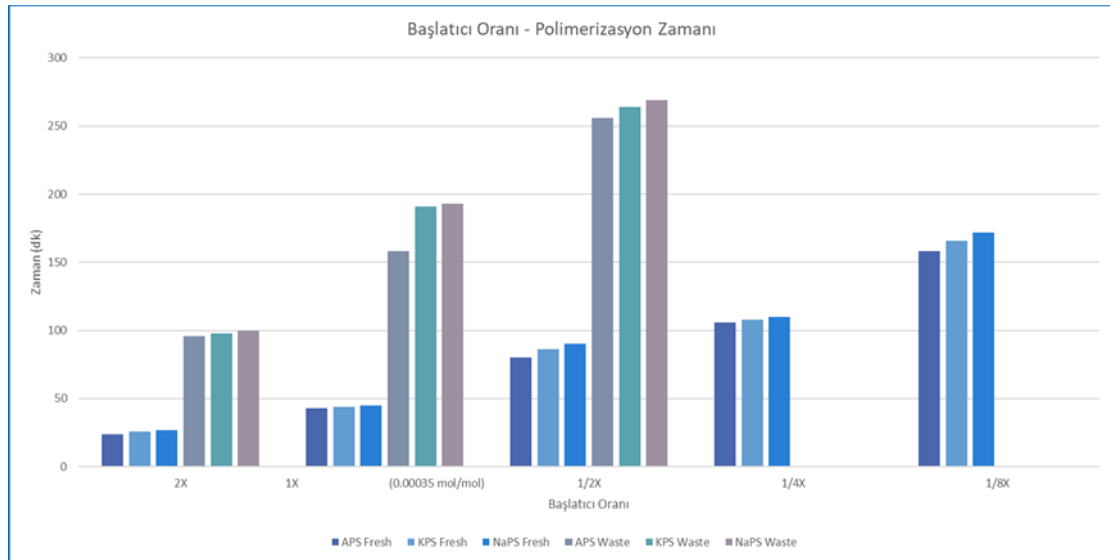
Bazik bölgede ise durum daha karışık bir hal almaktadır. pH nötr bölgeden 9 ve 11'e doğru ilerledikçe reaksiyon belirgin şekilde yavaşlamaktadır. Hatta bu bölgede tatlı su neredeyse atık su ile benzer davranış sergilemektedir. Fakat pH değeri 13'te ise reaksiyon keskin şekilde hızlanmakta ve neredeyse tüm deney setleri aynı sürede kıvam almaktadır. Bunda ortama katılan NaOH'ın, ortamdaki tüm klor iyonları ile birleşerek tortu şeklinde dibe çökmesi etkili olmaktadır.

Başlatıcıların aktivasyonları farklı pH aralıklarında da değişiklik göstermemiş, sıralama aynı şekilde korunmuştur.

Statik koşullarda gerçekleştirilen pH tarama deneyleri, tasarlanan polimerizasyonun tüm pH aralıklarında gerçekleşebildiğini göstermiştir.

#### 4.1.4. Statik Koşullarda Derişim Etkisi

Deney tasarımında 0.00035 mol/mol olarak kararlaştırılan başlatıcı/monomer oranının, baskılayıcı yüksek iyon derişimlerinin olduğu mikro gözenekli yapılar içerisindeki akış koşullarında sabit kalamayacağı bilindiğinden, bu derişim oranının üstünde ve altında, polimerizasyonun nasıl etkilendiğini görmek için farklı derişimlerde deney düzenekleri oluşturulmuştur.



Şekil 4. 4. Statik koşullarda, Derişim Etkisi

Başlatıcı/monomer derişiminin referans değere göre, 2X, 1/2X, 1/4X ve 1/8X oranında ayarlandığı 4 ilave derişim, yine tüm başlatıcı alternatifleri için hem tatlı su hem de atık su ortamında düzenlenmiştir. Toplamda 5 farklı derişimin 6 iç değişkeni içerir şekilde polimerizasyona taşındığı çalışmanın sonuçları Şekil 4.4'te verilmiştir.

Oluşan grafik incelendiğinde, başlatıcı derişimini arttırmanın, başlatıcının monomer ile temas etme ihtimalini arttırması nedeniyle, reaksiyonun başlama zamanını hem tatlı su hem atık su ortamı için, referans derişime kıyasla, beklenir şekilde daha öne çektiği görülmektedir.

Aynı şekilde başlatıcı oranının referansa göre yarıya düşürüldüğü durumda ise neredeyse 2 kat bir gecikme yaşanmaktadır. Başlatıcı oranı yarıya da indirilse reaksiyon hem tatlı su hem de atık su ortamında gerçekleşebilmektedir. Oysa başlatıcı oranının düşürülmeye devam edilmesi tatlı su ortamı için, reaksiyon süresinde ilave gecikme olarak yansısa da, atık su ortamında 1/4X ve altı seyrelmelerde iyon baskılamasının da etkisiyle polimerizasyon gerçekleşmemektedir.

Tüm bu yapılan kontrollü deneyler neticesinde, rezervuarda karşılaşılması muhtemel tüm koşullarda tasarlanan PAM sentezinin mümkün olduğu, statik ortamda ispatlanmıştır.

#### 4.1.5. Statik Koşullarda Çapraz Bağlayıcı (Cross Linker) Etkisi

Statik koşullarda başlatıcı + monomer karışımı üzerinden yürütülen gerçekleştirilme ve kıyaslama deneyleri başarılı sonuçlar verdikten sonra, karışımın geri dönüştürülemez şekilde jel yapıya dönüşmesini sağlayacak çapraz bağlayıcının da tüm bu koşullarda aktif kaldığının test edilmesi ve reaksiyon başlama zamanı üzerindeki etkisinin belirlenmesi gerekmektedir. Bu kapsamda bir çok deney seti 3'lü karışım şeklinde tekrar düzenlenmiştir (Şekil 4.5).

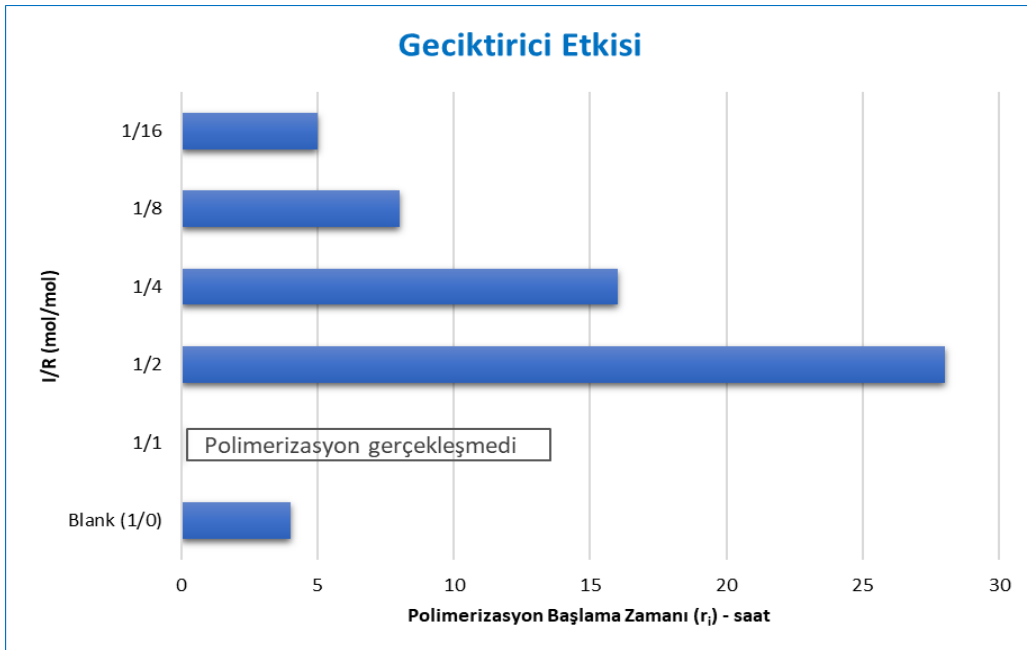


Şekil 4. 5. Statik koşullarda, Monomer + Başlatıcı + Çapraz Bağlayıcı Deneyleri

Çapraz bağlayıcının da dahil edildiği deneyler neticesinde, çapraz bağlayıcının eklenmesinin, polimerizasyonun tüm koşullarda gerçekleşmesi üzerinde hiçbir engelleyici etkisi olmadığı tespit edilmiştir. Ayrıca ortamda çapraz bağlayıcının bulunması, polimerizasyon başlama zamanını değiştirmemiştir. Bu sebeple, yapılacak kontrollü deneylerde çapraz bağlayıcı eklemeye artık ihtiyaç duyulmamıştır.

#### 4.1.6. Statik Koşullarda Geciktirici (Retarder) Etkisi

Rezervuara konumlanacak olan jel yapının penetrasyon derinliğinin arttırılması amacıyla ihtiyaç halinde başlatıcının geçici bir süreliğine deaktitve edilmesini sağlamak üzere potasyum ferrisiyanürün geciktirici olarak karışıma eklenmesi kararlaştırılmış ve geciktirici performansı derişim üzerinden kurgulanan deneylerle kontrol edilmiştir. Geciktirici katılmayan şahit (blank) örneğe karşı, başlatıcı/geciktirici (I/R) oranının mol/mol bazında 1/1, 1/2, 1/4, 1/8 ve 1/16 olarak ayarlandığı karışımlar, 60°C’de statik koşullarda polimerizasyona bırakılmış ve polimerizasyon başlama zamanları takibe alınmıştır. Hazırlanan 6 oranın 5’inde polimerizasyon gerçekleşirken, karışıma eklenen başlatıcı ve geciktirici mol miktarlarının eşit tutulduğu örnekte, günler sonra dahi polimer oluşmadığı görülmüştür. Eklenen geciktirici miktarına bağlı olarak polimerizasyon zamanında yaşanan değişimi gösteren grafik (Şekil 4.6) incelendiğinde, geciktirici oranının yarıya çekildiği durumda yaklaşık bir günlük bir gecikme sağlandığı, bu oran azaldıkça gecikme süresinin de kısaldığı görülmüştür. Oranın 1/16 seviyesine indiği noktada, geciktiri etkisinin neredeyse kalmadığı tespit edilmiştir.



Şekil 4. 6. Statik koşullarda, Geciktirici Etkisi Deneyleri

Gecikme zamanları ile birlikte, oluşan yapıların sertlik durumları da kontrol edildiğinde, ideal jel yapıların, geciktirici oranının 1/4 ve daha düşük olarak seyreltiği oranlarda oluştuğu görülmüştür. Bu durum, saha uygulamasında I/R oranının 1/4 ile 1/16 arasında ayarlanması gerektiği sonucunu oluşturmuştur.

#### **4.2. Dinamik Koşullarda PAM Sentezi ve Polimerizasyon Başlama Zamanı ( $\tau_i$ ) Belirleme Çalışmaları**

Statik koşullarda yürütülen deneyler ile persülfat içeren termal başlatıcılar üzerinden PAM sentezinin, karşılaştırılması muhtemel neredeyse tüm koşullarda gerçekleştiği belirlendikten sonra, akışı simule eden dinamik koşullarda viskozite değişiminin gerçek zamanlı takibi üzerinden tüm değişkenlerin detaylıca analiz edilmesi gerekmiştir. Bu amaçla, sıcaklık ve torkun hassas olarak hazırlanan sıvıya uygulanabileceği ve sıvıdaki anlık viskozite değişiminin kayıt altına alınabileceği reometre sistemi ile deneylerin yapılması kararlaştırılmıştır. Anton Paar MCR92 ile yürütülen tüm deney setleri 20 cc'lik ölçülerde hazırlanmıştır. Deneylerde sisteme girilen numune kodlaması şu şekilde yapılmıştır:

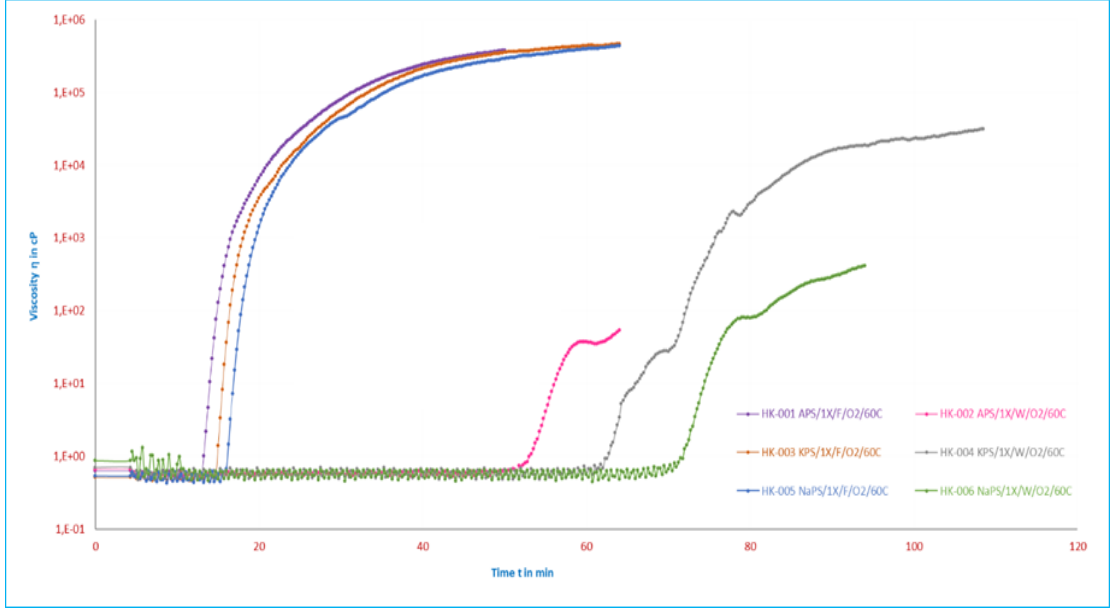
HK-XXX (Deney Numarası) Başlatıcı / başlatıcı-monomer oranı / su türü – F tatlı su, W atık su / Oksijenli ya da Azot ile süpürülmüş ortam (oksijensiz) / deney sıcaklığı

Reometrede örnekler milin  $2 \text{ s}^{-1}$  rps ile döndüğü koşullar altında tek tek çalışılmış, daha sonra istenilen deney sonuçları toplu olarak grafiğe taşınmıştır.

##### **4.2.1. Dinamik Koşullarda Oksijen Atmosferinde Başlatıcı Etkisi (Tatlı su – Atık su)**

Dinamik koşullarda yürütülen çalışma gruplarından ilki tüm başlatıcı gruplarının dahil edildiği ve tatlı su ile atık su ortamının kıyaslandığı deneyler olmuştur. Ortamdan oksijenin uzaklaştırılmadığı bu deney grubunda oluşturulan sonuçlar Şekil 4.7'de gösterilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, dinamik deney sonuçlarının statik deneylerde karşılaşılan genel eğilim ile paralel olduğu görülmüştür.

Öncelikle başlatıcıların aktivasyon sırası APS – KPS – NaPS olarak bu çalışmada da teyit edilmiştir. Tatlı su deneylerinde aralarınca sadece birkaç dakikalık farklar olsa da atık su ortamında başlatıcıların aktivasyon süreleri arasındaki farklar açılmaktadır. Polimerizasyonun geç başlaması istenilen durumlarda NaPS'nin başlatıcı olarak seçilmesi daha isabetli olacaktır.



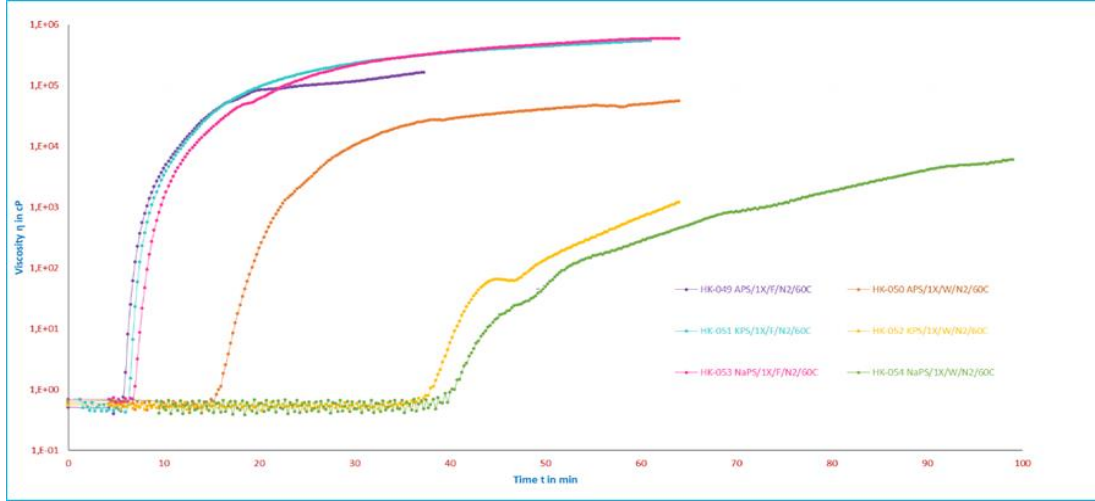
**Şekil 4. 7.** Dinamik Koşullarda Başlatıcı Etkisi @ O<sub>2</sub> Atmosfer (Tatlı su – Atık su)

Tatlı su ve atık su ortamının polimerizasyon üzerine etkisinin net şekilde görülebildiği grafik incelendiğinde, polimerizasyonun atık su ortamında tatlı su ortamına göre neredeyse 4 kat kadar geç sürede gerçekleştiği görülmektedir. Bir diğer farklılık ise, tatlı su ortamındaki viskozite artışı çok hızlı ve oldukça yüksek seviyelere ulaşırken, atık su ortamında viskozite artışları daha eğimli ve düşük seviyede kalmaktır. Bu durum, tatlı su ortamında oluşan polimer zincirlerinin daha homojen ve uzun zincirler şeklinde oluştuğu şeklinde yorumlanmıştır. Atık su içerisinde oluşan yapı tatlı su ortamına göre daha kısa zincirlerden oluşuyor gibi gözükse dahi, oluşan nihai formun oldukça sert bir dokuya sahip olduğu gözlemlenmiştir. Hali hazırda yüksek mol kütesinden dolayı jel formunda olan yapıya çapraz bağlayıcının da eklendiği deneylerde, atık su ortamında dahi Sydansik jel kodlamında J kodunun üzerinde bir jel yapıya ulaşılmıştır.

Bu grafik operasyonel anlamda yorumlandığında, monomer+başlatıcı+çapraz bağlayıcı karışımının tatlı su ortamında hazırlanması ve rezervuara basılması sürecinde, akış esnasında rezervuardaki atık su ile karşılaşacak olan karışım bünyesine bir miktar atık su olsa dahi, polimerizasyon ve çapraz bağlanma tatmin edici seviyede gerçekleşebilecek ve ideal jel formuna ulaşılacaktır kanısına varılmıştır. Ayrıca sürekli tatlı su ortamında hazırlanmış karışım ile beslenen yüzlerce varillik akışın yürütüleceği operasyonda, sadece rezervuara temas eden öncü kısımların atık su seyrelmesi yaşayacağı, atık su etkisinin oldukça minimum seviyede kalacağı da değerlendirilmiştir.

#### 4.2.2. Dinamik Koşullarda Azot Atmosferinde Başlatıcı Etkisi (Tatlı su – Atık su)

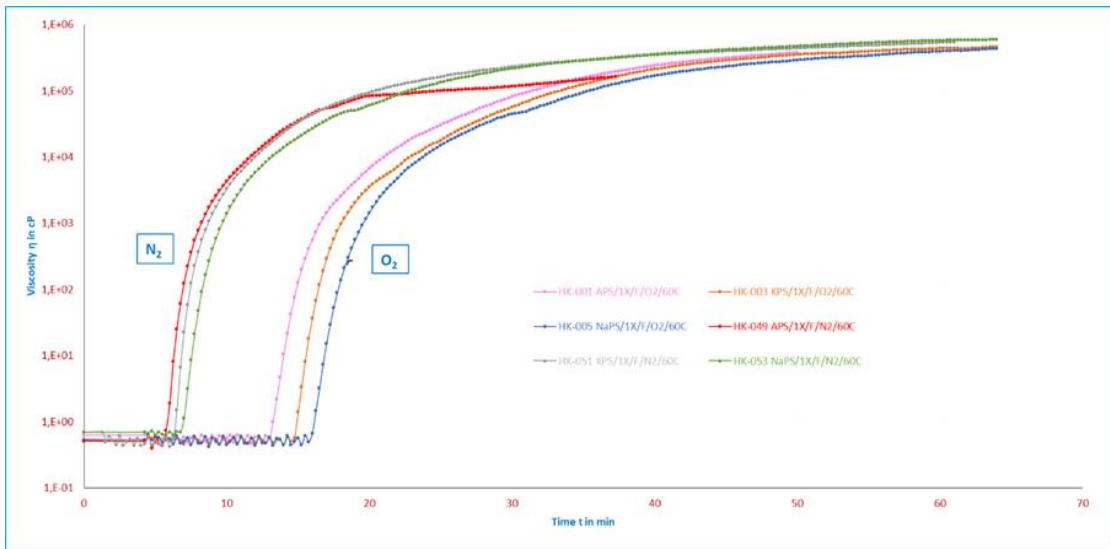
Aynı deney setinin ortamdaki oksijenin uzaklaştırıldığı haliyle yapıldığı durumda oluşan sonuçlar Şekil 4.8’de paylaşılmıştır.



Şekil 4. 8. Dinamik Koşullarda Başlatıcı Etkisi @ N<sub>2</sub> Atmosfer (Tatlı su – Atık su)

Ortamdan başlatıcı etkinliğini azaltan ve/veya baskılayan oksijenin uzaklaştırılması polimerizasyonun daha erken gerçekleşmesini sağlarken, başlatıcıların beklenen aktivasyon sıralamasında bir değişiklik karşılıklılaşmamıştır. Ortamdan oksijenin uzaklaştırılması, polimerizasyon başlangıç zamanına sadece atık su etkisinin belirlenmesi bakımından etkili olmuştur. O<sub>2</sub>'siz atık su ortamında APS'nin diğer başlatıcılara nazaran oldukça erken aktifleşirken, KPS ve NaPS'nin benzer davranış sergilediği görülmüştür.

Tatlı su ortamında O<sub>2</sub>'li ve O<sub>2</sub>'siz durumların kıyaslandığı sonuçlar Şekil 4.9'de derlenmiştir.

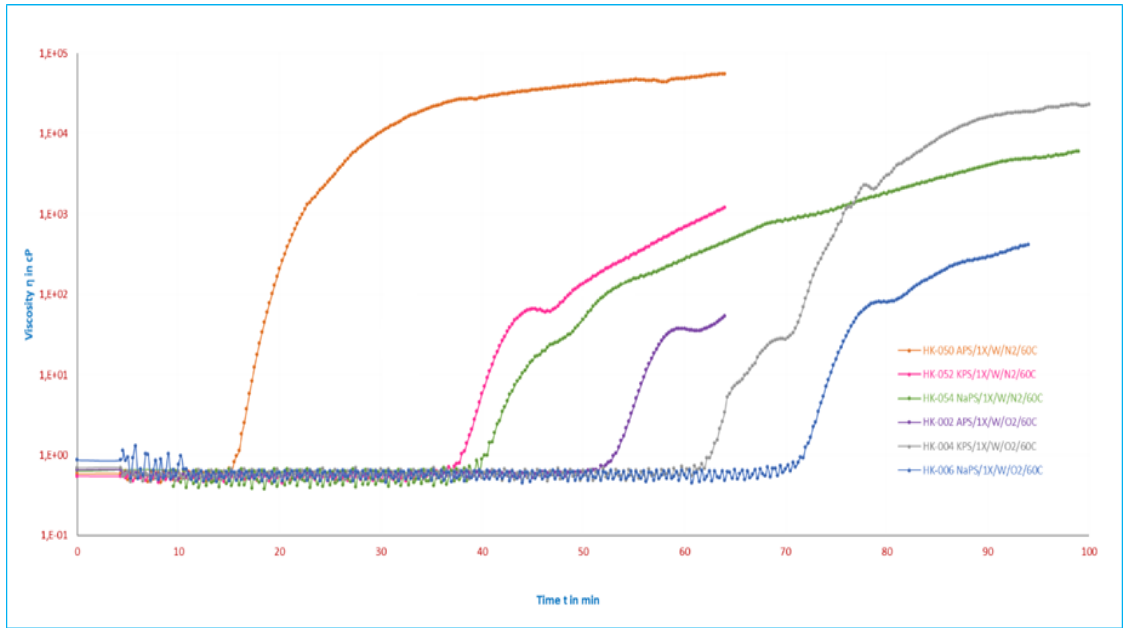


Şekil 4. 9. Dinamik Koşullarda Başlatıcı Etkisi @ N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> Atmosfer (Tatlı su)

Polimerizasyona oksijen varlığının etkisini gösteren ilgili grafik incelendiğinde, oksijen varlığının polimerizasyon başlama süresini neredeyse iki kat uzattığı görülmüştür. Fakat viskozite artış eğimi ve ulaştığı son noktalar değerlendirildiğinde ise, oluşan nihai polimer yapının benzer olduğu sonucuna varılmıştır.

Grafik operasyonel anlamda değerlendirildiğinde ise, tonlarca suyun kullanılacağı bir operasyonda ortamdaki oksijenin uzaklaştırılmasına gerek olmadığı, hatta oksijen varlığının, oluşan nihai jel yapının sağlamlığı noktasında olumsuz etkisi olmazken polimerizasyon süresini ileriye taşımalarının da ilave bir avantaj olduğu değerlendirilmiştir.

Aynı çalışmanın atık su için oluşturulan grafikleri Şekil 4.10'da verilmiştir. Atık su ortamında gerçekleşen polimerizasyonun hem O<sub>2</sub>'li hem de O<sub>2</sub>'siz koşullar için derlendiği grafikler incelendiğinde, öncelikle tüm durumlarda polimerizasyonun gerçekleştiği, bunun yanında ortamdaki oksijenin uzaklaştırılmasının özellikle APS'nin başlatıcı olarak kullanıldığı deneylerde belirgin olarak farklılık gösterdiği gözlemlenmiştir. APS'nin viskozite eğrisi tatlı su ortamındakine benzer bir eğilim göstermiş ve yüksek viskozite seviyelerine ulaşmıştır.



**Şekil 4.10.** Dinamik Koşullarda Başlatıcı Etkisi @ N<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> Atmosfer (Atık su)

Operasyonel olarak değerlendirildiğinde, tatlı su tedarikinde sıkıntı yaşanan durumlarda sahada hazırda bulunan atık suya oksijen tutucu kimyasal ekleyerek, APS'nin başlatıcı olarak kullanıldığı monomer+başlatıcı+çapraz bağlayıcı karışımı rezervuara basıldığında, tatlı su ile oluşturulan karışımlara benzer sonuçlar alınacağı düşünülmüştür.

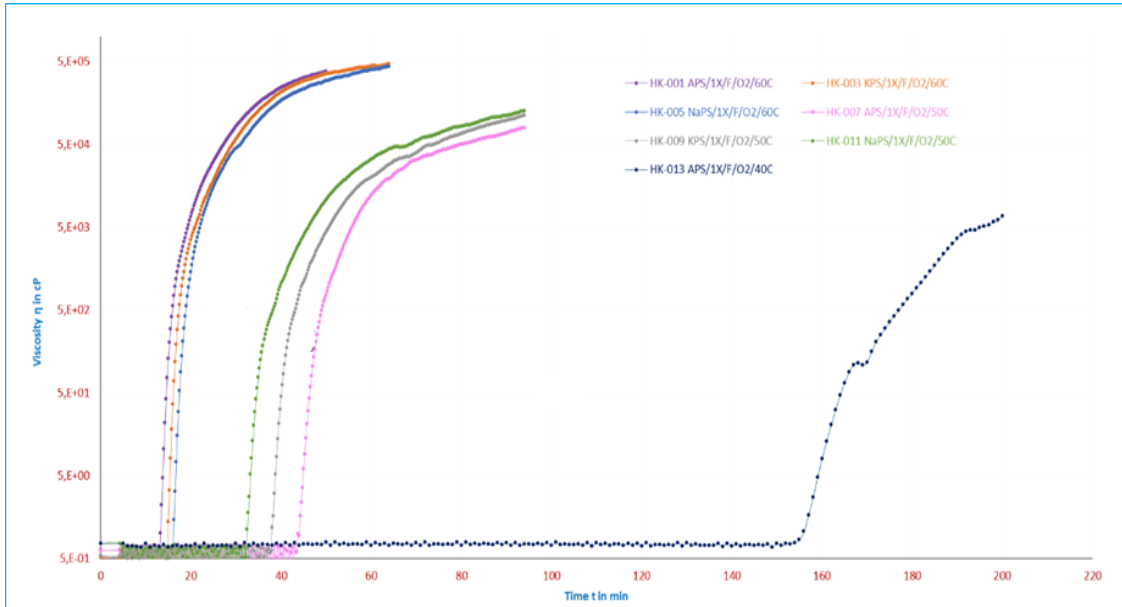


Ya da kuyu üretim ağının büyük bir çatlakla bağlantılı olduğu düşünülen durumlarda, ilk gönderilen partinin APS ile hazırlanmasının daha uygun olacağı değerlendirilmiştir.

#### 4.2.3. Dinamik Koşullarda Oksijen Atmosferinde Sıcaklık Etkisi (Tatlı su )

Ortamdan oksijenin uzaklaştırılmasının zorunlu olmadığı ve operasyon yapılması planlanan hedef sahalarda tatlı su tedarikinde neredeyse hiç sorun yaşanmadığı göz önünde bulundurularak, diğer parametrelerin etkilerinin tespiti için kurulan deney setleri, O<sub>2</sub>'li tatlı su ortamında tasarlanmıştır.

Polimerizasyon başlama süresine sıcaklığın etkisinin değerlendirildiği deney setlerinde üretilen veriler Şekil 4.11'da grafiğe taşınmıştır. Deney sıcaklıklarının 40, 50 ve 60°C olarak ayarlandığı durumların kıyaslandığı grafik incelendiğinde, termal başlatıcıların sıcaklık duyarlılığı net şekilde görülmektedir.

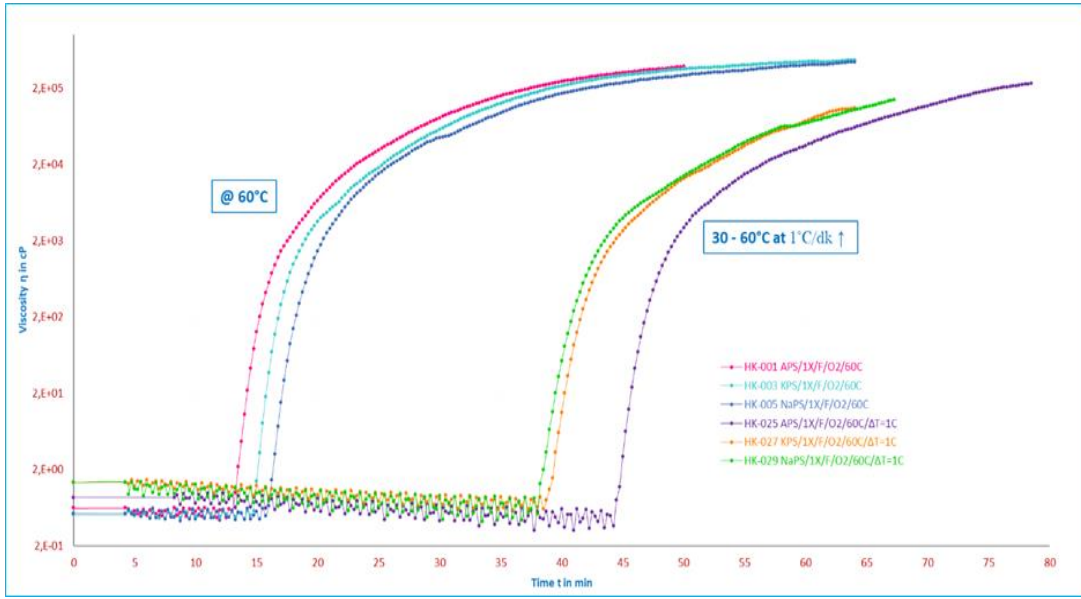


Şekil 4. 11. Dinamik Koşullarda Sıcaklık Etkisi @ O<sub>2</sub> Atmosfer (Tatlı su)

Sıcaklığın 40 dereceye ayarlandığı deney koşullarında polimerizasyonun neredeyse APS için bile 150 dakika sonra başlaması, statik deneylerde kontrolü yapılan diğer başlatıcıların 220 dakikadan daha geç sürede aktifleşmeleri göz önünde bulundurulduğunda, operasyonel anlamda yaz mevsiminde yapılacak uygulamalarda tanklarda hazırlanan karışımların en geç 3 saat sonra enjeksiyona taşınacak şekilde organize edilmesi değerlendirilmiştir. Bir diğer çözüm yolu olarak ise, enjeksiyona bir saat kalana kadar, hazırlanan monomer çözeltisine başlatıcının eklenmemesi risk taşımayan iyi uygulama örneği olarak belirlenmiştir.

#### 4.2.4. Dinamik Koşullarda Oksijen Ortamında 1°C/dk Artış ile Sıcaklık Etkisi (Tatlı su )

Rezervuara basılan karışım yüzey sıcaklığından rezervuar sıcaklığına doğru bir akış yaşarken bünyesine aldığı ısı zamanla artacağından, karışımın sıcaklığı zamanla yükselecektir. Bunu simüle etmek amacıyla sıcaklığın kademeli olarak arttırıldığı deney düzenekleri oluşturulmuştur. Çözelti sıcaklığının 30°C’den başlayarak dakikada 1°C arttarak hedef rezervuar sıcaklığı olan 60°C’ye ulaştığı durumu simule eden deneylerin sonuçlarını ve 60 °C’deki sonuçları birlikte gösteren grafikler Şekil 4.12’de derlenmiştir.

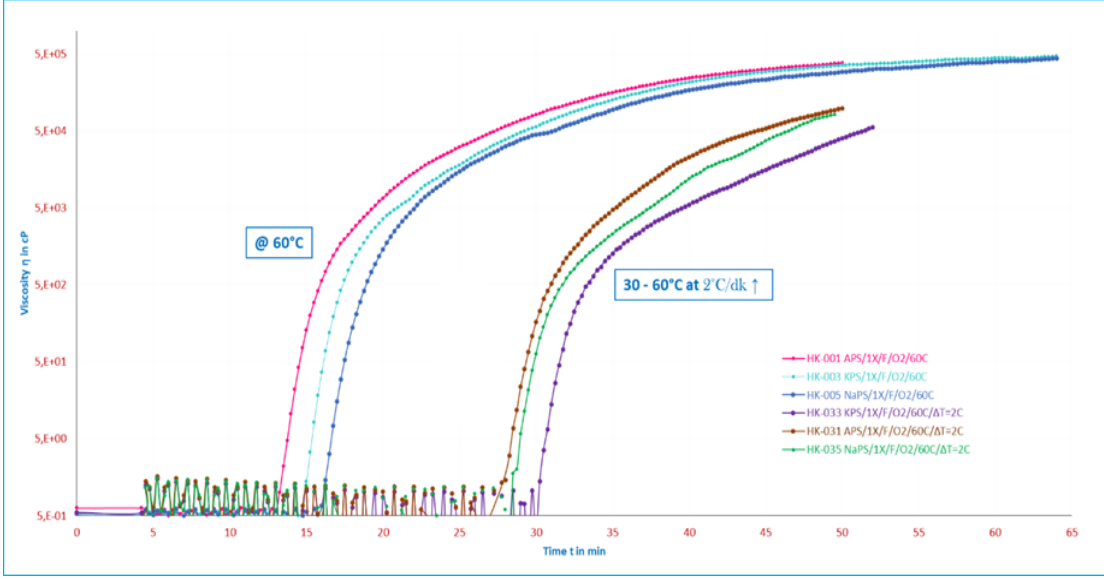


Şekil 4. 12. Dinamik Koşullarda Sıcaklık Etkisi @ 1°C/dk ↑ (O<sub>2</sub> Atmosfer – Tatlı su )

Sıcaklığın kademeli arttığı deneyler, karışım belli bir sıcaklığa gelene kadar başlatıcıların aktifleşmediğini göstermiştir. Kuyuya basılan karışımın akış hızı dolayısıyla debisi (bbl/dk) polimerizasyon zamanı üzerinde etkili olacaktır.

#### 4.2.5. Dinamik Koşullarda Oksijen Ortamında 2°C/dk Artış ile Sıcaklık Etkisi (Tatlı su )

Sıcaklığın daha hızlı yükseldiği durumları simule etmek için, 30°C’den başlayarak dakikada 2°C arttarak hedef rezervuar sıcaklığı olan 60°C’ye ulaşıldığı deneyler gerçekleştirilmiştir. Hızlı sıcaklık artışının polimerizasyon zamanı üzerine etkisini gösteren deney sonuçlarının grafikleri Şekil 4.13’de gösterilmiştir.



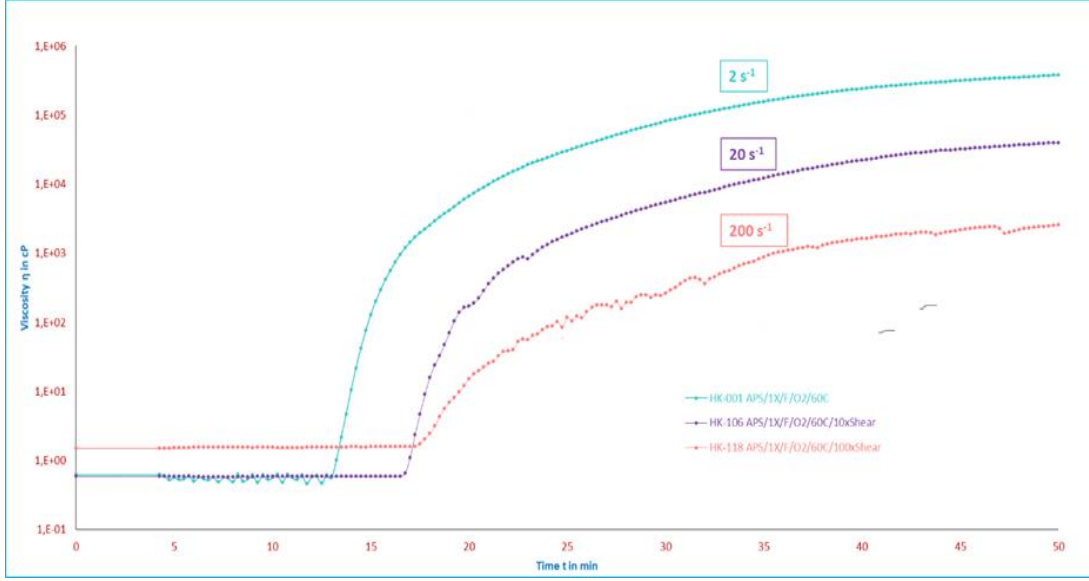
**Şekil 4. 13.** Dinamik Koşullarda Sıcaklık Etkisi @ 2°C/dk ↑ (O<sub>2</sub> Atmosfer – Tatlı su )

Sıcaklığın 30°C'den 60°C'ye 2°C'lik artışla 15 dakikada ulaştığı deney sonuçları 60°C'deki deney sonuçları ile kıyaslandığında, neredeyse arada 15 dakikalık fark olduğu, böylece başlatıcıların çözelti sıcaklığı 60°C'ye ulaştıktan yaklaşık 10-15 dakika sonra aktifleştikleri sonucuna ulaşılmıştır.

Bu sonuçların operasyonel karşılığı, basılan karışımların rezervuar sıcaklığına ulaşana kadar akış kanallarından jelleşerek tıkama yapma ihtimali, kuyu dizisi içerisinde statik bir bekleme olmadığı sürece yaşanmayacaktır şeklinde yorumlanmıştır.

#### 4.2.6. Dinamik Koşullarda Kayma Hızı (Shear) Etkisi

Mikro gözenekli bir yapı içerisinde akış halindeyken polimer oluşumu ve oluşan polimer yapıların çapraz bağlanması şeklinde tasarlanan saha uygulamasının, polimer yapılar üzerinde en deforme edici kısmı shear etkisi olduğundan, 3 farklı shear kademesinde deneyler kurgulanmıştır. Reometrenin sıvı haznesi içerisine dalmış olan milin dönme hızının yarattığı stres üzerinden shear uygulanmıştır. Milin dönme hızının saniyede 2, 20 ve 200 olarak kurgulandığı deneylerde elde edilen sonuçlar Şekil 4.14'te gösterilmiştir.



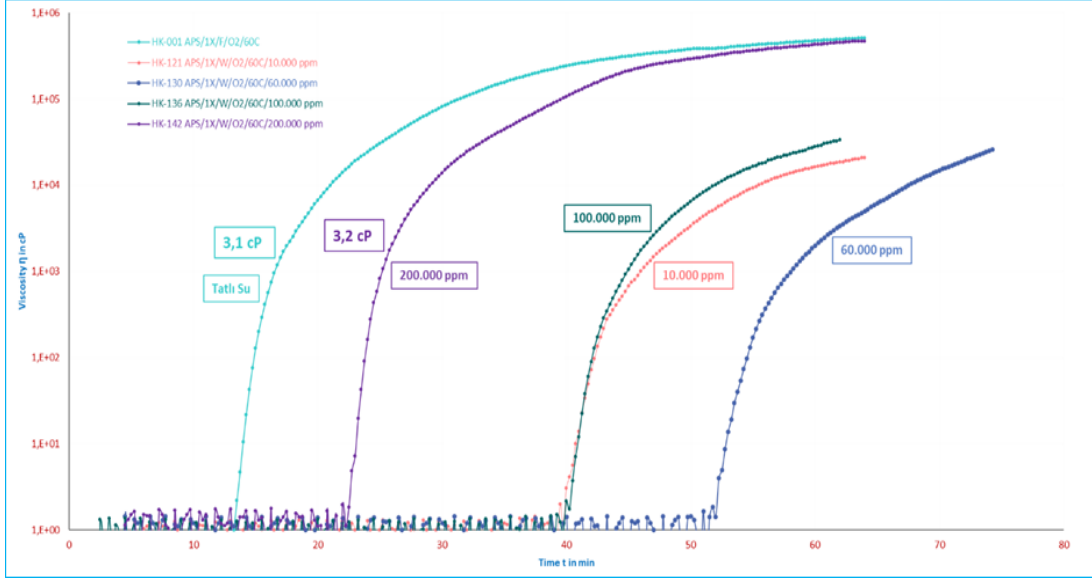
**Şekil 4. 14.** Dinamik Koşullarda Kayma Hızı (Shear) Etkisi

Kayma hızı deneylerinde ortaya çıkan grafik incelendiğinde, shear arttıkça viskozite grafiklerinin ulaştığı nokta ve eğimin azaldığı görülmüştür. Bu durum, shearın oluşan polimer zincirlerinin daha kısa kalmasına yol açtığı şeklinde yorumlanmıştır.

Operasyonel anlamda ise, polimerizasyonun başladığının sinyalinin alındığı ilk basınç kayıtlarından sonra, enjeksiyon debisinin ve basıncının belirli kritik seviyelerin üzerine çıkarılmaması gerektiği sonucuna varılmıştır. Operasyonun seyrinde, gözenekli yapılar içerisinde akış halindeyken oluşan polimer yapı kıvamlandıktan ve viskoz jel formunu almaya başladıktan sonra, arkadan su formunda gelmeye devam eden yapı, önünde yer alan viskozluğun yaratacağı geri basınç ile daha rahat akacağı diğer kanallara yöneleceğinden, çok yüksek basınçlara çıkılmadıkça shear yaşanmayacağı sonucuna varılmıştır.

#### 4.2.7. Dinamik Koşullarda Tuzluluk Etkisi

Hedef uygulama sahalarının formasyon suyu tuzlulukları 25.000 – 180.000 ppm aralığında seyrettiğinden, tüm aralığı tarayacak şekilde 10.000, 60.000, 100.000 ve 200.000 ppm tuzluluk değerlerinde hazırlanan deney karışımları dinamik koşullarda polimerizasyon zamanı belirleme çalışmasına taşınmıştır. Farklı tuzluluk değerlerinin etkisinin aktarıldığı grafiklere tatlı su koşulu da eklenerek Şekil 4.15'te gösterilmiştir.



**Şekil 4. 15.** Dinamik Koşullarda Tuzluluk Etkisi

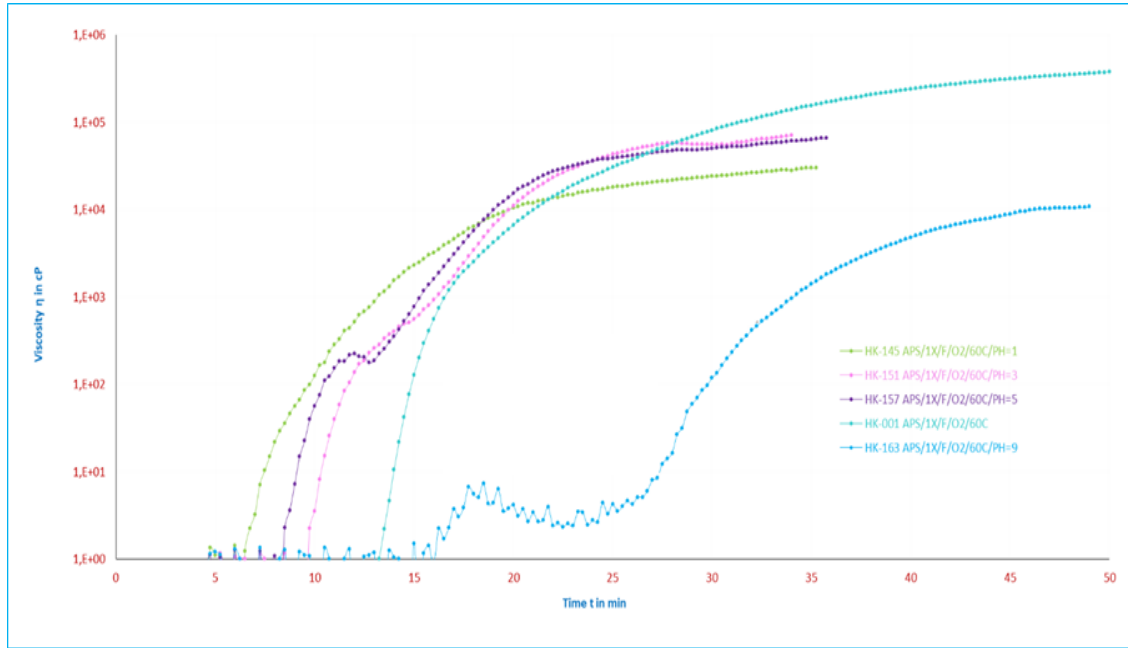
Grafik değerlendirildiğinde, statik koşullarda karşılaşılan tuzluluk etkisinin dinamik koşullarda da yaşandığı görülmüştür. Tuzluluk seviyesi belli bir noktaya kadar polimerizasyonu geciktirici etki yaparken, belli bir tuzluluk seviyesinden sonra tekrar tatlı su seviyelerine doğru ilerlemiştir. En geç polimerizasyon, 60.000 ppm tuzluluk ortamında yaşanırken, en erken polimerizasyon ise 200.000 ppm seviyelerinde yaşanmıştır. 10.000 ve 100.000 ppm'in neredeyse aynı etkiyi yaptığı gözlemlenmiştir.

Her ne kadar grafikteki eğimlerden tatlı su ve 200.000 ppm tuzluluk ortamında gerçekleşen polimerizasyonların benzer polimer yapılar oluşturduğu görülüyor olsa dahi, oluşan polimer yapıların çöktürülüp, tekrar eşit miktarda suda çözünmesi ile yapılan viskozite ölçümleri de benzer sonuçlar vererek, bu durumu teyit etmiştir. Bu sonuçlar, hedef sahalardan biri olan ve atık su tuzluluğu 150.000 ppm üzerinde seyreden BR sahasının atık suyunun, tatlı su tedarikinde sorun olan durumlarda kullanılabileceğini göstermiştir.

#### 4.2.8. Dinamik Koşullarda pH Etkisi

Uygulama yapılacak sahalarda, rezervuarda karşılaşılabilecek pH değerleri her ne kadar nötr aralıklarda bekleniyor olsa da, pH'in polimerizasyon üzerindeki etkisinin dinamik koşullarda takibinin yapılması için pH: 1, 3, 5, 7, 9, 11 ve 13 olmak üzere 7 adet deney karışımı hazırlanmıştır. Yapılan deneyler esnasında, sıvı karışımın içerisine konulduğu metal hücreler alüminyum malzemeden olduğundan, pH'in 11 ve 13 olduğu durumlarda, bazik yapının alüminyum ile tepkimeye girmesi nedeniyle, o aralıktaki deneyler gerçekleştirilememiştir. pH 11 ve pH 13 aralığı statik deneylerde plastik hücrelerde

taranmış ve gerçekleştirilebilir olduğu gösterildiğinden o kısım dinamik deneylerde tekrar edilmemiştir. pH etkisinin reometre deneyleri ile takibinin yapıldığı deneylere ait sonuçlar Şekil 4. 16’te paylaşılmıştır.



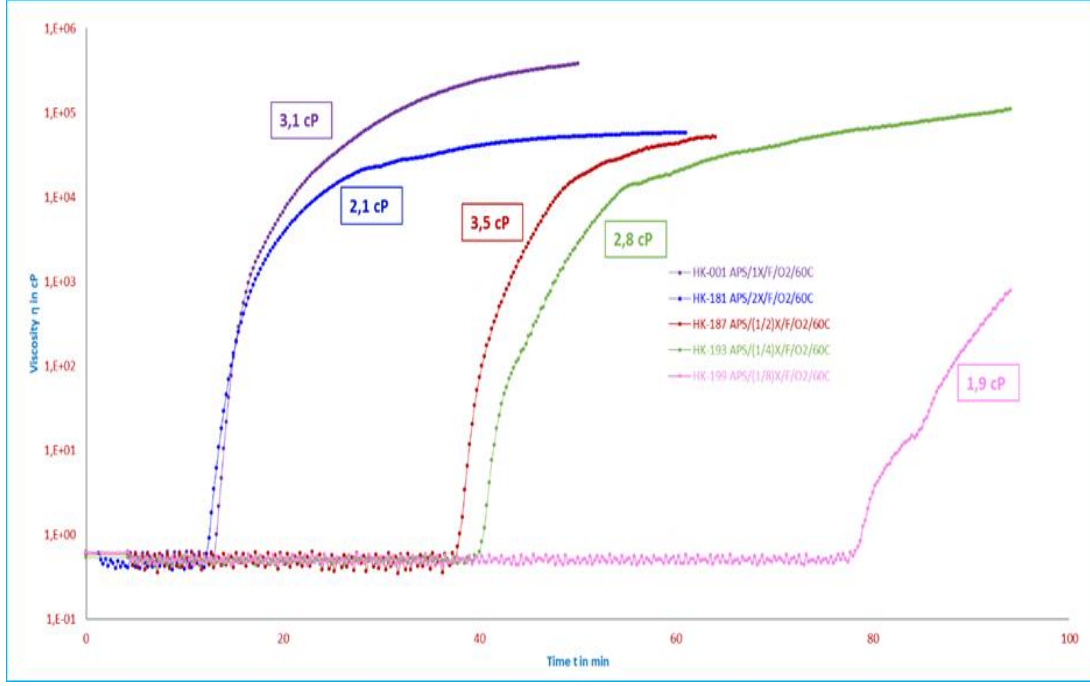
**Şekil 4. 16.** Dinamik Koşullarda pH Etkisi

pH seviyesi asidik kısma doğru kaydıka polimerizasyonun daha erken gerçekleştiği görülmüştür. Bazik bölgeye geçildiğinde pH'nın 9 olduğu durumda, polimer yapıların daha geç oluştuğu, başlayan polimerizasyon sürecinin bir süre yavaş ilerledikten sonra hızlandığı görülmüştür.

Operasyon açısından değerlendirildiğinde ise, formasyonun pH değerinin 6 ve 8'in üzerine çıkabilmesi için, formasyona, oldukça yakın zamanda önemli bir kimyasal müdahalenin yapılmış olması gerektiğinden, aday kuyunun yakın operasyon takviminin kontrol edilmesi gerektiği sonucuna varılmıştır. Ayrıca bu tarz kuyularda önden yüklü miktarda tatlı su enjeksiyonununun pH'ı dengelemek açısından uygun olacağı değerlendirilmiştir.

#### 4.2.9. Dinamik Koşullarda Derişim Etkisi

Polimerizasyon üzerinde monomer ve başlatıcı oranlarının etkisinin dinamik koşullarda yapılacak deneylerle değerlendirilmesi için, O<sub>2</sub>'li tatlı su ortamında 5 farklı derişim için deney setleri oluşturulmuştur. Başlatıcı oranının referans değere göre 2X, 1/2X, 1/4X ve 1/8X olarak ayarlandığı karışımların polimerizasyon başlama zamanlarına dair sonuçlar Şekil 4.17'da aktarılmıştır.



**Şekil 4. 17.** Dinamik Koşullarda Derişim Etkisi

Deneylerin hepsi 20 cc olarak hazırlandığından dolayı, deneyler sonunda üretilen polimerler 1 litre su içerisinde çözülmüş ve viskozite ölçümleri yapılmış ve grafiğe eklenmiştir. Polimerizasyon, başlatıcı oranının 2X olduğu deney setinde en erken başlarken, 1/8X olduğu deney setinde en geç başlamıştır. Başlatıcı- monomer teması açısından beklenir bir sonuçla karşılaşılmıştır. Başlatıcı oranının yarıya düşürülmesi polimerizasyonun yaklaşık 30 dakika geç başlamasına yol açmıştır.

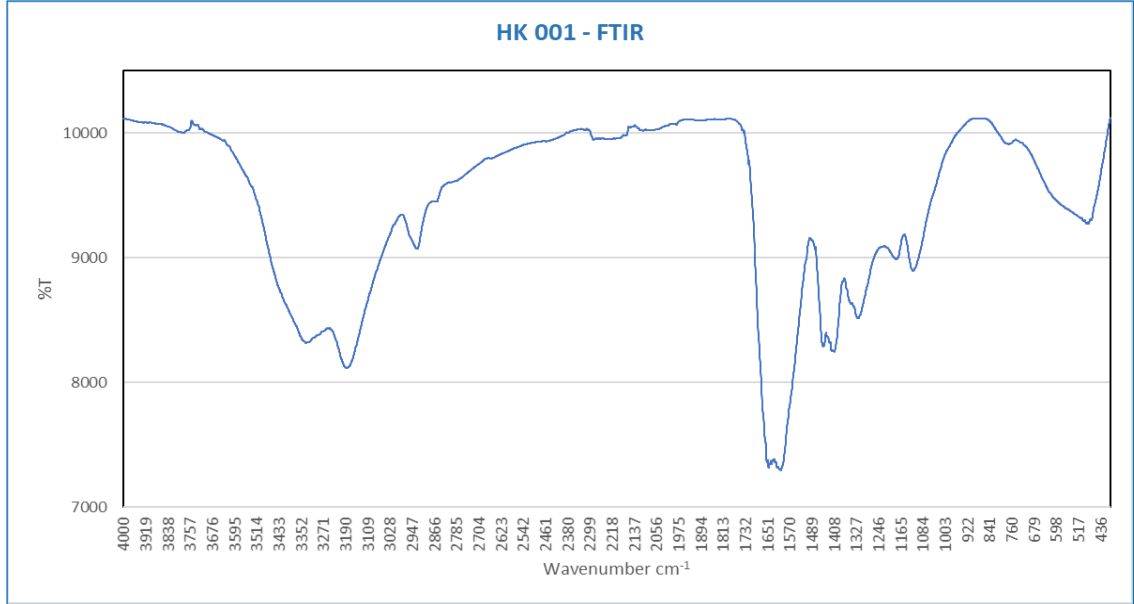
Viskozite ölçümleri ile polimer zinciri uzunlukları arasındaki ilişki değerlendirildiğinde, başlatıcı oranının iki katına çıkarılması daha kısa zincirler oluşmasına yol açarken, yarıya indirilmesi ise zincir boyunun uzamasına yol açmıştır. Fakat başlatıcı oranının belli bir eşik değerin altına düşmesi hem reaksiyonun oldukça geç başlamasına hem de oluşan zincirlerin kısa kalmasına yol açmıştır.

Operasyonel anlamda değerlendirildiğinde, 0.00035 mol/mol başlatıcı/monomer oranının ideal değeri olduğu, formasyondaki muhtemel seyrelmeler de göz önünde bulundurularak, operasyonlar esnasında bu oranın optimum değeri olarak muhafaza edilmesinin önemli olduğu sonucuna varılmıştır.

### 4.3. Karakterizasyon Çalışmaları

#### 4.3.1. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) Çalışmaları

Üretilen ve çöktürülerek toz hale getirilen PAM örneklerinden yapılan FTIR çekimine ait sonuç Şekil 4.18’de verilmiştir.



Şekil 4. 18. Sentezlenen PAM’a ait FTIR Spectrumu

Ortaya çıkan spektrumun atlas taramasında Poliakrilamid ile örtüştüğü net olarak belirlenmiştir (Tablo 4.1).

Tablo 4. 1. Sentezlenen PAM’a ait FTIR Spectrumunun Atlas Tarama Sonucu

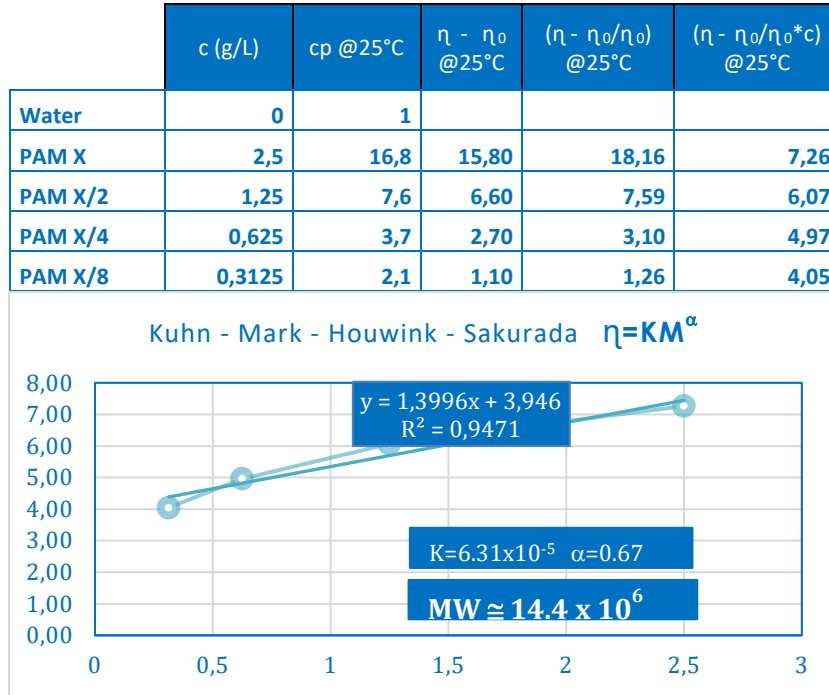
TP POL 1A97M.dx / Spectrum.lst	Euclidean Search Hit List			
0.937 AP0123 P0285.SP POLYACRYLAMIDE	CARBOXYL MODIFIED	LOW CARBOXYL CONTENT	MW=20	
0.816 AP0306 P0484.SP POLYACRYLAMIDE	MW=10000	TG=165	9003-05-8	
0.764 AP0305 P0483.SP POLYACRYLAMIDE	49.90% SOLIDS IN WATER	MW=10000	TG=165	9003
0.750 CS0085 H085.SP PUREX T	CLEANING AGENT-FOR CARPETS			
0.716 AO0518 O0660.SP SODIUM COCOAMPHODIACETATE	977162-51-8			
0.713 AP0533 P0735.SP POLYACRYLAMIDE	MW=1500	TG=165	9003-05-8	
0.692 CS0081 H081.SP TRUE BATHTUB FIX	CLEANING AGENT-FOR BATHROOMS			
0.691 SF0402 S405.SP SODIUM OLEYL POLYPEPTIDE				
0.662 PA0477 PA481.SP POLYACRYLAMIDE LOW CARBOXYL CONT.				
0.660 CS0316 H316.SP HERBAL TONIC A	FACIAL WATER			
0.659 CS0094 H094.SP AVANIT	CLEANING AGENT-FOR DISHES			
0.658 CS0194 H194.SP REVITALIN-BT	COSMETIC RAW MATERIAL			
0.657 CS0404 H404.SP VANISH SPRAY	PRE-WASH AGENT			
0.655 PA0363 PA366.SP POLYACRYLAMIDE				
0.650 CS0331 H331.SP SANOTINT OLIO LAVANTE	HAIR CONDITIONER			
0.650 CS0412 H412.SP NELA BATOLE	SHAMPOO			
0.649 CS0153 H153.SP THALASPHERES CEGA	COSMETIC RAW MATERIAL			
0.644 SF0039 S039.SP COCO FA (CH2COONA)(ETOH)IMIDAZOLINIUM OH				
0.644 CS0031 H031.SP TOUCH	BODY MILK			
0.643 CS0429 H429.SP PANTENE PRO V COLOR	SHAMPOO			
(c) 1992	U.S. Dept. Of Comm. for the United States	All Rights Rsvd.		

#### 4.3.2. Ortalama Mol Kütlesi Belirleme Çalışmaları

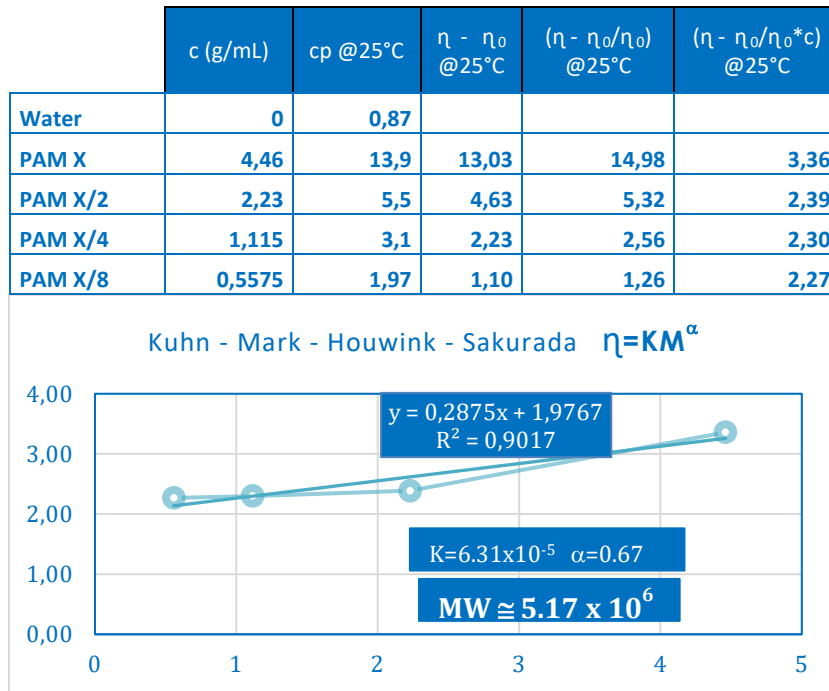
Üretilen polimerlerin ortalama mol kütlesinin, intrinsik viskozite üzerinden Kuhn-Mark-Houwink-Sakurada denklemiyle hesaplanması yoluna gidilmiştir. Hesaplamalarda,



ortalama 15 milyon gr/mol mol kütesine sahip olan lisanslı ürün GW97M referans olarak değerlendirilmeye alınmıştır (Şekil 4.19). Kontrollü deneylerde üretilen HK kodlu polimerlerin önemli deney gruplarının ortalama mol kütleleri hesaplanmıştır.



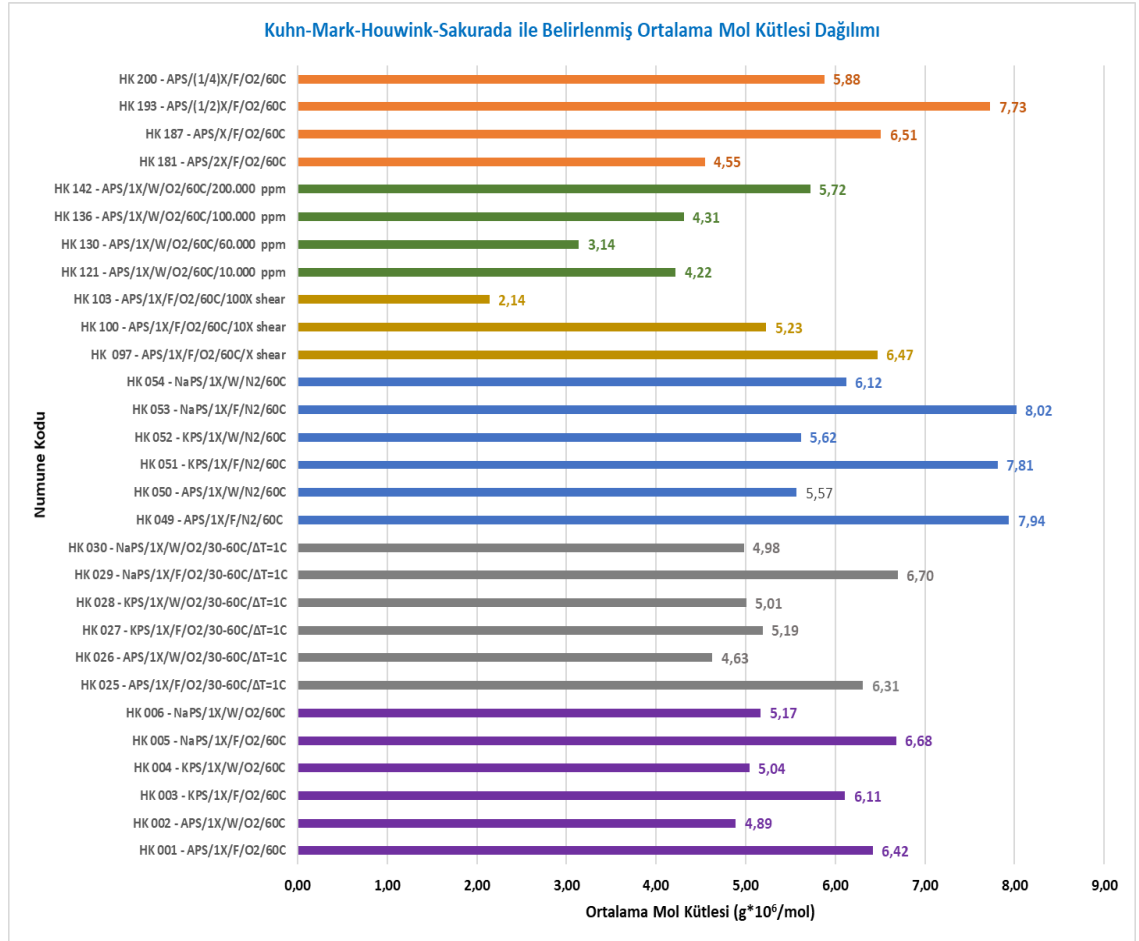
Şekil 4. 19. Kuhn-Mark-Houwink-Sakurada yöntemiyle ortalama mol kütesi belirleme çalışması (GW97M)



Şekil 4. 20. Kuhn-Mark-Houwink-Sakurada yöntemiyle ortalama mol kütesi belirleme çalışması (HK-006)

Üretilen polimer yapının 4 kademe seyreltilmesi ile 25 °C’de viskozite ölçümlerinin yapıldığı çalışmada elde edilen veriler, intrinsik viskozite değerleri oluşturulmak üzere grafiğe taşınmıştır. Bulunan intrinsik viskozite değeri Kuhn-Mark-Houwink-Sakurada denkleminde yerine konularak, ortalama mol kütlesi hesaplanmıştır. Hesaplama neticesi ortaya çıkan sonuçların bir örneği Şekil 4.20’de verilmiştir.

Farklı koşulların polimerizasyon üzerine etkisinin belirlenmesi için oluşturulan deney setlerinde üretilen poliakrilamidlerin Kuhn-Mark-Houwink-Sakurada tekniği ile yapılan ölçümlerinde, ortalama mol kütlelerinin 2-8 milyon g/mol aralığında olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.21). Operasyonda hedeflenen sıkı jel yapının oluşturulmasında bu molekül kütlelerine çıkılmasının yeterli olduğuna, oluşturulan jellerin en gevşek formunun dahi Sydansk jel ölçeğinde I seviyesinde olması akabinde karar verilmiştir.



**Şekil 4. 21.** Kuhn-Mark-Houwink-Sakurada yöntemi ile belirlenen ortalama mol kütlelerinin dağılımı

#### 4.4. Rezervuar Koşullarında Gözenekli Ortamda Performans Çalışmaları

Şu ana kadar elde edilen veriler, uygulamaya taşınması planlanan yerinde polimerizasyon yönteminin gerçekleşmesinin mümkün olduğunu gösterse de, sentez reaksiyonunun gerçek ortamında sınanması ve oluşturulan yapının katkılarının gerçek koşullarda test edilmesi gerektiğinden dolayı, rezervuarı temsil eden tapa ve karot örnekleri ve gerçek formasyon akışkanları ile gözenekli ortamda performans testleri gerçekleştirilmiştir.

##### 4.4.1. Tapalarda Akış Testleri

Hedef sahanın formasyonunun genel özelliklerini taşıyan tapalar üzerinde rezervuar koşullarında yapılan akış testleri (Şekil 4.22) için, tapaların doyurma işlemi sahadan getirilen atık su ile yapılmıştır.



Şekil 4. 22. Akış Test Sistemi'nde yürütülen tapalarda akış testi

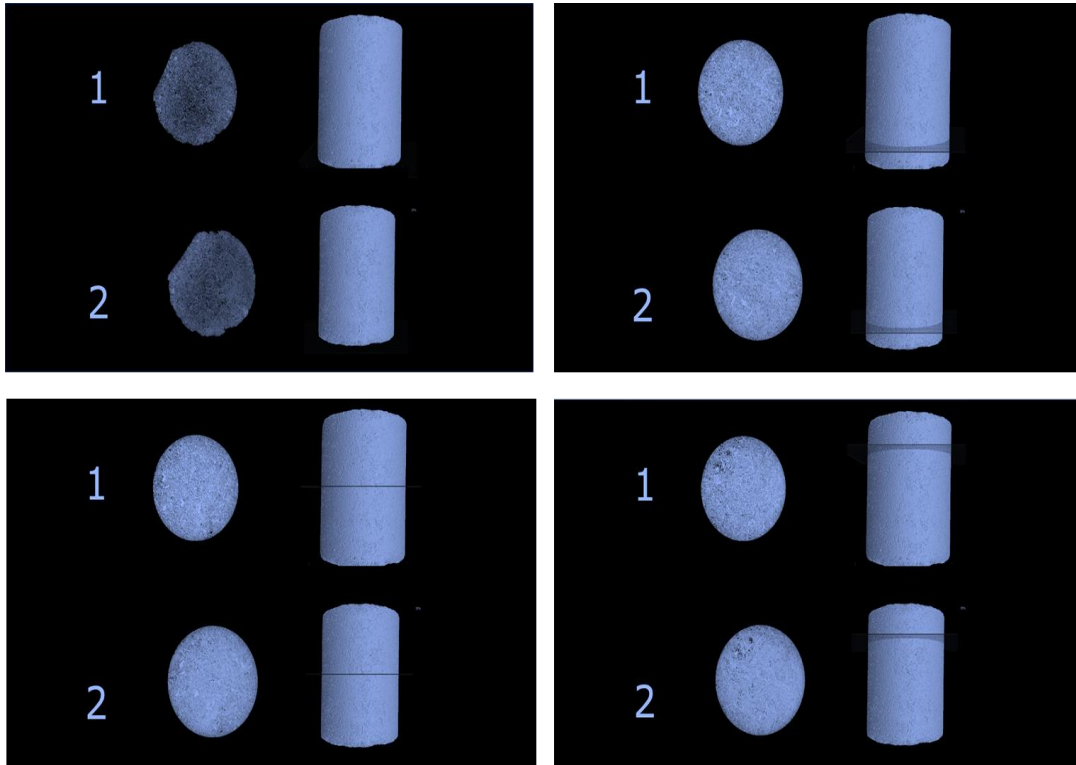
1500 psi overburden basıncı altında 60 °C'de atık su ile doyurulmuş olan tapalar, daha sonra atık su içerisinde hazırlanmış monomer + başlatıcı + çapraz bağlayıcı karışımı ile 2 gözenek hacmi (pore volume) miktarınca ötelenerek 24 saat dinlemeye bırakılmıştır. Daha sonra tekrar atık su ile ötelenen tapaların, ortalama 350 psi kırılma (breakthrough) basıncına sahip oldukları görülmüştür. Böylelikle, rezervuarı temsil eden gözenekli ortama basılan tasarımın, sıkı jel formunu alarak hedeflenen tıkanmayı oluşturduğu ve normal akış kanallarını kapattığı, ayrıca jelleşme sonrası basılan suyun başka akış

kanalları üzerinden akmaya çalışmasından kaynaklı breakthrough basıncının oluştuğu görülmüştür.

Akış testleri, tezin nihai hedefi olan su formunda basılan monomer yapının rezervuarda aktifleşen başlatıcı ile yerinde polimere dönüşmesinin (*in situ* polimerizasyon) ve yine çapraz bağlanma ile rezervuarda jelleşmesinin mümkünlüğünün en belirgin şekilde kanıtı olmuştur.

#### 4.4.2. Bilgisayarlı Tomografi (CT) Tarama Çalışmaları

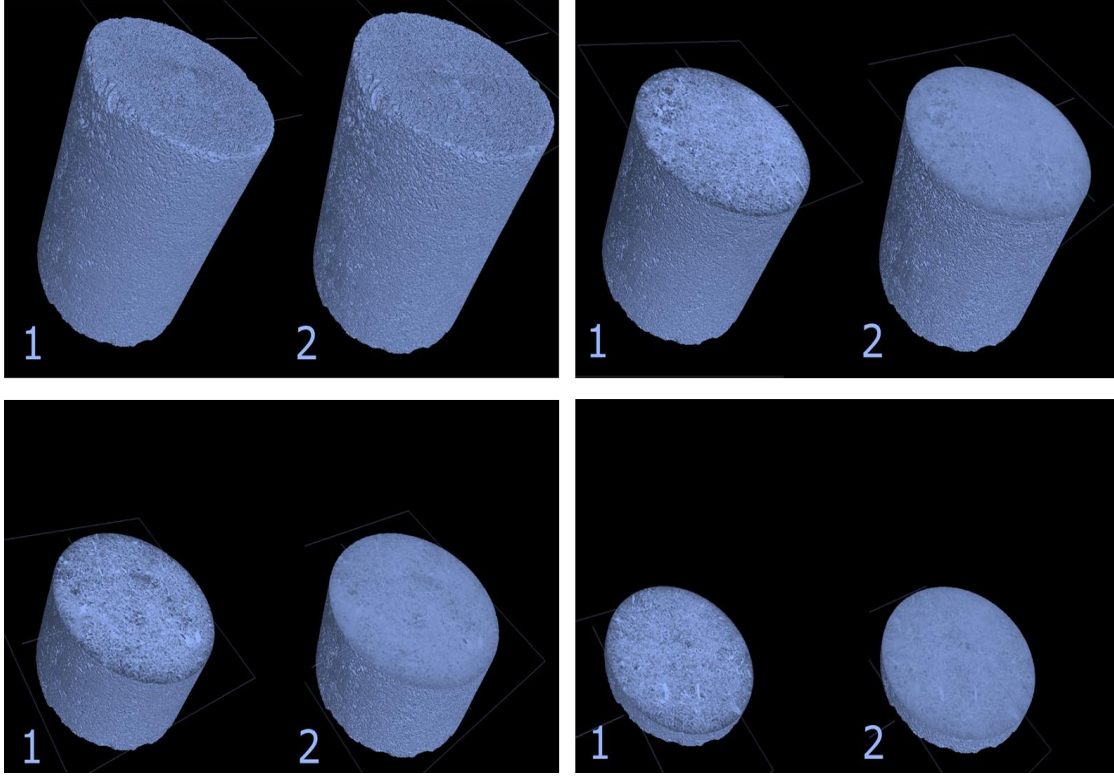
Tapalarda yapılan akış testleri, rezervuar koşullarında polimer sentezi ve jel formunun oluşturulmasını net şekilde kanıtlamış olsa da, tapaya yerleşen jel yapının hangi boşluklarda konumlandığının da belirlenmesi gerekmiştir. Bu kapsamda akış testinde kullanılan tapalar, akış öncesi ve akış sonrası olmak üzere bilgisayarlı tomografi ile taranmıştır. Aynı konuma ve açığa getirilen tarama görüntülerinin eş zamanlı oynatılması ile tapanın her seviyesinin detaylıca incelenebilmesi mümkün olmuştur (Şekil 4.23).



Şekil 4. 23. 257 no'lu tapanın akış testi öncesi (1) ve sonrası (2) CT sonucu

Eş zamanlı oynatılan videolar detaylı incelendiğinde, tapalarda yer alan gözeneklerin tamamının tıkanmadığı, büyük akış kanallarından başlanarak belli bir gözenek boyutuna kadar tıkanmanın gerçekleştiği gözlemlenmiştir.

Akış hattının çıkışına 500 psi'ya ayarlanmış geri basınç regülatörü konulması, su formunda basılan karışımın bir dirence karşı akmasını ve kolay olan akış kanallarını tercih etmesini sağlamıştır. Geri basıncın 1000 psi'ya çekildiği 258 no'lu tapanın CT taramaları (Şekil 4.24) incelendiğinde, jel yapının çok daha düşük boyuttaki gözeneklere dahi nüfuz ettiği görülmüştür.



Şekil 4. 24. 258 no'lu tapanın akış testi öncesi (1) ve sonrası (2) CT sonucu

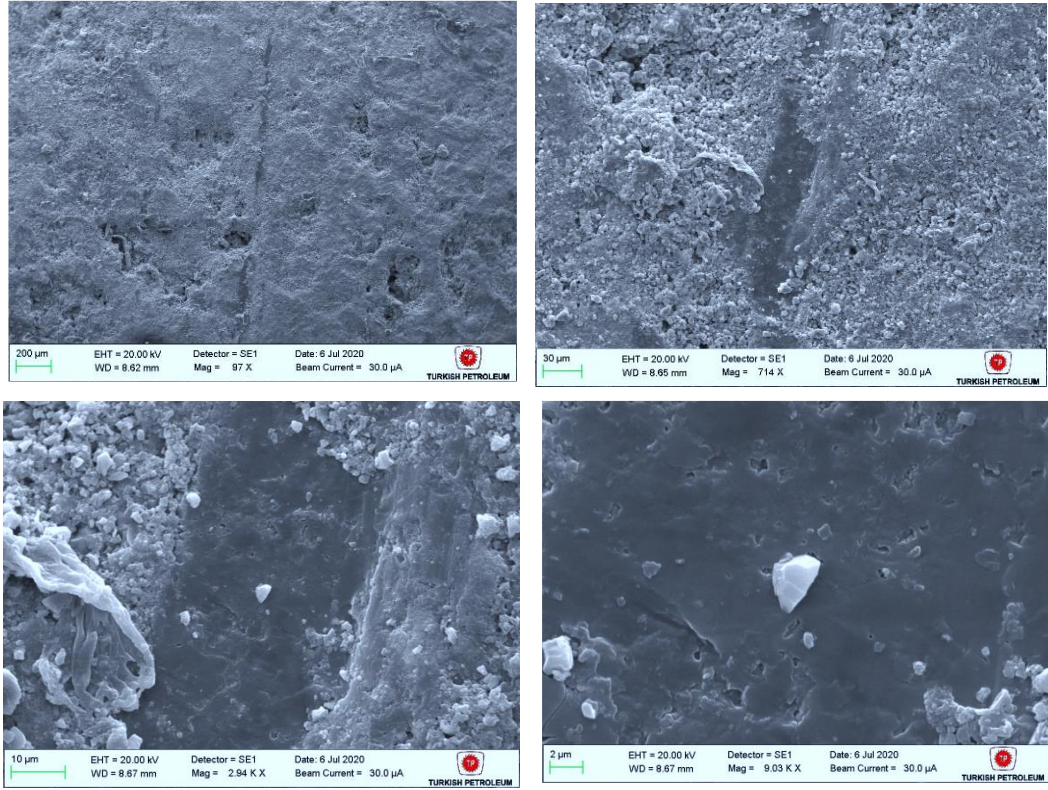
Bu sonuçlar operasyonel anlamda değerlendirildiğinde, enjeksiyon esnasında 800 psi basıncın üst sınır olarak alınması ile matriste petrol gelen kanalların da tıkanması riskini azaltacağı sonucuna varılmıştır.

Daha sonra tapalar akış testinden alınarak, gözeneklerdeki jel yapısının daha detaylı analiz edilmesi için SEM analizlerine taşınmıştır.

#### 4.4.3. SEM ve EDS Çalışmaları

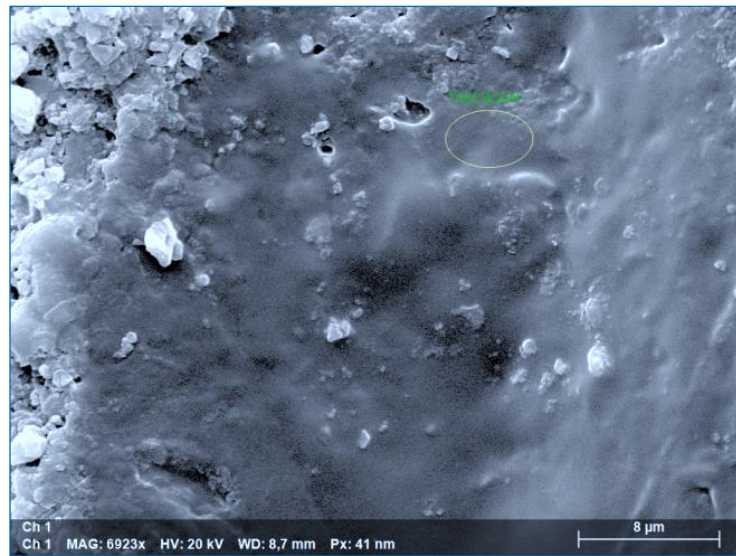
257 no'lu tapa sahada uygulanması hedeflenen ideal bir akış ile ötelendiğinden, tapanın yarılanarak SEM analizi için örnekleme yapılması kararlaştırılmıştır. Numune hazırlama, altın kaplama işlemleri tamamlanan örneğin SEM cihazı altındaki görüntüleri (Şekil 4.25) alanında uzman jeologların gözüyle değerlendirilmiştir. Jel yapıların tespiti, çatlak ve gözeneklerde hem renk farkı hem de pürüzsüz gözüken dokusu ile oldukça rahat şekilde

yapılabilmiştir. SEM görüntüsünün yaklaşık 10.000 kata kadar büyütülebilmesi de, jel dokunun daha yakından analiz edilmesine imkan sağlamıştır.



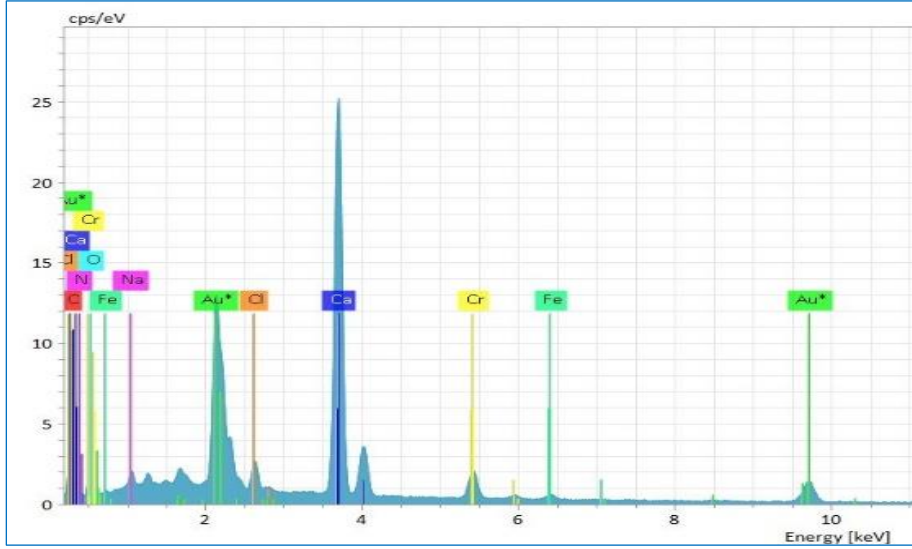
**Şekil 4. 25.** 257 no'lu tapanın akış testi sonrası SEM görüntüleri

SEM altında gözeneklere girmiş jel yapılar oldukça net şekilde gözlemlenmiş ve jel yapının 15 µm'ye kadar gözenekleri tıkadığı ölçeklendirmelerle tespit edilmiştir. Daha sonra SEM cihazı ile jel yapı olduğu düşünülen bölgeler üzerine taramalı elektron demeti göndererek EDS analizi gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.26).



**Şekil 4. 26.** 257 no'lu tapanın EDS çalışmasında atış yapılan bölge

Yapılan EDS çalışması neticesinde, ışının temas ettiği noktada yer alan elementlerin dağılımını yapan spektrum (Şekil 4.27) incelendiğinde oldukça net sonuçlara ulaşılmıştır.



Şekil 4. 27. EDS çalışmasında atış yapılan bölgede tespit edilen elementler

Jel olduğu belirlenen bölgelerde yapılan EDS ölçümlerinde ortaya çıkan elementler için şu değerlendirmeler yapılmıştır:

- Au - Örnek hazırlama (kaplama) malzemesi
- Ca, C ve O – Karbonat kayaç ( $\text{CaCO}_3$ )
- N ve O – Akrilamid yapısı ( $\text{C}_3\text{H}_5\text{NO}$ )
- Cr – Çapraz bağlayıcı (CrAc)
- Na ve Cl – Atık sudaki tuzluluk ( $\text{NaCl}$ )
- Fe – Atık sudaki korozyon ürünü

GR 001 ATIK SU NUMUNESİ				
ANALİZ SONUÇLARI				
ÇÖZÜNÜMÜŞ KATILAR				
KATYONLAR	mg/l	ppm	epm	epm(%)
Sodyum	11.067,00	10.762,74	468,18	38,05
Potasyum	362,00	352,05	9,01	0,73
Kalsiyum	1.623,00	1.578,38	78,76	6,40
Magnezyum	415,00	403,59	33,22	2,70
Stronsiyum	76,75	74,64	1,70	0,14
Demir (Toplam)	0,10	0,10	0,01	0,00
Baryum	0,10	0,10	0,00	0,00
ANYONLAR				
Klorür	22.234,51	21.623,22	609,77	49,55
Sulfat	1.325,00	1.288,57	26,80	2,18
Karbonat	0,00	0,00	0,00	0,00
Bikarbonat	194,16	188,82	3,10	0,25

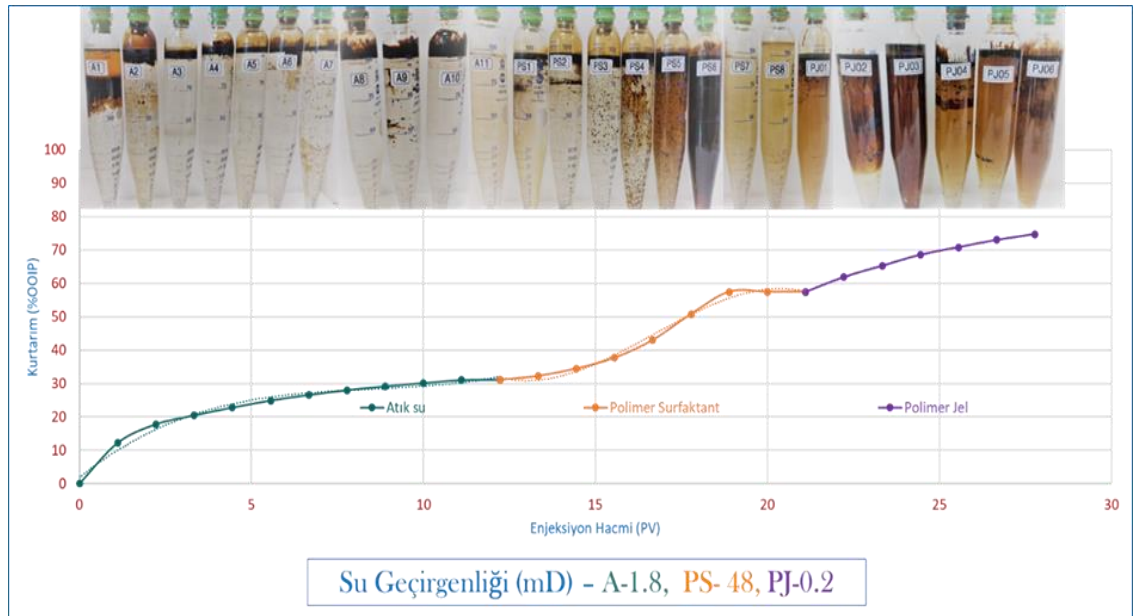
Şekil 4. 28. Tapa doyurma işlemlerinde kullanılan atık suyun bileşen analizi

EDS ölçümleri atık su ortamında polimerizasyonun mümkün olduğunu net bir şekilde teyit etmiştir. Analizde demir görülmesi ilk planda tanımlanamamış fakat tapa doyum ve çözelti hazırlama için kullanılan atık suyun ICP-OES analizinde, petrol sahalarında sıklıkla karşılaşılan korozyon ürünü olan demir elementi olduğu tespit edildikten sonra, demirin kaynağı da tespit edilmiştir (Şekil 4.28).

Tapalarda yapılan akış testleri, rezervuar koşullarında monomerden jel yapıya geçişin istenilen seviyede gerçekleşebildiğini teyit etse de, oluşturulan tıkanmanın gerçek bir petrol kuyusunda nasıl bir katkı sağladığının da tespit edilmesi gerekmiştir. Bu kapsamda, sektörde sadece belli laboratuvarlarda gerçekleştirilebilen ve uzun bir süreci yönetmeyi gerektiren tam çap karot üzerinde öteleme testlerinin yapılması, tez çalışması kapsamına alınmıştır.

#### 4.4.4. Tam Çap Karot Öteleme (Core Flooding) Çalışması

Hedef sahanın karotları içerisinden seçilerek, yine hedef sahadan alınan petrol ve atık suyu ile petrol- su doygunluğuna getirilmiş olan tam çap karotun rezrvuar koşullarında süren 6 haftalık yaşlandırma süreci tamamlandıktan sonra öteleme testlerine geçilmiştir. Akışın başladığı andan itibaren karottan çıkan tüm mayi dereceli tüplere toplanmış ve anlık sıvı geçirgenlik değerleri kayıt altına alınmıştır. Üretilen tüm veriler grafiğe aktarılarak , kurtarım oranları hesaplanmıştır (Şekil 4.29).



Şekil 4. 29. Tam çap karotta yürütülen öteleme testinin sonuçları

Atık su ile yapılan öteleme neticesinde birincil kurtarım olarak %31 seviyeleri yakalanmıştır. Yani atık su ötelemesi ile yerinde bulunan petrolün (OOIP – original oil in



place) üretilen kısmı, sahanın normal koşullarda dışarıdan müdahale olmaması halinde en fazla rezervuardaki petrolün % kaçını üretebileceği noktasında fikir vermiştir. Atık su ötelemesi esnasında ölçülen sıvı geçirgenlik değeri 1.8 mD olmuştur.

Atık su ile ötelemede daha fazla petrol üretilemediği durumda, aynı saha için geliştirilmiş olan polimer sürfaktan yapının karota enjeksiyonu yapılmış ve ilave % 27 kurtarım sağlanmıştır. Asidik karakterde olan polimer sürfaktanın enjeksiyonu neticesinde geçirgenlik değeri 48 mD'ye yükselmiştir.

Polimer sürfaktan ile kurtarımın tamamlandığı ve daha fazla petrol gelişinin gözlenmediği noktada, monomer+başlatıcı+çapraz bağlayıcı karışımın enjeksiyonuna geçilmiş ve yaklaşık 2 gözenek hacmi enjeksiyondan sonra akış durdurulmuş ve sistem dinlenmeye alınmıştır. 24 saat dinlenmenin ardından karotun atık su ile ötelenmesine geçilmiş ve daha ilk tüpte petrol ile karşılaşmıştır. Petrol kurtarımının kesildiği ana kadar ötelemeye devam edilmiş ve jel enjeksiyonu sonrası ilave %17 kurtarım sağlandığı tespit edilmiştir. Bu esnada sıvı geçirgenliği 0.2 mD olarak kaydedilmiştir.

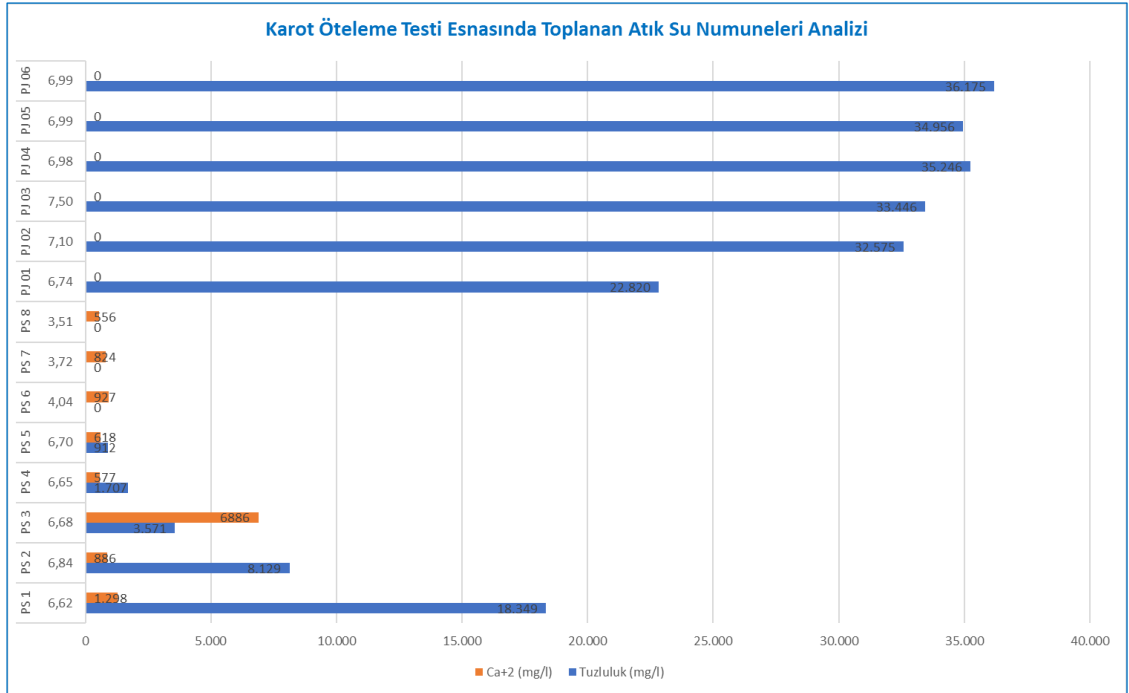
Çalışmanın değerlendirmesinde, ilave kurtarımın, normal koşullarda atık suyun geçtiği kanalların kapatılması ve akışın daha önce hiç uğramadığı kanallara yönlendirilmesi neticesinde sağlandığı sonucuna varılmıştır. Böylelikle, akışın üzerinden geçmemesi nedeniyle üretim ağına dahil edilemeyen ve gözeneklerde hareketsiz olarak hapsolmuş olan petroler de, ikincil kurtarım olarak karottan alınmıştır.

**Tablo 4. 2.** Karot Öteleme Testi Esnasında Toplanan Atık Su Numuneleri Analizi

Numune Adı	pH	Klorür (mg/l)	Tuzluluk (mg/l)	CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> (mg/l)	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/l)	Ca <sup>+2</sup> (mg/l)
PS 1	6,62	11.135	18.349	0	777	1.298
PS 2	6,84	4.933	8.129	0	1.165	886
PS 3	6,68	2.167	3.571	0	1.100	6886
PS 4	6,65	1.036	1.707	0	1.165	577
PS 5	6,70	553	912	0	1.165	618
PS 6	4,04	*	*	*	*	927
PS 7	3,72	*	*	*	*	824
PS 8	3,51	*	*	*	*	556
PJ 01	6,74	13.848	22.820	0	647	*
PJ 02	7,10	19.768	32.575	0	401	*
PJ 03	7,50	20.296	33.446	0	259	*
PJ 04	6,98	21.389	35.246	0	298	*
PJ 05	6,99	21.213	34.956	0	285	*
PJ 06	6,99	21.953	36.175	0	285	*

İkincil üretim olarak tüplere alınan mayiler, pH, tuzluluk, karbonat, bikarbonat ve kalsiyum analizlerine taşınmıştır (Tablo 4.2). Analiz sonuçları grafiğe taşınarak (Şekil 4.30) değerlendirildiğinde, asidik karakteristikteki polimer sürfaktanın kayaçtaki etkisi net şekilde görülmüştür. Polimer sürfaktanın enjeksiyonu esnasında pH ve tuzluluk kademeli olarak düşmüş, karbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) yapılı olan kayacın bir miktar çözündüğü ise kalsiyum miktarından ve geçirgenlikteki artıştan anlaşılmıştır.

Monomer karışımının basılıp, jelleştiği andan sonra yapılan atık su enjeksiyonu esnasında alınan atık su numunelerinde yapılan analizler ise sistemin tekrar atık su doygunluğuna geçtiğini göstermiştir. Geçirgenlikteki düşüş ve toplanan ilk tüplerde bile hemen atık su özelliklerine ulaşılması, bakir bölgelerden süpürme yapıldığını net şekilde ispatlamıştır. Bu durum polimer sürfaktanla yapılan kurtarımın üzerine ilave olarak %17 gibi bir kurtarımın daha başarılmasının açıklaması olarak kaydedilmiştir.



**Şekil 4.30.** Karot Öteleme Testi esnasında toplanan atık su numuneleri analizi

Karot öteleme testinde elde edilen veriler operasyonel anlamda değerlendirildiğinde, öncelikle asidik bir rezervuara dahi uygulama yapıldığında olumlu sonuçlar alınacağı, statik ve dinamik deneylerde kontrolü yapılan pH etkisini teyit edecek şekilde ispatlanmıştır. Ayrıca, basılan jelin normal akış kanallarını tıkayarak, daha önce akış ağının dışında kalan alanların süpürülmesini sağlaması, tasarlanan uygulamanın, üretim

kuyularında water shut-off, enjeksiyon kuyularında konformasyon kontrolü amaçlı olarak olumlu sonuçlar vereceği düşüncesini geliştirmiştir.

Karot öteleme testinin ardından akışa tabi tutulan karot (Şekil 4. 31) deney düzeneğinden alınmış ve fiziksel olarak da incelenmiştir. Karotun gözeneklerinin oldukça sert jel yapı ile dolu olduğu gözlemlenmiştir.



**Şekil 4. 31.** Öteleme Testi'nde kullanılan tam çap karotun test sonrası durumu

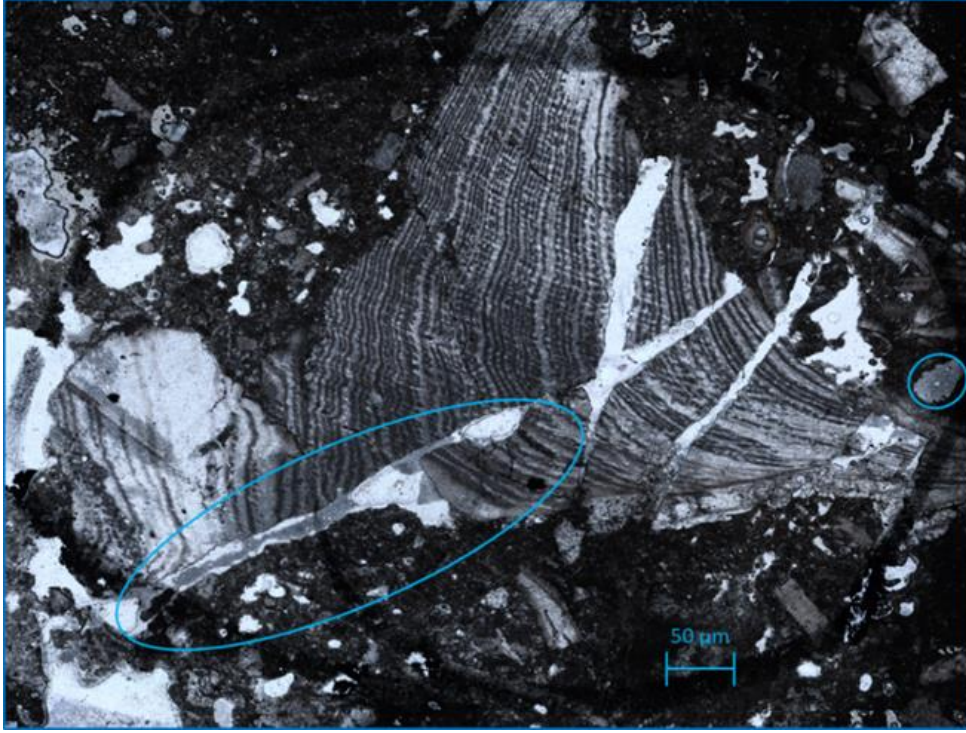
Daha sonra tam çap karot yarılanmıştır (Şekil 4.32) ve karotun iç kısımları incelenmiştir. Yapılan incelemelerde, karotun belli gözenek çapının üzerinde kalan kısmının çoğunlukla tıkalı olduğu görülmüştür.



**Şekil 4. 32.** Öteleme Testi'nde kullanılan tam çap karotun test sonrası yarılanmış hali

#### 4.4.5. İnce Kesit Çalışmaları

Yarılanan karotun gözeneklerindeki oluşumların daha net şekilde görülmesi için ince kesit örnekleri hazırlanmış ve yüksek çözünürlüklü mikroskop altında incelenmiştir (Şekil 4.33). İnce kesit numunesi hazırlama işlemleri esnasında (kesme, yapıştırma, zımparalama...) uygulanan deforme edici işlemlere rağmen, mikroskop altında, çatlaklardaki polimer jelin yapısal bütünlüğünü koruduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4. 33. Öteleme Testi'nde kullanılan tam çap karottan alınan ince kesit

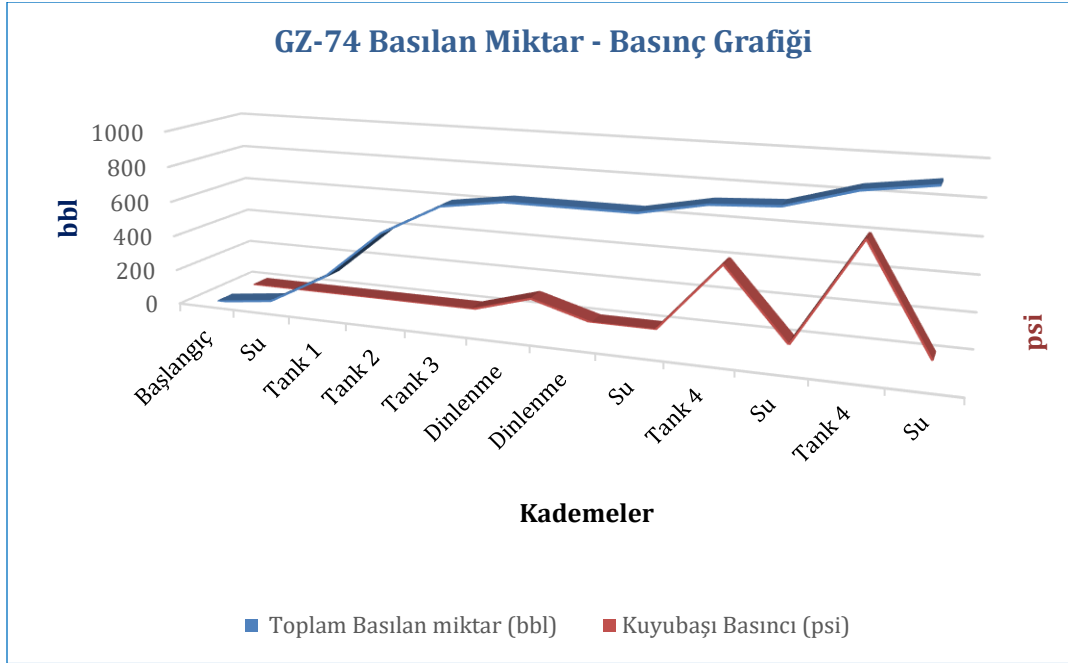
Büyük boşluklarda yuvalanan jelin aynı zamanda 5 µm boyutundaki çatlakları da tıkadığı yapılan ölçekleme ile belirlenmiştir. Rezervuar koşullarını temsil kabiliyeti en yüksek deney düzeneği olan karot öteleme test sisteminde yapılan öteleme çalışması neticesinde, tasarlanan polimer jel sisteminin, dayanımı yüksek jel yapılar oluşturarak hedeflenen çatlakları tıkadığı belirlenmiş oldu.

#### 4.5. Pilot Saha Çalışmaları

##### 4.5.1. GZ-74 Kuyusu

GZ sahasının doğu kısmında yer alan ve günde yaklaşık 1.500 bbl atık su enjeksiyonu yapılan GZ-74 kuyusuna yapılan operasyon, hem kuyuya yakın zamanda basılacak yüklü miktarda atık suyun enjeksiyonuna müsaade edecek hem de yakınında yer alan sahanın önemli kuyusu olan GZ-89 kuyusu ile kaçak zon üzerinden olan bağlantısını kesecek

şekilde tasarlanmış ve uygulanmıştır. Kuyunun basılan miktar – basınç grafiği (Şekil 4.34) incelendiğinde, atık su enjeksiyon kuyusundan beklenir şekilde uzun süre vakumda gidiş gözlenirken, kuyuya basılan karışımın jelleşmeye başladığı andan itibaren ise kademeli olarak basınç artışları okunmuştur.



**Şekil 4. 34.** GZ-74 kuyusu jel operasyonu basılan miktar – basınç grafiği

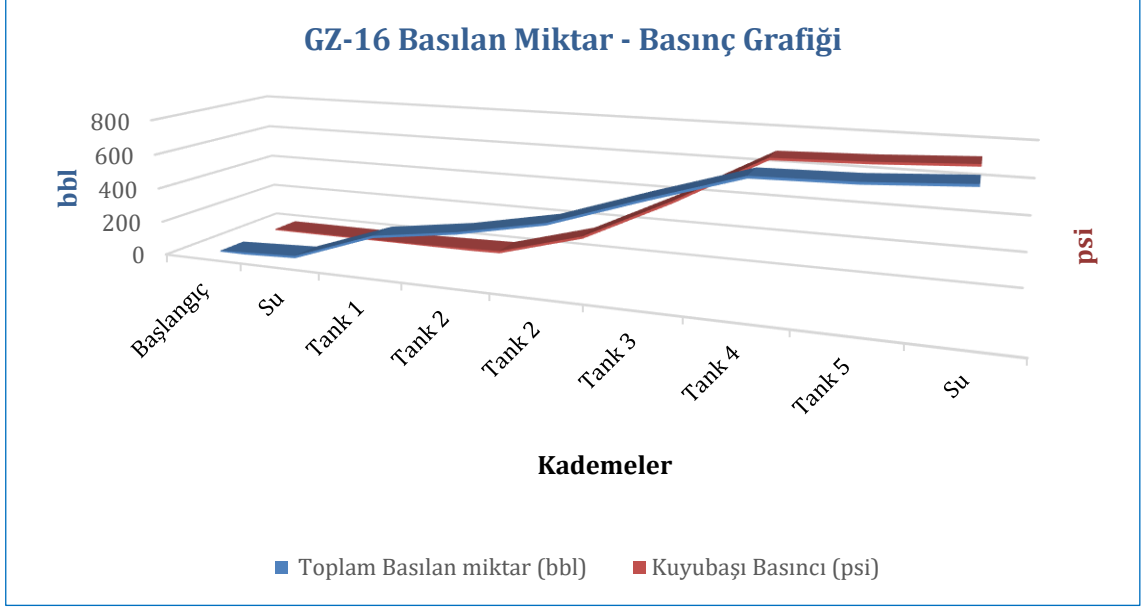
Kuyudaki operasyonun tamamlanma tarihi olan 17 Ekim 2022 tarihinden bu zamana yapılan yüksek atık su enjeksiyonuna rağmen, henüz GZ-89 kuyusu yüksek sudan dolayı petrol kesmemiştir.

Günlük ortalama 50 bbl net petrol üretimi olan GZ-89 kuyusunun normal koşullarda her 10 günde bir petrol kestiği ve dinlenmeye alındığı düşünülürse, kaba bir hesapla 2 aylık süreçte dinlenmede olunacak 1 aylık üretim kurtarımı 1.500 bbl olarak hesaplanmıştır.

Atık su enjeksiyon kuyusunun daha sağlıklı süpürme yapmasından dolayı civarındaki diğer kuyulara da ilave petrol gelişi gerçekleşmiştir.

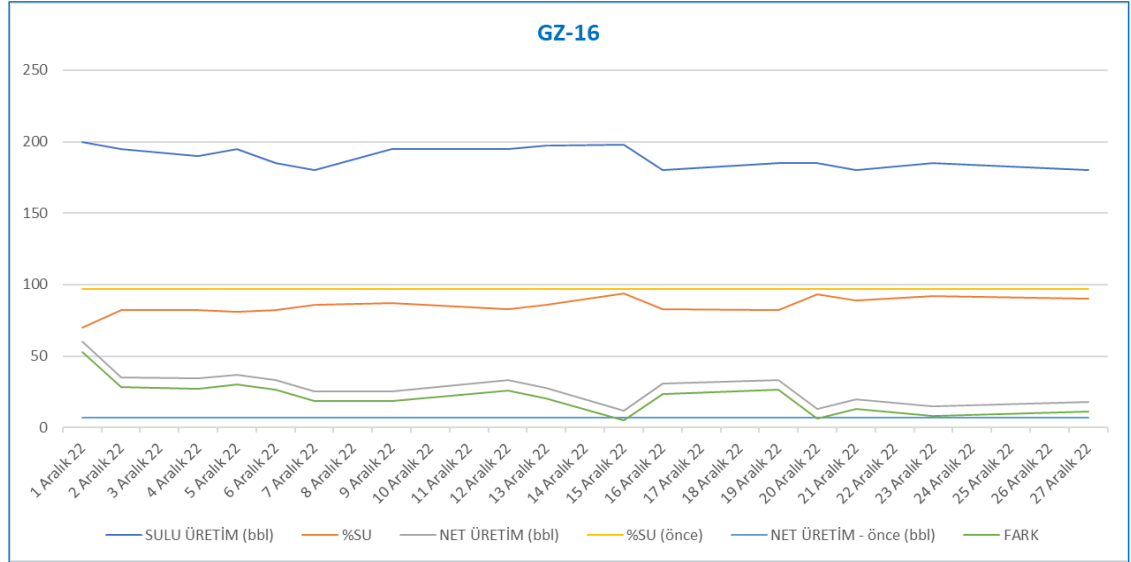
#### 4.5.2. GZ-16 Kuyusu

GZ-16 kuyusuna basılan miktara karşı çizilen basınç grafiği (Şekil 4.35) incelendiğinde, geçirimsiz bir zonda yer alan kuyunun beklenir şekilde 2. Tankın enjeksiyonu esnasında basınç aldığı ve basınç artışının 2 tank daha basılmasına müsaade edecek şekilde belli bir trend ile devam ettiği görülmüştür.



**Şekil 4. 35.** GZ-16 kuyusu jel operasyonu basılan miktar – basınç grafiği

%97 su üretimi ile günde ortalama 7 bbl petrol üreten GZ-16 kuyusunda yapılan operasyon neticesinde kuyu % 70 su oranı ile üretime geçmiştir. Sahadan gelen günlük üretim verilerinin işlendiği grafik (Şekil 4.36) incelendiğinde operasyon gününden sonra sadece Aralık ayında ilave 400 bbl petrol ürettiği görülmüştür.

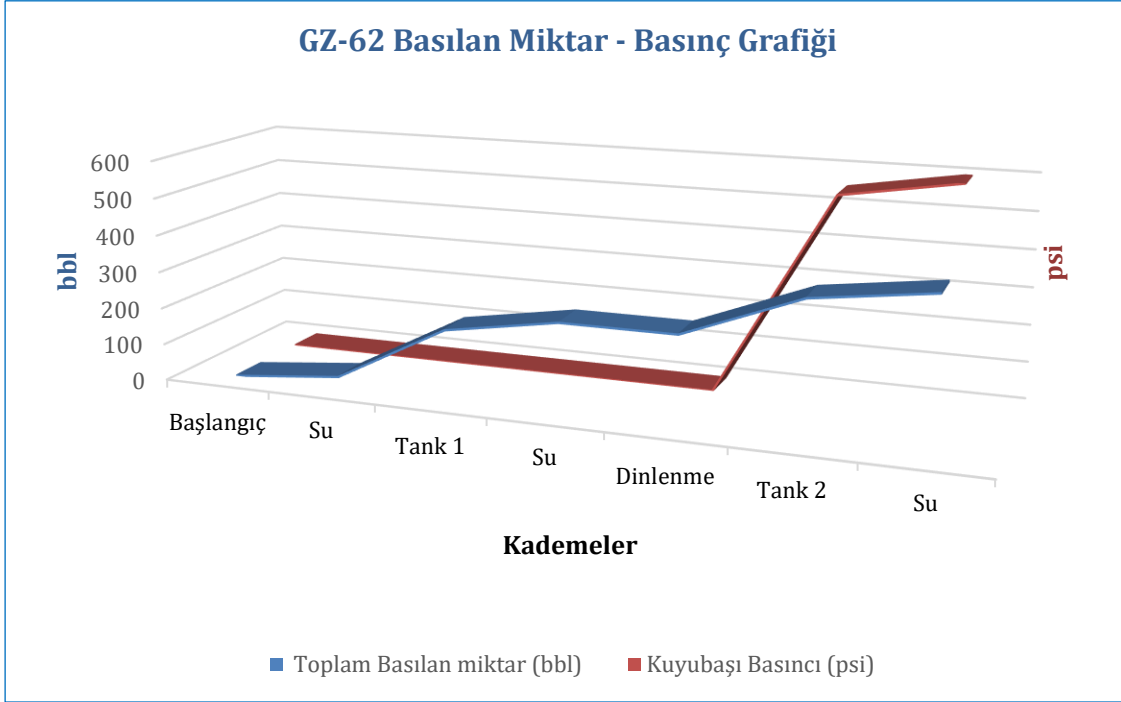


**Şekil 4. 36.** GZ-16 kuyusu jel operasyonu öncesi ve sonrası üretim verileri

Pompa arızalarından dolayı istenilen oranda enjeksiyon yapılamayan kuyuda, su yüzdesindeki düşüş uygulamanın belli oranda başarılı olduğunu net şekilde göstermiştir.

### 4.5.3. GZ-62 Kuyusu

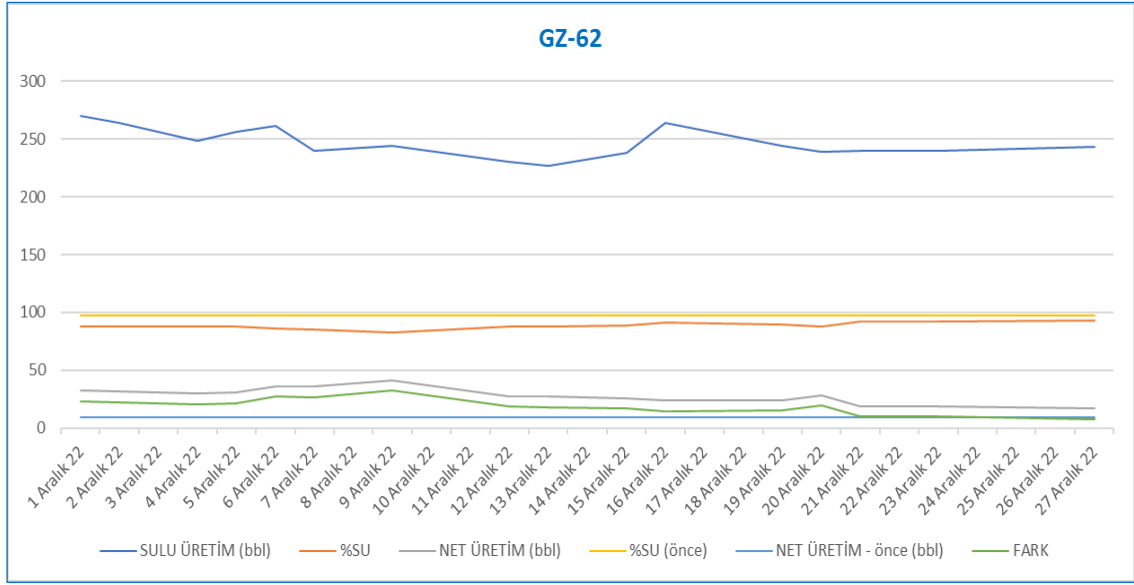
GZ-62 kuyusuna basılan miktara karşı çizilen basınç grafiği (Şekil 4.37) incelendiğinde, sahanın en geçirimsiz kısmında yer alan kuyunun beklenir şekilde erkenden basınç aldığı görülmüştür.



Şekil 4. 37. GZ-62 kuyusu jel operasyonu basılan miktar – basınç grafiği

Sahanın en geçirimsiz kısmında yer alan GZ-62 kuyusu % 97 su oranı ile günde yaklaşık 9 bbl petrol üretirken yapılan operasyon sonrası %88 su oranı ve günlük 32 bbl petrol üretimi ile devreye alınmıştır. Sahadan gelen günlük takip dosyasının grafiğe taşınması (Şekil 4.38) neticesinde oluşan görüntü, Aralık ayı içerisinde kuyunun ilave yaklaşık 350 bbl petrol ürettiğini göstermektedir.

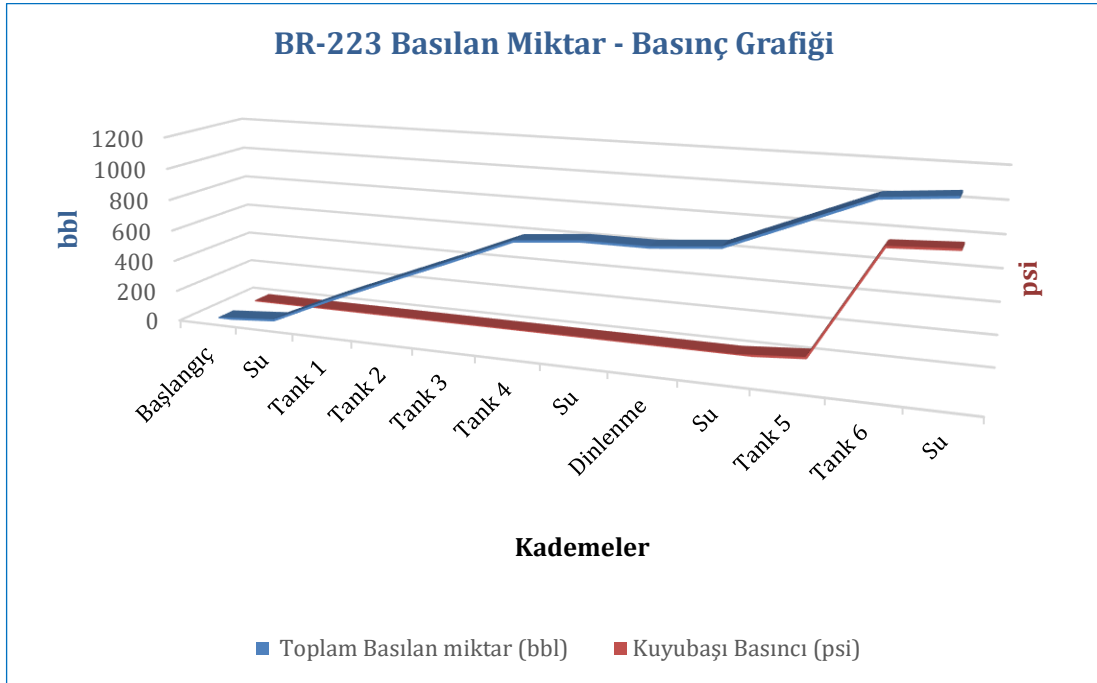
Pilot saha çalışmasında pompa arızalarının en sık yaşandığı döneme denk gelen GZ-62 kuyusunun, istenilen oranda enjeksiyon yapılamamasına rağmen daha düşük su oranıyla üretim yapması, geleneksel jel uygulamalarının sınırlı kaldığı düşük geçirgenlikli rezervuarlar için tasarlanan *in situ* polimerizasyon yönteminin başarılı olduğunu göstermiştir



Şekil 4. 38. GZ-62 kuyusu jel operasyonu öncesi ve sonrası üretim verileri.

#### 4.5.4. BR-223 Kuyusu

BR-223 kuyusunda yapılan toplam enjeksiyon miktarına karşı çizilen basınç grafiği (Şekil 4.39) incelendiğinde, 4 tank enjeksiyon sonrası jelleşmeye fırsat tanımak adına dinlenmeye geçmenin, sonraki basılan tanklarda basınç alınması sonrası, oldukça doğru bir karar olduğu görülmüştür.

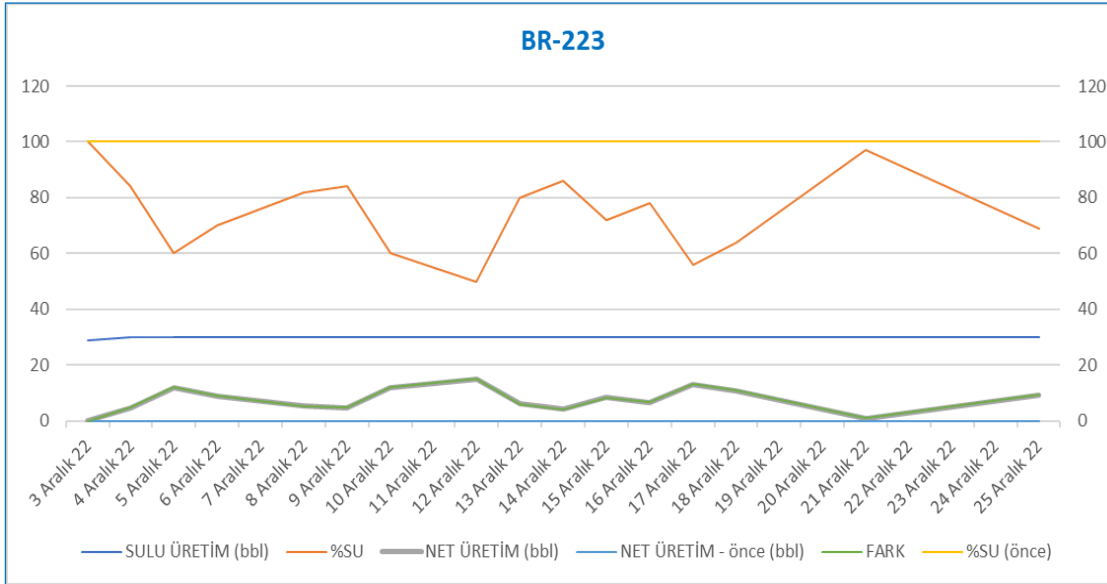


Şekil 4. 39. BR-223 kuyusu jel operasyonu basılan miktar – basınç grafiği



Civarındaki kuyulardan farklı olarak neredeyse %100 su üretimine sahip olan BR-223 kuyusunun jel enjeksiyonu grafiği, büyük bir çatlak ile bağlantılı olduğunu teyit etmiştir. Basılan 4 tank jelin çatlağı tıkanması sonrası basılan kısım, diğer kanallara yöneldiğinden dolayı kuyubaşında basınç gözlenmeye başlanmıştır.

Ortalama kuyubaşı petrol üretimi 15 bbl civarında seyreden ve ağır petrol üretimi yapılan BR sahasında yer alan ve yüksek su yüzdesinden (%100) dolayı uzun yıllardır dinlenmede olan BR-223 kuyusuna yapılan operasyon sonrasında, BR-223 kuyusu, Aralık ayı içerisinde ortalama %75 su oranı ile üretim yapmıştır (Şekil 4.40). Aralık ayı üretim verileri göz önüne alındığında normalde hiçbir üretimi olmayan kuyunun, bu dönemde yaklaşık 250 bbl ilave üretim yaptığı tespit edilmiştir. Jel operasyonu esnasında, basınç almaması üzerine bir gün dinlenme akabinde enjeksiyona devam edilen kuyuda, kuyunun petrol kesmesine yol açan su girişinin büyük bir kısmının kapatıldığı tespit edilmiştir.



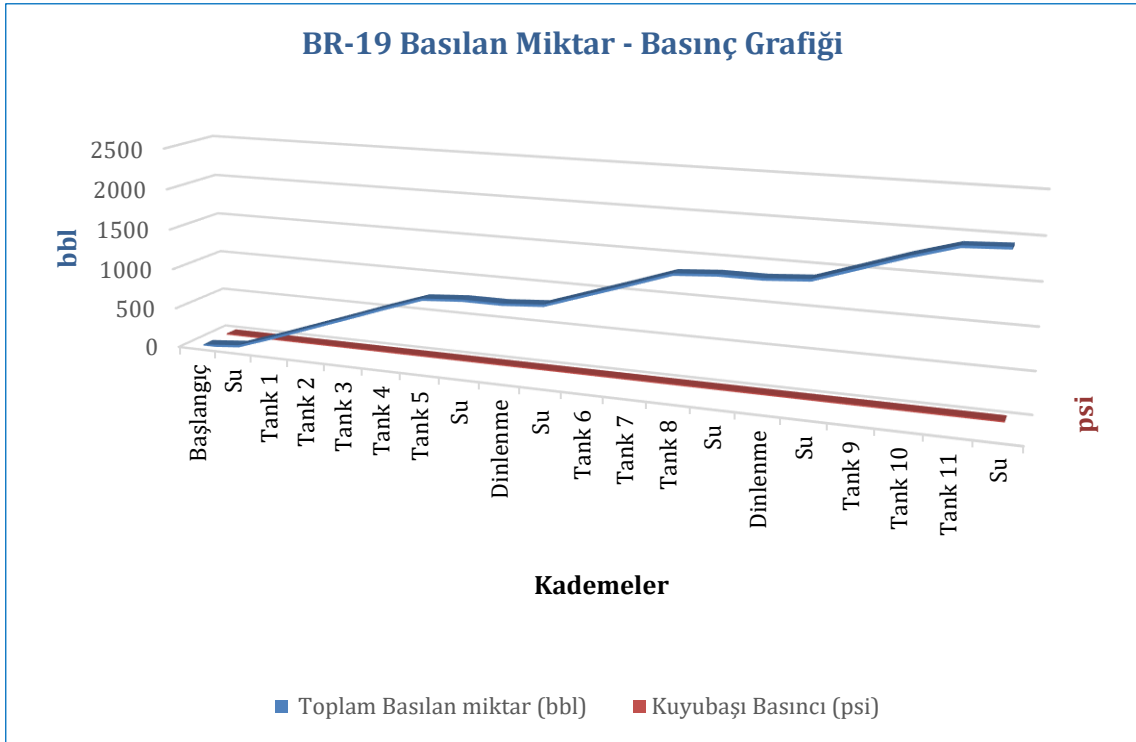
**Şekil 4. 40.** BR-223 kuyusu jel operasyonu öncesi ve sonrası üretim verileri

Uzun zamandır üretimde olmayan bir kuyunun tekrar üretime kazandırılması, o bölgede yeni bir kuyu kazılmasına eşdeğer bir başarı olarak değerlendirilmiştir. Kuyunun su yüzdesinin yükseldiği dönemde tekrar jel operasyonu yapılması kuyunun daha uzun süre üretim ağında kalmasını sağlayacaktır.

#### 4.5.5. BR-19 Kuyusu

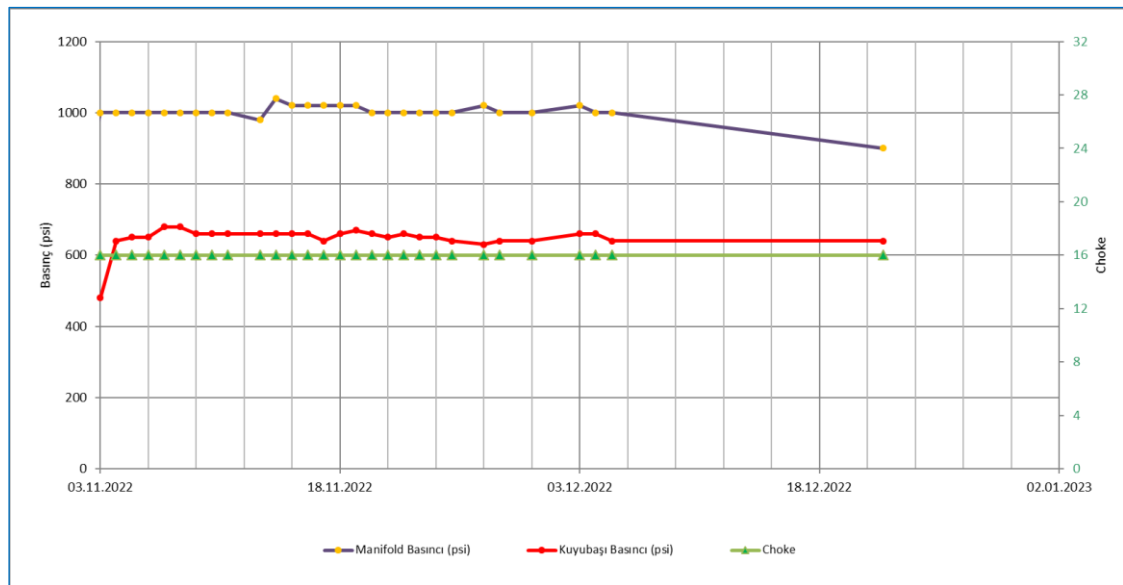
BR-19 gaz enjeksiyon kuyusuna basılan jel karışımı miktarına karşı çizilen basınç grafiği (Şekil 4.41) incelendiğinde, 3 gün boyunca ara dinlenmelerle birlikte oldukça yüklü miktarda jel basılmasına rağmen basınç ile karşılaşılabilmesi, kuyunun oldukça geçirgen

bir noktada olduğunu, fay ile bağlantılı olabileceğini akıllara getirmiştir. Kuyunun bu grafiği, kuyuya yıllardır basılan CO<sub>2</sub>'nin süpürme verimliliğinin oldukça düşük olduğunu teyit etmiştir.



Şekil 4. 41. BR-19 kuyusu jel operasyonu basılan miktar – basınç grafiği

BR sahasındaki petrolün üretim kuyularına süpürülmesi için CO<sub>2</sub> enjeksiyonu yapılan BR-19 kuyusunda yürütülen jel operasyonunun amacı, kuyunun süpürme verimliliğini arttırmak olmuştur. Yıllardır basılan ve sürekli aynı akış kanallarından giden gazın kolay aktığı yolları tıkayarak, gazı başka akış yollarına yönlendirmek amaçlanmıştır.

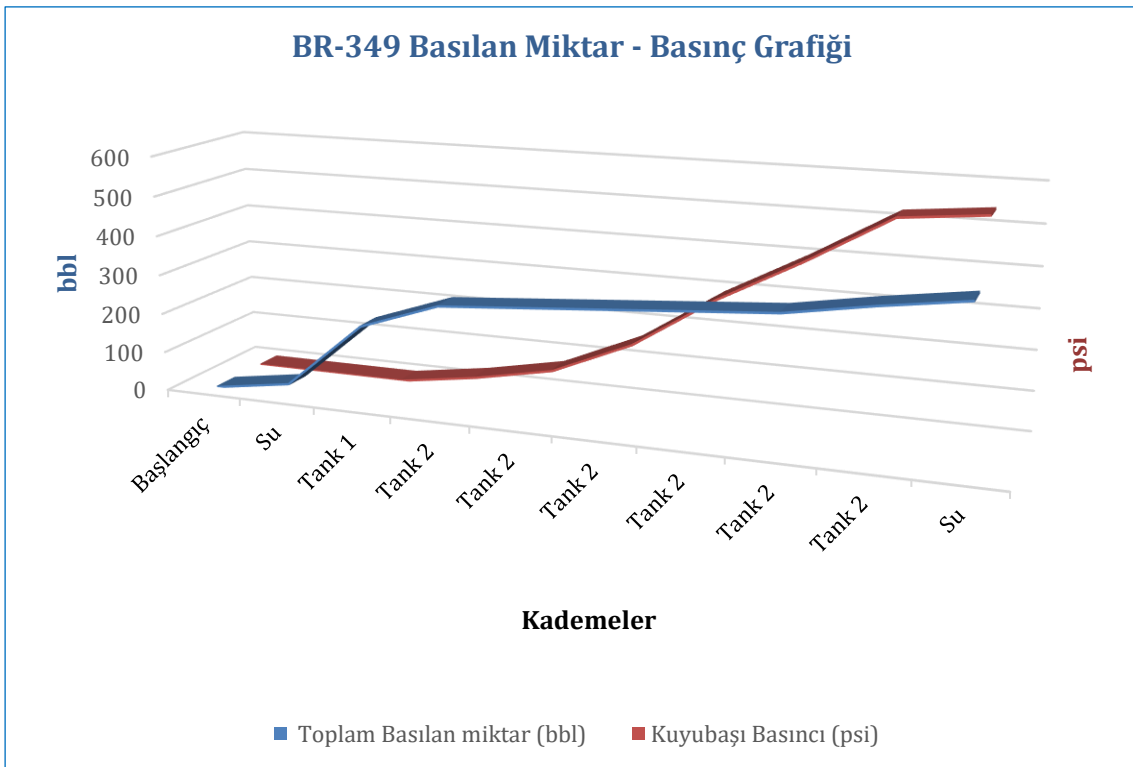


Şekil 4. 42. BR-19 kuyusu jel operasyonu öncesi ve sonrası enjeksiyon verileri

Bu kapsamda 3 gün ard arda basılan enjeksiyon her ne kadar vakum olarak tamamlanmış olsa da, BR-19 kuyusu devreye alındığında kuyu başı enjeksiyon basıncının 480'den 650 psi'ye çıktığı görülmüştür (Şekil 4.42). Aynı manifold basıncı ve aynı choke olmasına rağmen, operasyon öncesi duruma göre kuyubaşı basıncında yaşanan %35'lik artış, basılan gazın eskisine nazaran daha dar kanallara yöneldiğini göstermiştir. Operasyonun tamamlandığı günden sonraki 2 ayda, manifold basıncı düşse dahi 640 psi'nin altına düşmeyen kuyubaşı basıncı, tasarlanan uygulamanın, gaz süpürme verimliliği oldukça düşmüş olan BR sahası için umut vaadeden bir çözüm olduğunu ortaya çıkarmıştır. Sahanın diğer tüm gaz enjeksiyon kuyularında uygulanmasının yerinde olacağı sonucuna varılmıştır.

#### 4.5.6. BR-349 Kuyusu

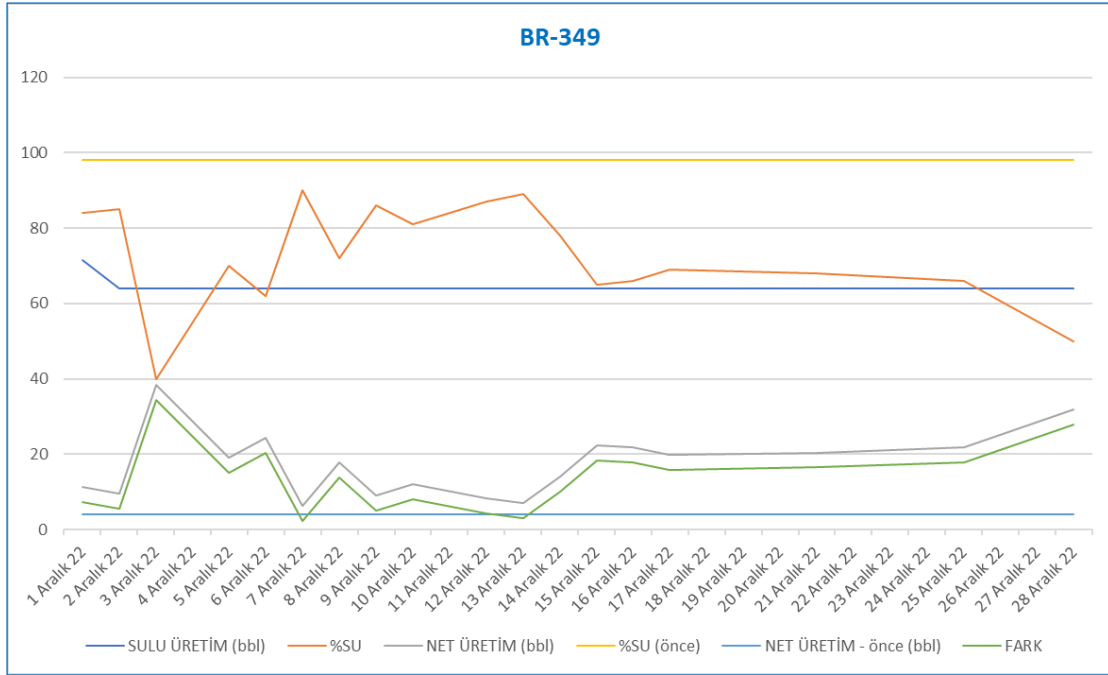
BR-349 üretim kuyusuna basılan jel karışımı miktarına karşı çizilen basınç grafiği (Şekil 4.43) incelendiğinde, sahanın geçirimsiz kısmında olduğunu teyit edecek şekilde bir seyir göstermiştir. Kuyu basınç almaya başladıktan sonra karşılaşılan neredeyse sabit basınç artışı, kuyunun çatlak yapısının homojen olduğu sonucuna götürmüştür.



Şekil 4. 43. BR-349 kuyusu jel operasyonu basılan miktar – basınç grafiği

BR sahasının düşük geçirgenlikli doğu bölgesinde yer alan ve yüksek su üretiminden dolayı verimsiz çalışan BR-349 kuyusuna yapılan jel operasyonu tam anlamıyla

planlandığı şekilde tamamlanmıştır. %98 su yüzdesi ile üretim yapan kuyu, %60 gibi oldukça düşük su yüzdesi ile üretime alınmış ve Aralık ayı içerisinde ortalama %75 su yüzdesi ile üretim yapmıştır (Şekil 4.44)



Şekil 4. 44. BR-349 kuyusu jel operasyonu öncesi ve sonrası üretim verileri

Kuyunun Aralık ayındaki ilave üretimi yaklaşık 450 bbl olarak gerçekleşmiştir. Günlük ortalama 4 bbl petrol üreten kuyunun ortalama 15 bbl üretir hale gelmesi, sahanın doğusunda yer alan ve yüksek su yüzdesi nedeniyle dinlenmede olan diğer kuyular açısından da olumlu bir gelişme olarak değerlendirilmiştir.

## 5. TOPLU SONUÇLAR

Tez kapsamında, hidrokarbon üretimi esnasında karşılaşılan istenmeyen su gelişi ile mücadele amacıyla geleneksel jel sistemlerinin kısıtlı kaldığı düşük geçirgenlikli rezervuarlar için tasarlanan, yerinde polimerizasyon ve jelleşme şeklindeki PAM bazlı jel sisteminin, hem su gelişini önleme hem de süpürme verimliliğini artırma noktasında oldukça etkili olduğu, yapılan detaylı laboratuvar deneyleri ve pilot saha çalışmalarının sonuçlarıyla ortaya konmuştur.

- Ülkemizde yer alan petrol sahalarının ortalamada %90'ın üzerinde su oranı ile üretim yapıyor olmasından dolayı hem yaşanan üretim kayıplarının hem de atık su üretiminden kaynaklı ilave maliyetlerin azaltılması amacıyla, istenmeyen su

üretimini azaltmak için geleneksel jel uygulamalarının yetersiz kaldığı rezervuarlar için yeni bir jel sisteminin tasarlanması ve faydasının kanıtlanması hedeflenmiştir.

- Hidrokarbon sektöründe istenmeyen su üretimi ile mücadele için, hali hazırda uygulamada olan polimer jel uygulamaları ve literatürdeki water shut-off amaçlı geliştirilmiş jel tasarımları incelendikten sonra, çözüm üretilmesi hedeflenen ülkemizdeki hedef petrol sahalarında, rezervuar koşulları, geleneksel jel uygulaması ile uyumlu olması gibi faktörler göz önünde bulundurularak, tez kapsamında PAM bazlı jel sistemlerinin çalışılması kararlaştırılmıştır.
- Düşük geçirgenlikli rezervuarlardan gelen atık suyun önlenmesi noktasında, geleneksel jel sistemlerinin, yüksek viskoziteye sahip PAM + çapraz bağlayıcı çözeltisinin rezervuara basılmasına dayalı uygulamasının, su gelişi olan belli boyutun altındaki çatlara nüfuz etmekte sınırlı kaldığı tespit edilmiştir. Bu sınırı kaldırmak için, yüzeyde hazır halde çözülerek rezervuara gönderilen yüksek mol kütleli PAM polimerinin, rezervuarda oluşturulması ve böylelikle rezervuara kadar çözeltinin su viskozluğunda kalmasının sağlanması hedeflenmiştir.
- Rezervuara polimer + çapraz bağlayıcı basılmasıyla, rezervuarda sadece belli bir çatlak boyutunun üzerine girerek, orada jel formunun alınması (*in situ* gelation) yöntemine alternatif olarak, rezervuara monomer + başlatıcı + çapraz bağlayıcı karışımının basılması ve su formunu uzun süre koruyan bu çözeltinin daha düşük boyuttaki çatlak ve gözeneklere yerleştikten sonra polimerleşme ve ardından oluşan polimerlerin çapraz bağlanması ile jelleşme aşamalarını tamamlaması (*in situ* polimerization and gelation) hedeflenmiştir. Yani yerin 1500 metre altındaki koşulların aşağıya gönderilen monomerin polimere dönüştürülmesinde reaksiyon ortamı olması, polimerizasyonun orada gerçekleşmesi tezin kapsamına alınmıştır.
- Jel olarak PAM bazlı bir jel yapının seçilmesinin ve PAM'ın rezervuarda oluşturulmasının kararlaştırılmasının ardından, literatürdeki tüm PAM sentezleri taranmış ve rezervuar koşullarında PAM sentezinin operasyonel olarak mümkün olacağı alternatifler değerlendirilmiştir. Alternatif olarak denenen N,N,N',N'-tetrametilenetilendiamin (TMEDA) redoks başlatıcı üzerinden PAM sentezi, polimerizasyonun süresinin birkaç dakika oluşu ve operasyonel anlamda dizi içerisini tıkama riski taşımasından dolayı elenmiştir. Seçilen sentez mekanizmasının rezervurda tetiklenmesi gerektiğinden, yapılan ön laboratuvar testleri de değerlendirilerek, PAM sentezi için, persülfat termal başlatıcılar ile

akrilamidin çözeltili polimerizasyonu tekniği üzerinden polimerleştirilmesinin uygun olduğu kararlaştırılmıştır. Termal başlatıcılar olarak, amonyum persülfat (APS), potasyum persülfat (KPS), sodyum persülfat (NaPS) farklı alternatifler olarak belirlenmiştir. Çapraz bağlayıcı olarak ise kromik asetat belirlenmiştir.

- Rezervuara girdikten sonra polimerizasyonun olabildiğince geç başlaması ve penetrasyon derinliğinin artırılması için, polimerizasyon zamanını ötelemek adına, rezervuar sıcaklığıyla aktifleşecek olan başlatıcıları baskılayacak geciktirici (retarder) alternatifler araştırılmış ve potasyum ferrisiyanür'ün etkili olduğu deneylerle tespit edilmiştir.
- Başlatıcıların aktifleşmesi sonrası polimerizasyonun ve jelleşmenin gerçekleşeceği rezervuar ortamında karşılaşılabilecek tüm muhtemel bileşenlerin (pH, sıcaklık, shear, tuzluluk, basınç) polimerizasyon üzerindeki etkisini araştırmak, aynı zamanda derişim, başlatıcı türü, atmosfer ( $O_2 - N_2$ ), su türü gibi değişkenlerin polimerizasyona etkisini belirlemek için amacıyla statik koşullarda kontrollü deneyler tasarlanmış ve gerçekleştirilmiştir.
- Polimerizasyonun o koşullarda mümkün olup olmadığının öncelikli olarak belirlenmesinin hedeflendiği statik deneylerde, plastik viallerde oluşturularak su banyosu ya da fırında polimerizasyona bırakılan karışımların kıvam almaya başladığı an, polimerizasyonun başladığı an olarak kayıt edilmiş ve gözle kabaca yapılan bu ölçümler, değişkenlerin polimerizasyon ve polimerizasyon zamanı üzerindeki etkisini kabaca belirlemek ve kıyaslamak noktasında değerlendirilmiştir.
- Yapılan statik deneyler neticesinde, minimum derişimlerle en güçlü jel yapının elde edildiği en etkili oranın, monomer için 1.565 mol/L, başlatıcı/monomer oranı olarak 0.00035 mol/mol, çapraz bağlayıcı için ise 650  $\mu$ L/L olduğu belirlenmiştir.
- Daha sonra yapılan kontrollü deneylerde çapraz bağlayıcının ortamda olmasının polimerizasyon başlama zamanı üzerinde etkisi olmadığı tespit edilmiştir.
- Basınç ve shear dışındaki değişkenlerin etkisinin ölçüldüğü statik koşullarda yapılan tüm polimerizasyon çalışmaları olumlu sonuçlanmış ve termal başlatıcılar üzerinden tasarlanan PAM sentezinin tüm bu koşullarda mümkün olduğu görülmüştür.
- Kaba ölçüm tekniğine dayanan statik koşullardaki deneyler neticesinde,
  - başlatıcıların aktifleşme sırasının APS – KPS – NaPS şeklinde olduğu

- polimerizasyonun tatlı su ortamında atık su ortamına göre çok daha erken başladığı,
- polimerizasyonun 50°C'de, 60°C'ye göre neredeyse üç kat geç sürede başladığı,
- ortamdan oksijenin uzaklaştırılmasının polimerizasyon süresini neredeyse yarıya düşürdüğü,
- tuzluluğun belli bir derişime kadar polimerizasyon üzerinde geciktirici etkisi varken, 40.000 ppm tuzluluk değerinden sonra oluşturulan deney setlerinde tuzluluk arttıkça polimerizasyon başlama zamanının daha erkene çekildiği,
- pH asidik bölgeye doğru ilerledikçe polimerizasyon süresinin kısaldığı, pH bazik bölgeye doğru ilerlerken ise polimerizasyon süresinin önce uzadığı daha yüksek pH değerlerinde ise kısaldığı,
- başlatıcı/monomer oranının iki kat alındığı durumda polimerizasyon başlama zamanının öne çekildiği fakat oluşan jel yapının daha yumuşak formda olduğu,
- başlatıcı/monomer oranının yarıya indirildiği durumda polimerizasyon başlama süresinin uzadığı, ortaya daha sert bir yapının çıktığı, başlatıcı/monomer oranının daha da seyreltildiği durumlarda atık su koşullarında polimerizasyonun gerçekleşmediği ve tatlı su koşullarında oluşan yapının ise oldukça akışkan olduğu tespit edilmiştir.
- Statik koşullarda oluşturulan kontrollü deneylerle, tasarlanan PAM sentezinin rezervuarda karşılaşılması muhtemel hemen hemen tüm koşullarda gerçekleşebilirliği kanıtlanmış ve değişkenlerin etkisi kabaca kıyaslanmıştır. Sahada uygulanması planlanan operasyonun tasarlanabilmesi için, tüm değişkenlerin etkisinin dinamik koşullarda hassas şekilde takip edilmesi gerektiğinden, tüm değişkenler için polimerizasyon başlama anlarının ( $r_1$ ) saniye bazında takip edilebileceği reometrik ölçümlere dayanan kontrollü deneyler tasarlanmış ve gerçekleştirilmiştir.
- Yapılan dinamik koşullardaki deneyler neticesinde,
  - statik koşulları teyit eder şekilde, başlatıcı aktifleşme zamanlarının, persülfata bağlanan atomların yarıçapıyla ters orantılı olacak şekilde, APS, KPS ve NaPS şeklinde sıralandığı,

- 60°C’de, oksijenin ortamdan uzaklaştırılmadığı deneylerde, tatlı su ortamında polimerizasyonun 15-20 dakika arasında başladığı, atık su ortamında ise 50-70 dakika arasında başladığı, bunun atık su ortamındaki yüklü iyon derişiminin başlatıcı – monomer etkileşimini baskılamasından kaynaklandığı, bu durumun aynı zamanda atık suda oluşan polimer zincirlerinin dağılımının daha heterojen olmasına yol açtığı,
- hem tatlı su hem de atık suda 60°C’de gerçekleştirilen deneylerde oluşan jel yapıların, Syddansk jel kodlamasında “sert jel” grubuna giren I ve üzeri yapıda olduğu,
- 60°C’de, oksijenin ortamdan uzaklaştırıldığı deneylerde, tatlı su ortamında polimerizasyonun 5-8 dakika arasında başladığı, atık su ortamında ise 15-40 dakika arasında başladığı, operasyonel anlamda erken polimerizasyon tercih edilmediğinden, başlatıcı etkinliğini belli bir oranda azaltsa dahi, ortaya çıkan polimer yapının tatmin edici uzunlukta oluşundan dolayı, oksijenin polimerizasyon ortamından uzaklaştırılmasının gerekli olmadığı,
- oksijenin ortamdan uzaklaştırılmadığı tatlı su ortamındaki deneylerde, polimerizasyonun, 60°C’de, 15-20 dakika arasında başladığı, 50°C’de, 35-45 dakika arasında başladığı, 40°C’de ise 150. Dakikadan sonra başladığı,
- kuyubaşı – rezervuar arası termal gradiyanti akış hızı ile ilişkilendirecek şekilde kurgulanan 30°C’den 60°C’ye 1°C/dakika ve 2°C/dakika artışın yansıtıldığı kontrollü deneylerde, termal başlatıcıların 60°C aralığına yaklaşıp kadar aktifleşmedikleri, bunun sahadaki karşılığının dizi içerisinde polimerizasyonun başlamayacağı olduğu,
- dinamik koşulların shear etkisinin, çözelti içerisinde neredeyse numune kabının çeperine dayalı konumda dönen milin dönüş hızının 2 s<sup>-1</sup>, 20 s<sup>-1</sup>, 200 s<sup>-1</sup> ayarlanarak ölçüldüğü kontrollü shear deneylerinde, shearın polimerizasyon başlama zamanı üzerinde çok belirgin bir etkisinin olmadığı fakat shear ile jel yapının sertliğinin ters orantılı olduğu ve bunun da oluşan zincirlerin shear etkisiyle parçalanmasından kaynaklandığı,
- tuzluluğun, statik deneylere paralel olarak, belli bir derişime kadar geciktirici etki yaptığı, sonraki tuzluluk seviyelerinde bu etkinin terse döndüğü,



- karışım pH'sı asidik kısma kaydıka polimerizasyon başlama zamanının 5-10 dakika aralığı ile nötr koşullardan bile daha önce gerçekleştiğı, bazik bölgede ise nötr bölgeden uzaklaştıkça  $r_i$ 'nin arttığı,
- başlatıcı derişiminin artırılmasının, polimerizasyon zamanını biraz öne çekmesine rağmen daha kısa zincirler oluşturduğu, başlatıcı derişiminin azaltılmasının ise polimerizasyonun zamanını biraz geciktirip daha uzun zincirler oluşturduğu, fakat bunun belli bir noktadan sonra daha kısa zincirler oluşması nedeniyle, seyrelmelerin yaşanacağı dinamik akış ortamlarında başlatıcı/monomer oranının optimum seviyede tutulmasının zorunlu olduğu sonuçlarına varılmıştır.
- Üretilen polimerlerin karakterizasyon çalışması kapsamında, çekilen FTIR spektrumları, oluşan yapının PAM olduğunu açık şekilde tanımlamıştır. Ayrıca TPAO Ar-Ge Merkezi'nde sentezlenen ürünlerin, saf lisanslı PAM ürün ve akrilamid ile örtüştürülen FTIR çekimlerinin tam olarak çakışması, üretilen PAM yapının saflığını teyit etmiştir.
- Kuhn-Mark-Houwink-Sakurada yöntemiyle yapılan ortalama mol kütlesi belirleme çalışması neticesinde, farklı değişkenlerin etkisinin test edildiğı kontrollü deneylerde üretilen PAM yapılarının  $2-8 \cdot 10^6$  g/mol aralığında olduğu bulunmuştur. Bu çalışmada, en yüksek mol kütlesinin ortamdaki oksijenin uzaklaştırıldığı tatlı su koşullarında olduğu görülmüştür. Ayrıca başlatıcı miktarını yarıya indirmenin zincir boyunu uzattığı, shear artışının zincir boyunu kısalttığı, atık suyun daha kısa zincirler oluşmasına yol açtığı, tuzluluğun belli bir aralıkta daha kısa zincirler oluşturduğu bu çalışma neticesinde teyit edilmiştir.
- Statik ve dinamik koşullarda sınırları belirlenen ve rezervuar koşullarında gerçekleşmesi mümkün gözükken sentez mekanizması, hedef sahadan alınan karot, tapa, atık su ve petrol ile oluşturulan gerçek saha koşullarını simüle eden gözenekli akış ortamında test edilmiştir. Laboratuvarda oluşturulan saha koşullarında performans testine öncelikle tapalarda akış testiyle başlanmış ve polimerizasyonun o koşullarda gerçekleştiğı ispatlanmıştır. Bu durum akış öncesi ve sonrası yapılan CT çekimleriyle görselleştirilmiştir.
- Akış testinde kullanılan tapalar SEM altında incelenmiş ve jel dokunun  $15 \mu\text{m}$ 'ye kadar gözenekleri tıkadığı ölçeklendirmelerle tespit edilmiştir. EDS çalışması ile de jel yapının atık su ortamında bile gerçekleştiğı kanıtlanmıştır.

- Sahaya taşınma aşamasına gelen çalışmanın, sahada sergileyeceği performansı belirlemek amacıyla petrol-su doygunluğuna getirilerek 6 hafta yaşlandırılan tam çap karot üzerinde yapılan öteleme testlerinde, normal akış kanallarının tıkanması başarılarak ilave %17 petrol kurtarımı sağlanmıştır.
- Karot öteleme testinde 1.8 mD olan atık su geçirgenliğinin, jel enjeksiyonu sonrası 0.2 mD'ye düşmesi, karottaki bir çok su kanalının kapatıldığını göstermiştir. Bu durum karotun tam ve yarılanmış hallerinin fiziksel kontrolü esnasında da gözle tespit edilmiştir. Aynı karottan alınan ince kesitlerin mikroskop görüntüleri, karotta gerçekleşen etkin tıkama işlemini teyit edecek sonuçlar sergilemiştir. Deforme edici aşamalardan sonra oluşturulan ince kesit numunelerinde jel yapının korunmuş olması, tasarlanan jel yapının mukavemetinin oldukça yüksek olduğunu göstermiştir.
- Laboratuvar çalışmaları neticesinde, tasarlanan polimer jel çalışması, gerekli kimyasalların tedariki, aday saha ve kuyuların belirlenmesi, ekipmanların hazırlanması sonrası 6 pilot kuyuda uygulanmak üzere sahaya taşınmıştır. Pandemi koşullarının sınırlamalarından kaynaklı zorunlu gecikmelerin yaşandığı süreç 2022 yılı sonbaharında tamamlanmıştır.
- Yapılan değerlendirmeler sonunda, tasarlanan uygulamanın Güneydoğu Anadolu Bölgesi'nde yer alan GZ ve BR sahalarında uygulanması kararlaştırılmıştır. Hem su üretiminin azaltılmasına olan katkısının hem de süpürme verimliliğine etkisinin belirlenmesi için, GZ sahasında 74 no'lu atık su enjeksiyon kuyusu, 16 ve 62 no'lu petrol üretim kuyuları, BR sahasında 19 no'lu gaz enjeksiyon kuyusu ve 223 ve 349 no'lu petrol üretim kuyusu aday kuyular olarak belirlenmiştir.
- Tüm kuyularda pilot saha çalışması başarıyla tamamlanmış ve kuyuların operasyon sonrası performansları takibe alınmıştır. GZ-74 atık su enjeksiyon kuyusunun bağlantılı olduğu günlük net 50 bbl petrol üretim oranına sahip GZ-89 no'lu kuyunun, operasyondan sonra hiç petrol kesmediği ve GZ-74 kuyusu ile olan kaçak zonu bağlantısının kesildiği açık şekilde teyit edilmiştir. Bu durum atık su enjeksiyon kuyusunda süpürme verimliliği bakımından tasarlanan uygulamanın başarısını açık şekilde göstermiştir.
- GZ-16 kuyusunda operasyon sonrası su yüzdesi daha düşük seviyelerde seyretmiş ve sadece Aralık ayında ilave yaklaşık 400 bbl petrol üretmiştir.
- GZ-62 kuyusunda operasyon sonrası su yüzdesi daha düşük seviyelerde seyretmiş ve sadece Aralık ayında ilave yaklaşık 350 bbl petrol üretmiştir.

- GZ-16 ve GZ-62 kuyularında operasyon esnasında yaşanan pompa arızalarından dolayı istenilen seviyede enjeksiyon yapılamamasına rağmen, operasyon öncesinden daha düşük su oranlarıyla üretime geçilmesi ve bunun devam ediyor olması, düşük geçirgenlikli bu tarz kuyular için tasarlanan uygulamanın atık su gelişini azaltma noktasında başarılı olduğunu kanıtlamıştır.
- %100 su üretimi nedeniyle terk olan BR-223 kuyusu, operasyon sonrası Aralık ayı içerisinde %75 ortalama su oranıyla üretim yapmış ve ilave yaklaşık 250 bbl petrol üretmiştir. Bir su kaynağıyla temashlı olduğundan dolayı petrol kestiği bilinen kuyunun operasyon sonrası petrol üretmeye başlaması, kuyuyu suya boğan bağlantının yapılan operasyon ile tıklandığını göstermiştir.
- Kuyubaşı enjeksiyon basıncının aynı manifold basıncı ve choke'da operasyon öncesi 480 psi'den operasyon sonrasında 650 psi'ye çıktığı BR-19 no'lu CO<sub>2</sub> enjeksiyon kuyusu, rezervuarda gazın yıllardır verimsiz olarak aktığı kanallar tıkanarak daha yüksek süpürme verimliliğine taşınmıştır. Kuyubaşı basıncındaki %35'lik artış, gaz akış kanallarının gözenek boğazının büyük olduğu kısmının etkili oranda tıklandığını göstermiştir.
- %98 su yüzdesi ile üretim yapan BR-349 kuyusu, operasyon sonrası %60 gibi oldukça düşük su yüzdesiyle üretime alınmıştır ve Aralık ayı içerisinde ortalama %75 su oranıyla üretim yapmıştır. Bu durum saha üretimine, Aralık ayı için ilave yaklaşık 450 bbl petrol olarak yansımıştır.
- Operasyon sonrası uygulama yapılan hiç bir kuyudan, üretime alındıktan sonra polimer karışımı ya da jel yapının gelmemesi, oluşturulan jel yapının rezervuarda kararlı şekilde tutunduğunu göstermiştir.
- Yapılan pilot saha çalışması, “*in situ* polimerization and gelation” olarak tasarlanan polimer jel sisteminin, hedefine uygun olarak hem istenmeyen atık su üretimiyle mücadelede hem de enjeksiyon kuyularının süpürme verimini arttırmada başarılı olduğunu kanıtlayan sonuçlar üretmiştir.
- Laboratuvar çalışmalarının ve tedarik sürecinin pandemi dönemine denk geldiği bu tez çalışması, tüm kısıtlamalara rağmen, başarılı bir tasarımı pilot saha uygulaması ile destekleyerek, sektöre yeni bir çözümü sunarak tamamlanmıştır.

Çalışmanın saha sonuçlarının değerlendirme süreci tamamlandıktan ve olumlu sonuçların sürdürülebilirliği kanıtlandıktan sonra finansal analizi yapılması ve tatmin edici veriler elde edildikten sonra, benzer tüm sahalarda yaygın olarak uygulamaya alınması planlanmaktadır.

## 6. KAYNAKLAR

- [1] A. Shoten, New Edition of Polymer Dictionary, Society for High Polymers, ed., ss. 129. **1988**.
- [2] A. Khademhosseini, U. Demirci, Gels Handbook: Fundamentals, Properties and Applications. World Scientific Pub Co Inc. ISBN 9789814656108. **2016**.
- [3] S. Seiffert, Supramolecular Polymer Networks and Gels. Springer. ASIN B00VR5CMW6 **2015**.
- [4] J.D. Ferry, Viscoelastic Properties of Polymers. New York: Wiley. ISBN 0471048941 **1980**.
- [5] D. Harper, "Online Etymology Dictionary: gel". Online Etymology Dictionary. Retrieved 2013-12-09 **2013**.
- [6] R.G. Jones, J. Kahovec, R. Stepto, E.S. Wilks, M. Hess, T. Kitayama, W.V. Metanomski, IUPAC. Compendium of Polymer Terminology and Nomenclature, IUPAC Recommendations 2008 (the "Purple Book") (PDF). RSC Publishing, Cambridge, UK. **2008**.
- [7] S. Slomkowski, J.V. Alemán, R.G. Gilbert, M. Hess, K. Horie, R.G.Jones, "Terminology of polymers and polymerization processes in dispersed systems (IUPAC Recommendations 2011)" (PDF). Pure and Applied Chemistry. 83 (12): 2229–2259. **2011**.
- [8] K. Kajiwara, Y. Osada, Gels Handbook, Volume 1- Elsevier Science: ss. 4-23 **2000**.
- [9] A. Joseph, J.A. Ajienka, A Review of Water Shutoff Treatment Strategies in Oil Fields. Presented at the Annual SPE International Conference and Exhibition, Tinapa-Calaber, Nigeria, 31 July–7 August **2010**.
- [10] Ahmad, N.; Al-Shabibi, H.; Malik, S. Comprehensive Diagnostic and Water Shut-off in Open and Cased Hole Carbonate Horizontal Wells. Presented at the Abu Dhabi International Petroleum Exhibition and conference, Abu Dhabi, UAE, 11–12 November 2012. Ezell, R.G., McCormick, C.L., **2007**.
- [11] F.B. Thomas, D.B. Bennion, G.E. Anderson, B.T. Meldrum, W.J. Heaven, Water Shut-off Treatments-Reduce Water and Accelerate Oil Production. J. Can. Pet. Technol. 39 (**2000**) 25–29.
- [12] D. Permana, G. Ferdian, M. Aji, E. Siswati, Extracting Lessons Learned of 35 Water Shut-off Jobs in Mature Fields to Improve Success Ratio of Water Shut-off

- Job. Presented at the SPE/IATMI Asia Pacific Oil & Gas Conference and Exhibition, Bali, Indonesia, 20–22 October **2015**.
- [13] D. Sydansk, L. Romero-Zeron, Reservoir Conformance Improvement, 1<sup>st</sup> ed.; Society of Petroleum Engineers: Richardson, TX, USA, **2011**.
- [14] R.S. Seright, R.H. Lane, R.D. Sydansk, A Strategy for Attacking Excess Water Production. SPE-84966-PA. SPE Prod. Facil. 18 (**2003**) 158–169.
- [15] M.J. Economides, A.D. Hill, C. Ehlig-Economides, Petroleum Production Systems, 18th ed.; Prentice Hall PTR: Upper Saddle River, NJ, USA, **2008**.
- [16] B. Guo, W.C. Lyons, A. Ghalambor, Petroleum Production Engineering a Computer-Assisted Approach; Gulf Professional Publishing: Houston, TX, USA, **2007**.
- [17] S. Fakher, Y. Elgahawy, H. Abdelaal, A. Tonbary, A. Imqam, Reducing Excessive Water Production Associated with Gas Hydrate Reservoirs Using a Thermal In-Situ Heating-Inhibitor Method. Presented at the SPE Kingdom of Saudi Arabia Annual Technical Symposium and Exhibition, Dammam, Saudi Arabia, 23–26 April **2018**.
- [18] A. Burov, W. Kharrat, N.A. Hussein, Innovative Coiled Tubing Water Shutoff Techniques in Horizontal Wells. Presented at the SPE International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control, Lafayette, LA, USA, 15–17 February **2012**.
- [19] Y.C. Yortsos, Y. Choi, Z. Yang, P.C. Shah, Analysis and Interpretation of Water/Oil Ratio in Waterfloods. SPE J. 4 (**1999**) 413–424.
- [20] M. Fayzullin, P. Toppel, J. Gonzalez, S. Egger, Understanding Excessive Water Production in Highly Faulted Mature Gas Condensate Field: From Well Operations to Revival of Integrated History Matching. Presented at the IADC/SPE Asia Pacific Drilling Technology Conference, Bangkok, Thailand, 25–27 August **2014**.
- [21] J.D. Olarte, S. Haldar, R. Said, M. Ahmed, A. Burov, J. Stuker, W. Kharrat, H. Wortman, New Approach of Water Shut off Techniques in Open Holes and World First Applications of Using Fiber Optic Services With Tension-Compression Sub. Presented at SPE/DGS Saudi Arabia Section Technical Symposium and Exhibition, Al-Khobar, Saudi Arabia, 15–18 May **2011**.
- [22] A. Al-Zain, J. Duarte, S. Haldar, Successful Utilization of Fiber Optic Telemetry Enabled Coiled Tubing for Water Shut-off on a Horizontal Oil Well in Ghawar

- Field. Presented at the SPE Saudi Arabia Section Technical Symposium, Al-Khobar, Saudi Arabia, 9–11 May **2009**.
- [23] M.A. Al Hasani, S.R. Al Khayari, R. Al Maamari, Diagnosis of Excessive Water Production in Horizontal Wells Using WOR Plots. IPTC-11958-MS. Presented at the International Petroleum Technology Conference, Kuala Lumpur, Malaysia, 3–5 December **2008**.
- [24] A. Zeinijahromi, P. Bedrikovetski, Controlling Excessive Water Production Using Induced Formation Damage. Presented at the SPE European Formation Damage Conference and Exhibition, Budapest, Hungary, 3–5 June **2015**.
- [25] L.M. Surguchev, Water Shut-Off: Simulation and Laboratory Evaluation. Presented at the European Petroleum Conference, The Hague, The Netherlands, 20–22 October **1998**.
- [26] Y. Sun, Y. Fang, A. Chen, Gelation Behavior Study of a Resorcinol-Hexamethyleneteramine Crosslinked Polymer Gel for Water Shut-Off Treatment in Low Temperature and High Salinity Reservoirs. *Energies* 10 (**2017**) 913.
- [27] A.M. Al-Dhafeeri, H.A. Nasr-El-Din, A.M. Al-Harith, Evaluation of Rigless Water Shutoff Treatments to be Used in Arab-C Carbonate Reservoir in Saudi Arabia. Presented at the CIPC/SPE Gas Technology Symposium 2008 Joint Conference, Calgary, AB, Canada, 16–19 June **2008**.
- [28] R.B. Needham, C.B. Threlkeld, J.W. Gall, Control of water mobility using polymers and multivalent cations. SPE 4747-MS, **1974**.
- [29] Ecological Analysts Inc. The sources, chemistry, fate, and effects of chromium in aquatic environments. Washington D C: American Petroleum Institute, **1981**.
- [30] R.D. Sydansk, A new conformance-improvement-treatment chromium (III) gel technology. SPE 17329-MS, **1988**.
- [31] G.P. Southwell, S.M. Posey, Applications and results of acrylamide-polymer/chromium (III) carboxylate gels. SPE 27779-MS, **1994**.
- [32] S.M. Vargas-Vasquez, L.B. Romero-Zeran, A review of the partly hydrolyzed polyacrylamide (III) acetate polymer gels. *Petroleum Science and Technology*, 26(4): (**2008**) 481–498.

- [33] M. Cheng, C. Wang, C.S. McCool et al. Modeling of pre-gel aggregate growth during the gelation of a polyacrylamide- chromium (III) acetate gel system using the theory of branching processes. SPE 93354-MS, **2005**.
- [34] Chang P W, Gruetzmacher G D, Meltz C N, et al. Enhanced hydrocarbon recovery by permeability modification with phenolic gels: US, 4708974A. **1984**
- [35] F.S. Seright, F.D. Martin, Fluid diversion and sweep improvement with chemical gels in oil recovery processes. New Mexico: Petroleum Research Center, **1991**.
- [36] Y. Zhuang, S.N. Pandey, C.S. McCool et al. Permeability modification with sulfomethylated resorcinol-formaldehyde gel system. SPE Reservoir Evaluation & Engineering, 3(5): (**2000**) 386–393.
- [37] R.D. Hutchins, H.T. Dovan, B.B.Sandiford, Field applications of high temperature organic gels for water control. SPE 35444-MS, **1996**.
- [38] H.T. Dovan, R.D. Hutchins, B.B.Sandiford, Delaying gelation of aqueous polymers at elevated temperatures using novel organic crosslinkers. SPE 37246-MS, **1997**.
- [39] J.C. Morgan, P.L. Smith, D.G. Stevens, Chemical adaptation and development strategies for water and gas shut-off gel systems. Ambleside: 6th International Symposium, **1997**.
- [40] M. Hardy, W. Botermans, P.Smith, New organically cross-linked polymer system provides competent propagation at high temperature in conformance treatments. SPE 39690, **1998**.
- [41] A.M. Al-Dhafeeri,- H.A. Nasr-El-Din, A.M. Al-Harith, Evaluation of rigless water shutoff treatments to be used in Arab-C carbonate reservoir in Saudi Arabia. SPE 114331-MS, **2008**.
- [42] M.H. Alqam, H.A. Nasr-El-Din, J.D.Lynn, Treatment of super K zones using gelling polymers. SPE 64989-MS, **2001**.
- [43] E.D. Dwyann, M.E. Don, S.E. Larry, Global field results of a polymeric gel system in conformance applications. SPE 101822-MS, **2006**.
- [44] J.V. Estuardo, I.J.A. Santillan, Organically crosslinked polymer system for water reduction treatments in Mexico. SPE 104134-MS, **2006**.

- [45] G. Herth, G. Schornick, F. Buchholz, "Polyacrylamides and Poly(Acrylic Acids)". Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim: Wiley-VCH. pp. 1–16. (2015) doi:10.1002/14356007.a21\_143.pub2.
- [46] B. Xiong, R.D. Loss, D. Shields, T. Pawlik, R. Hochreiter, A. L. Zydney, M. Kumar, Polyacrylamide Degradation and Its Implications in Environmental Systems, *Clean Water*. (2018) doi:10.1038/s41545-018-0016-8
- [47] C. Gaillard, F. Strauss, Ethanol precipitation of DNA with linear polyacrylamide as carrier, *Nucleic Acids Research*, 18 (2): (1990) 378. doi:10.1093/nar/18.2.378.
- [48] A. Muterko, Selective precipitation of RNA with linear polyacrylamide, *Nucleosides, Nucleotides & Nucleic Acids*, 41 (1): (2022) 61–76. doi:10.1080/15257770.2021.2007397
- [49] M. Alger, *Polymer Science Dictionary*, 3<sup>rd</sup> edition, ss. 619, DOI 10.1007/978-94-024-0893-5, (2017).
- [50] I. Blagodatskikh, V. Tikhonov, E. Ivanova, K. Landfester, A. Khokhlov, New Approach to the Synthesis of Polyacrylamide in Miniemulsified Systems, *Macromolecular Rapid Communications*, 27: (2006) 1900–1905.
- [51] D.I. Fortenberry, J.A. Pojman, Solvent-Free Synthesis of Polyacrylamide by Frontal Polymerization, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 38: (2000) 1129–1135.
- [52] A. Singh, Synthesis and Applications of Polyacrylamide Gels Catalyzed by Silver Nitrate, *Journal of Applied Polymer Science*, 119: (2011) 1084–1089.
- [53] X. Peng, Z. Tao, X. Peng, Water-Soluble Copolymers. V. Synthesis of Low Molecular Weight Amphoteric Polyacrylamide by Foamed Copolymerization, *Journal of Applied Polymer Science*, 118: (2010) 159–164.
- [54] T. Wada, H. Sekiya, S. Machi, Synthesis of High Molecular Weight Polyacrylamide Flocculant by Radiation Polymerization, *Journal of Applied Polymer Science*, 20: (1976) 3233-3240.
- [55] Y. Liao, H. Zheng, L. Dai, F. Li, G. Zhu, Q. Guan, Y. Sun, X. Tang, Hydrophobically Modified Polyacrylamide Synthesis and Application in Water Treatment, *Asian Journal of Chemistry*, 26(18): (2014) 5923-5927.
- [56] Z. Jiang, J. Zhu, Cationic Polyacrylamide: Synthesis and Application in Sludge Dewatering Treatment, *Asian Journal of Chemistry*; 26(3): (2014) 629-633.



- [57] G. H. Alnuaimi, Synthesis and Solution Characterization of Water-Soluble Polyacrylamide and Its Applications in Oil Industries (2005).Theses. 384. [https://scholarworks.uaeu.ac.ae/all\\_theses/384](https://scholarworks.uaeu.ac.ae/all_theses/384)
- [58] K. Zhang, G. Zhang, Z. Li, J. Hou, Laboratory Evaluation of a Low pH and Low Polymer Concentration Zirconium-CMHPG Gel System for Hydraulic Fracturing, Energy Fuels, 2019, DOI: 10.1021/acs.energyfuels.9b02419
- [59] A. Adewummi, A. Sultan, S. Ísmaíl, Performance of fly ash based polymer gels for water reduction in enhanced oil recovery: Gelation kinetics and dynamic rheological studies, Korean Journal of Chemical Engineering; May (2017) DOI: 10.1007/s11814-017-0071-8

## EK 1 – Dinamik Deneylerde Kullanılan Kontrollü Deney Setleri

	AM	APS	KPS	NaPS	X- Linker CrAc	Fresh Water	Waste Water	Atmos. (N <sub>2</sub> & O <sub>2</sub> )	T (°C)	Salinity	pH	Shear	P (psi)	Conc.
<b>HK #</b>	+	+	+	+	-	+	+	+	-	-	-	-	+	+
<b>1</b>	16,686	0.02	-	-	-	+	-	O <sub>2</sub>	60	-	7	0	14	
<b>2</b>	16,686	0.02	-	-	-	-	+	O <sub>2</sub>	60	-	7	0	14	
<b>3</b>	16,686	-	0.02	-	-	+	-	O <sub>2</sub>	60	-	7	0	14	
<b>4</b>	16,686	-	0.02	-	-	-	+	O <sub>2</sub>	60	-	7	0	14	
<b>5</b>	16,686	-	-	0.02	-	+	-	O <sub>2</sub>	60	-	7	0	14	
<b>6</b>	16,686	-	-	0.02	-	-	+	O <sub>2</sub>	60	-	7	0	14	
<b>7</b>	16,686	0.02	-	-	-	+	-	O <sub>2</sub>	50	-	7	0	14	
<b>8</b>	16,686	0.02	-	-	-	-	+	O <sub>2</sub>	50	-	7	0	14	
<b>9</b>	16,686	-	0.02	-	-	+	-	O <sub>2</sub>	50	-	7	0	14	
<b>10</b>	16,686	-	0.02	-	-	-	+	O <sub>2</sub>	50	-	7	0	14	
<b>11</b>	16,686	-	-	0.02	-	+	-	O <sub>2</sub>	50	-	7	0	14	
<b>12</b>	16,686	-	-	0.02	-	-	+	O <sub>2</sub>	50	-	7	0	14	
<b>13</b>	16,686	0.02	-	-	-	+	-	O <sub>2</sub>	40	-	7	0	14	
<b>14</b>	16,686	0.02	-	-	-	-	+	O <sub>2</sub>	40	-	7	0	14	
<b>15</b>	16,686	-	0.02	-	-	+	-	O <sub>2</sub>	40	-	7	0	14	
<b>16</b>	16,686	-	0.02	-	-	-	+	O <sub>2</sub>	40	-	7	0	14	
<b>17</b>	16,686	-	-	0.02	-	+	-	O <sub>2</sub>	40	-	7	0	14	
<b>18</b>	16,686	-	-	0.02	-	-	+	O <sub>2</sub>	40	-	7	0	14	
<b>19</b>	16,686	0.02	-	-	-	+	-	O <sub>2</sub>	30	-	7	0	14	
<b>20</b>	16,686	0.02	-	-	-	-	+	O <sub>2</sub>	30	-	7	0	14	
<b>21</b>	16,686	-	0.02	-	-	+	-	O <sub>2</sub>	30	-	7	0	14	
<b>22</b>	16,686	-	0.02	-	-	-	+	O <sub>2</sub>	30	-	7	0	14	
<b>23</b>	16,686	-	-	0.02	-	+	-	O <sub>2</sub>	30	-	7	0	14	
<b>24</b>	16,686	-	-	0.02	-	-	+	O <sub>2</sub>	30	-	7	0	14	

	AM	APS	KPS	NaPS	X- Linker CrAc	Fresh Water	Waste Water	Atmos. (N <sub>2</sub> & O <sub>2</sub> )	T (°C)	Salinity	pH	Shear (rpm/dk)	P (psi)	Conc.
<b>HK #</b>	+	+	+	+	-	+	+	+	-	-	-	-	+	+
<b>25</b>	16,686	0.02	-	-	-	+	-	O <sub>2</sub>	30-60 (1°C/dk)	-	7	120	14	
<b>26</b>	16,686	0.02	-	-	-	-	+	O <sub>2</sub>	30-60 (1°C/dk)	-	7	120	14	
<b>27</b>	16,686	-	0.02	-	-	+	-	O <sub>2</sub>	30-60 (1°C/dk)	-	7	120	14	
<b>28</b>	16,686	-	0.02	-	-	-	+	O <sub>2</sub>	30-60 (1°C/dk)	-	7	120	14	
<b>29</b>	16,686	-	-	0.02	-	+	-	O <sub>2</sub>	30-60 (1°C/dk)	-	7	120	14	
<b>30</b>	16,686	-	-	0.02	-	-	+	O <sub>2</sub>	30-60 (1°C/dk)	-	7	120	14	
<b>31</b>	16,686	0.02	-	-	-	+	-	O <sub>2</sub>	30-60 (2°C/dk)	-	7	120	14	
<b>32</b>	16,686	0.02	-	-	-	-	+	O <sub>2</sub>	30-60 (2°C/dk)	-	7	120	14	
<b>33</b>	16,686	-	0.02	-	-	+	-	O <sub>2</sub>	30-60 (2°C/dk)	-	7	120	14	
<b>34</b>	16,686	-	0.02	-	-	-	+	O <sub>2</sub>	30-60 (2°C/dk)	-	7	120	14	
<b>35</b>	16,686	-	-	0.02	-	+	-	O <sub>2</sub>	30-60 (2°C/dk)	-	7	120	14	
<b>36</b>	16,686	-	-	0.02	-	-	+	O <sub>2</sub>	30-60 (2°C/dk)	-	7	120	14	
<b>37</b>	16,686	0.02	-	-	-	+	-	O <sub>2</sub>	30-60 (3°C/dk)	-	7	120	14	
<b>38</b>	16,686	0.02	-	-	-	-	+	O <sub>2</sub>	30-60 (3°C/dk)	-	7	120	14	
<b>39</b>	16,686	-	0.02	-	-	+	-	O <sub>2</sub>	30-60 (3°C/dk)	-	7	120	14	
<b>40</b>	16,686	-	0.02	-	-	-	+	O <sub>2</sub>	30-60 (3°C/dk)	-	7	120	14	
<b>41</b>	16,686	-	-	0.02	-	+	-	O <sub>2</sub>	30-60 (3°C/dk)	-	7	120	14	
<b>42</b>	16,686	-	-	0.02	-	-	+	O <sub>2</sub>	30-60 (3°C/dk)	-	7	120	14	
<b>43</b>	16,686	0.02	-	-	-	+	-	O <sub>2</sub>	30-60 (4°C/dk)	-	7	120	14	
<b>44</b>	16,686	0.02	-	-	-	-	+	O <sub>2</sub>	30-60 (4°C/dk)	-	7	120	14	
<b>45</b>	16,686	-	0.02	-	-	+	-	O <sub>2</sub>	30-60 (4°C/dk)	-	7	120	14	
<b>46</b>	16,686	-	0.02	-	-	-	+	O <sub>2</sub>	30-60 (4°C/dk)	-	7	120	14	
<b>47</b>	16,686	-	-	0.02	-	+	-	O <sub>2</sub>	30-60 (4°C/dk)	-	7	120	14	
<b>48</b>	16,686	-	-	0.02	-	-	+	O <sub>2</sub>	30-60 (4°C/dk)	-	7	120	14	

	AM	APS	KPS	NaPS	X- Linker CrAc	Fresh Water	Waste Water	Atmos. (N <sub>2</sub> & O <sub>2</sub> )	T (°C)	Salinity	pH	Shear	P (psi)	Conc.
<b>HK #</b>	<b>+</b>	<b>+</b>	<b>+</b>	<b>+</b>	<b>-</b>	<b>+</b>	<b>+</b>	<b>+</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>+</b>	<b>+</b>
49	16,686	0.02	-	-	-	+	-	N <sub>2</sub>	60	-	7	0	14	
50	16,686	0.02	-	-	-	-	+	N <sub>2</sub>	60	-	7	0	14	
51	16,686	-	0.02	-	-	+	-	N <sub>2</sub>	60	-	7	0	14	
52	16,686	-	0.02	-	-	-	+	N <sub>2</sub>	60	-	7	0	14	
53	16,686	-	-	0.02	-	+	-	N <sub>2</sub>	60	-	7	0	14	
54	16,686	-	-	0.02	-	-	+	N <sub>2</sub>	60	-	7	0	14	
55	16,686	0.02	-	-	-	+	-	N <sub>2</sub>	50	-	7	0	14	
56	16,686	0.02	-	-	-	-	+	N <sub>2</sub>	50	-	7	0	14	
57	16,686	-	0.02	-	-	+	-	N <sub>2</sub>	50	-	7	0	14	
58	16,686	-	0.02	-	-	-	+	N <sub>2</sub>	50	-	7	0	14	
59	16,686	-	-	0.02	-	+	-	N <sub>2</sub>	50	-	7	0	14	
60	16,686	-	-	0.02	-	-	+	N <sub>2</sub>	50	-	7	0	14	
61	16,686	0.02	-	-	-	+	-	N <sub>2</sub>	40	-	7	0	14	
62	16,686	0.02	-	-	-	-	+	N <sub>2</sub>	40	-	7	0	14	
63	16,686	-	0.02	-	-	+	-	N <sub>2</sub>	40	-	7	0	14	
64	16,686	-	0.02	-	-	-	+	N <sub>2</sub>	40	-	7	0	14	
65	16,686	-	-	0.02	-	+	-	N <sub>2</sub>	40	-	7	0	14	
66	16,686	-	-	0.02	-	-	+	N <sub>2</sub>	40	-	7	0	14	
67	16,686	0.02	-	-	-	+	-	N <sub>2</sub>	30	-	7	0	14	
68	16,686	0.02	-	-	-	-	+	N <sub>2</sub>	30	-	7	0	14	
69	16,686	-	0.02	-	-	+	-	N <sub>2</sub>	30	-	7	0	14	
70	16,686	-	0.02	-	-	-	+	N <sub>2</sub>	30	-	7	0	14	
71	16,686	-	-	0.02	-	+	-	N <sub>2</sub>	30	-	7	0	14	
72	16,686	-	-	0.02	-	-	+	N <sub>2</sub>	30	-	7	0	14	

	AM	APS	KPS	NaPS	X- Linker CrAc	Fresh Water	Waste Water	Atmos. (N <sub>2</sub> & O <sub>2</sub> )	T (°C)	Salinity	pH	Shear	P (psi)	Conc.
<b>HK #</b>	<b>+</b>	<b>+</b>	<b>+</b>	<b>+</b>	<b>-</b>	<b>+</b>	<b>+</b>	<b>+</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>+</b>	<b>+</b>
73	16,686	0.02	-	-	-	+	-	N <sub>2</sub>	30-60 (1°C/dk)	-	7	100	14	
74	16,686	0.02	-	-	-	-	+	N <sub>2</sub>	30-60 (1°C/dk)	-	7	100	14	
75	16,686	-	0.02	-	-	+	-	N <sub>2</sub>	30-60 (1°C/dk)	-	7	100	14	
76	16,686	-	0.02	-	-	-	+	N <sub>2</sub>	30-60 (1°C/dk)	-	7	100	14	
77	16,686	-	-	0.02	-	+	-	N <sub>2</sub>	30-60 (1°C/dk)	-	7	100	14	
78	16,686	-	-	0.02	-	-	+	N <sub>2</sub>	30-60 (1°C/dk)	-	7	100	14	
79	16,686	0.02	-	-	-	+	-	N <sub>2</sub>	30-60 (2°C/dk)	-	7	100	14	
80	16,686	0.02	-	-	-	-	+	N <sub>2</sub>	30-60 (2°C/dk)	-	7	100	14	
81	16,686	-	0.02	-	-	+	-	N <sub>2</sub>	30-60 (2°C/dk)	-	7	100	14	
82	16,686	-	0.02	-	-	-	+	N <sub>2</sub>	30-60 (2°C/dk)	-	7	100	14	
83	16,686	-	-	0.02	-	+	-	N <sub>2</sub>	30-60 (2°C/dk)	-	7	100	14	
84	16,686	-	-	0.02	-	-	+	N <sub>2</sub>	30-60 (2°C/dk)	-	7	100	14	
85	16,686	0.02	-	-	-	+	-	N <sub>2</sub>	30-60 (3°C/dk)	-	7	100	14	
86	16,686	0.02	-	-	-	-	+	N <sub>2</sub>	30-60 (3°C/dk)	-	7	100	14	
87	16,686	-	0.02	-	-	+	-	N <sub>2</sub>	30-60 (3°C/dk)	-	7	100	14	
88	16,686	-	0.02	-	-	-	+	N <sub>2</sub>	30-60 (3°C/dk)	-	7	100	14	
89	16,686	-	-	0.02	-	+	-	N <sub>2</sub>	30-60 (3°C/dk)	-	7	100	14	
90	16,686	-	-	0.02	-	-	+	N <sub>2</sub>	30-60 (3°C/dk)	-	7	100	14	
91	16,686	0.02	-	-	-	+	-	N <sub>2</sub>	30-60 (4°C/dk)	-	7	100	14	
92	16,686	0.02	-	-	-	-	+	N <sub>2</sub>	30-60 (4°C/dk)	-	7	100	14	
93	16,686	-	0.02	-	-	+	-	N <sub>2</sub>	30-60 (4°C/dk)	-	7	100	14	
94	16,686	-	0.02	-	-	-	+	N <sub>2</sub>	30-60 (4°C/dk)	-	7	100	14	
95	16,686	-	-	0.02	-	+	-	N <sub>2</sub>	30-60 (4°C/dk)	-	7	100	14	
96	16,686	-	-	0.02	-	-	+	N <sub>2</sub>	30-60 (4°C/dk)	-	7	100	14	

	AM	APS	KPS	NaPS	X- Linker CrAc	Fresh Water	Waste Water	Atmos. (N <sub>2</sub> & O <sub>2</sub> )	T (°C)	Salinity	pH	Shear	P (psi)	Conc.
<b>HK #</b>	<b>+</b>	<b>+</b>	<b>+</b>	<b>+</b>	<b>-</b>	<b>+</b>	<b>+</b>	<b>+</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>+</b>	<b>+</b>
<b>97</b>	16,686	0.02	-	-	-	-	+	O <sub>2</sub>	30-60 (1°C/dk)	-	7	0	14	
<b>98</b>	16,686	-	0.02	-	-	-	+	O <sub>2</sub>	30-60 (1°C/dk)	-	7	0	14	
<b>99</b>	16,686	-	-	0.02	-	-	+	O <sub>2</sub>	30-60 (1°C/dk)	-	7	0	14	
<b>100</b>	16,686	0.02	-	-	-	-	+	O <sub>2</sub>	30-60 (1°C/dk)	-	7	3	14	
<b>101</b>	16,686	-	0.02	-	-	-	+	O <sub>2</sub>	30-60 (1°C/dk)	-	7	3	14	
<b>102</b>	16,686	-	-	0.02	-	-	+	O <sub>2</sub>	30-60 (1°C/dk)	-	7	3	14	
<b>103</b>	16,686	0.02	-	-	-	-	+	O <sub>2</sub>	30-60 (1°C/dk)	-	7	6	14	
<b>104</b>	16,686	-	0.02	-	-	-	+	O <sub>2</sub>	30-60 (1°C/dk)	-	7	6	14	
<b>105</b>	16,686	-	-	0.02	-	-	+	O <sub>2</sub>	30-60 (1°C/dk)	-	7	6	14	
<b>106</b>	16,686	0.02	-	-	-	-	+	O <sub>2</sub>	60	-	7	100	14	
<b>107</b>	16,686	-	0.02	-	-	-	+	O <sub>2</sub>	30-60 (1°C/dk)	-	7	100	14	
<b>108</b>	16,686	-	-	0.02	-	-	+	O <sub>2</sub>	30-60 (1°C/dk)	-	7	100	14	
<b>109</b>	16,686	0.02	-	-	-	-	+	O <sub>2</sub>	30-60 (1°C/dk)	-	7	200	14	
<b>110</b>	16,686	-	0.02	-	-	-	+	O <sub>2</sub>	30-60 (1°C/dk)	-	7	200	14	
<b>111</b>	16,686	-	-	0.02	-	-	+	O <sub>2</sub>	30-60 (1°C/dk)	-	7	200	14	
<b>112</b>	16,686	0.02	-	-	-	-	+	O <sub>2</sub>	30-60 (1°C/dk)	-	7	300	14	
<b>113</b>	16,686	-	0.02	-	-	-	+	O <sub>2</sub>	30-60 (1°C/dk)	-	7	300	14	
<b>114</b>	16,686	-	-	0.02	-	-	+	O <sub>2</sub>	30-60 (1°C/dk)	-	7	300	14	
<b>115</b>	16,686	0.02	-	-	-	-	+	O <sub>2</sub>	30-60 (1°C/dk)	-	7	600	14	
<b>116</b>	16,686	-	0.02	-	-	-	+	O <sub>2</sub>	30-60 (1°C/dk)	-	7	600	14	
<b>117</b>	16,686	-	-	0.02	-	-	+	O <sub>2</sub>	30-60 (1°C/dk)	-	7	600	14	
<b>118</b>	16,686	0.02	-	-	-	-	+	O <sub>2</sub>	60	-	7	600	14	
<b>119</b>	16,686	-	0.02	-	-	-	+	O <sub>2</sub>	60	-	7	600	14	
<b>120</b>	16,686	-	-	0.02	-	-	+	O <sub>2</sub>	60	-	7	600	14	

	AM	APS	KPS	NaPS	X- Linker CrAc	Fresh Water	Waste Water	Atmos. (N <sub>2</sub> & O <sub>2</sub> )	T (°C)	Salinity	pH	Shear	P (psi)	Conc.
<b>HK #</b>	<b>+</b>	<b>+</b>	<b>+</b>	<b>+</b>	<b>-</b>	<b>+</b>	<b>+</b>	<b>+</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>+</b>	<b>+</b>
<b>121</b>	16,686	0.02	-	-	-	-	+	O <sub>2</sub>	60	10.000	7	100	14	
<b>122</b>	16,686	-	0.02	-	-	-	+	O <sub>2</sub>	60	10.000	7	100	14	
<b>123</b>	16,686	-	-	0.02	-	-	+	O <sub>2</sub>	60	10.000	7	100	14	
<b>124</b>	16,686	0.02	-	-	-	-	+	O <sub>2</sub>	60	20.000	7	100	14	
<b>125</b>	16,686	-	0.02	-	-	-	+	O <sub>2</sub>	60	20.000	7	100	14	
<b>126</b>	16,686	-	-	0.02	-	-	+	O <sub>2</sub>	60	20.000	7	100	14	
<b>127</b>	16,686	0.02	-	-	-	-	+	O <sub>2</sub>	60	40.000	7	100	14	
<b>128</b>	16,686	-	0.02	-	-	-	+	O <sub>2</sub>	60	40.000	7	100	14	
<b>129</b>	16,686	-	-	0.02	-	-	+	O <sub>2</sub>	60	40.000	7	100	14	
<b>130</b>	16,686	0.02	-	-	-	-	+	O <sub>2</sub>	60	60.000	7	100	14	
<b>131</b>	16,686	-	0.02	-	-	-	+	O <sub>2</sub>	60	60.000	7	100	14	
<b>132</b>	16,686	-	-	0.02	-	-	+	O <sub>2</sub>	60	60.000	7	100	14	
<b>133</b>	16,686	0.02	-	-	-	-	+	O <sub>2</sub>	60	80.000	7	100	14	
<b>134</b>	16,686	-	0.02	-	-	-	+	O <sub>2</sub>	60	80.000	7	100	14	
<b>135</b>	16,686	-	-	0.02	-	-	+	O <sub>2</sub>	60	80.000	7	100	14	
<b>136</b>	16,686	0.02	-	-	-	-	+	O <sub>2</sub>	60	100.000	7	100	14	
<b>137</b>	16,686	-	0.02	-	-	-	+	O <sub>2</sub>	60	100.000	7	100	14	
<b>138</b>	16,686	-	-	0.02	-	-	+	O <sub>2</sub>	60	100.000	7	100	14	
<b>139</b>	16,686	0.02	-	-	-	-	+	O <sub>2</sub>	60	150.000	7	100	14	
<b>140</b>	16,686	-	0.02	-	-	-	+	O <sub>2</sub>	60	150.000	7	100	14	
<b>141</b>	16,686	-	-	0.02	-	-	+	O <sub>2</sub>	60	150.000	7	100	14	
<b>142</b>	16,686	0.02	-	-	-	-	+	O <sub>2</sub>	60	200.000	7	100	14	
<b>143</b>	16,686	-	0.02	-	-	-	+	O <sub>2</sub>	60	200.000	7	100	14	
<b>144</b>	16,686	-	-	0.02	-	-	+	O <sub>2</sub>	60	200.000	7	100	14	

	AM	APS	KPS	NaPS	X- Linker CrAc	Fresh Water	Waste Water	Atmos. (N <sub>2</sub> & O <sub>2</sub> )	T (°C)	Salinity	pH	Shear	P (psi)	Conc.
<b>HK #</b>	<b>+</b>	<b>+</b>	<b>+</b>	<b>+</b>	<b>-</b>	<b>+</b>	<b>+</b>	<b>+</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>+</b>	<b>+</b>
<b>145</b>	16,686	0.02	-	-	-	+	-	O <sub>2</sub>	60	-	1	300	14	
<b>146</b>	16,686	0.02	-	-	-	-	+	O <sub>2</sub>	60	-	1	300	14	
<b>147</b>	16,686	-	0.02	-	-	+	-	O <sub>2</sub>	60	-	1	300	14	
<b>148</b>	16,686	-	0.02	-	-	-	+	O <sub>2</sub>	60	-	1	300	14	
<b>149</b>	16,686	-	-	0.02	-	+	-	O <sub>2</sub>	60	-	1	300	14	
<b>150</b>	16,686	-	-	0.02	-	-	+	O <sub>2</sub>	60	-	1	300	14	
<b>151</b>	16,686	0.02	-	-	-	+	-	O <sub>2</sub>	60	-	3	300	14	
<b>152</b>	16,686	0.02	-	-	-	-	+	O <sub>2</sub>	60	-	3	300	14	
<b>153</b>	16,686	-	0.02	-	-	+	-	O <sub>2</sub>	60	-	3	300	14	
<b>154</b>	16,686	-	0.02	-	-	-	+	O <sub>2</sub>	60	-	3	300	14	
<b>155</b>	16,686	-	-	0.02	-	+	-	O <sub>2</sub>	60	-	3	300	14	
<b>156</b>	16,686	-	-	0.02	-	-	+	O <sub>2</sub>	60	-	3	300	14	
<b>157</b>	16,686	0.02	-	-	-	+	-	O <sub>2</sub>	60	-	5	300	14	
<b>158</b>	16,686	0.02	-	-	-	-	+	O <sub>2</sub>	60	-	5	300	14	
<b>159</b>	16,686	-	0.02	-	-	+	-	O <sub>2</sub>	60	-	5	300	14	
<b>160</b>	16,686	-	0.02	-	-	-	+	O <sub>2</sub>	60	-	5	300	14	
<b>161</b>	16,686	-	-	0.02	-	+	-	O <sub>2</sub>	60	-	5	300	14	
<b>162</b>	16,686	-	-	0.02	-	-	+	O <sub>2</sub>	60	-	5	300	14	
<b>163</b>	16,686	0.02	-	-	-	+	-	O <sub>2</sub>	60	-	9	300	14	
<b>164</b>	16,686	0.02	-	-	-	-	+	O <sub>2</sub>	60	-	9	300	14	
<b>165</b>	16,686	-	0.02	-	-	+	-	O <sub>2</sub>	60	-	9	300	14	
<b>166</b>	16,686	-	0.02	-	-	-	+	O <sub>2</sub>	60	-	9	300	14	
<b>167</b>	16,686	-	-	0.02	-	+	-	O <sub>2</sub>	60	-	9	300	14	
<b>168</b>	16,686	-	-	0.02	-	-	+	O <sub>2</sub>	60	-	9	300	14	
<b>169</b>	16,686	0.02	-	-	-	+	-	O <sub>2</sub>	60	-	11	300	14	
<b>170</b>	16,686	0.02	-	-	-	-	+	O <sub>2</sub>	60	-	11	300	14	
<b>171</b>	16,686	-	0.02	-	-	+	-	O <sub>2</sub>	60	-	11	300	14	
<b>172</b>	16,686	-	0.02	-	-	-	+	O <sub>2</sub>	60	-	11	300	14	
<b>173</b>	16,686	-	-	0.02	-	+	-	O <sub>2</sub>	60	-	11	300	14	
<b>174</b>	16,686	-	-	0.02	-	-	+	O <sub>2</sub>	60	-	11	300	14	
<b>175</b>	16,686	0.02	-	-	-	+	-	O <sub>2</sub>	60	-	13	300	14	
<b>176</b>	16,686	0.02	-	-	-	-	+	O <sub>2</sub>	60	-	13	300	14	
<b>177</b>	16,686	-	0.02	-	-	+	-	O <sub>2</sub>	60	-	13	300	14	
<b>178</b>	16,686	-	0.02	-	-	-	+	O <sub>2</sub>	60	-	13	300	14	
<b>179</b>	16,686	-	-	0.02	-	+	-	O <sub>2</sub>	60	-	13	300	14	
<b>180</b>	16,686	-	-	0.02	-	-	+	O <sub>2</sub>	60	-	13	300	14	

	AM	APS	KPS	NaPS	X- Linker CrAc	Fresh Water	Waste Water	Atmos. (N <sub>2</sub> & O <sub>2</sub> )	T (°C)	Salinity	pH	Shear	P (psi)	Conc.
<b>HK #</b>	+	+	+	+	-	+	+	+	-	-	-	-	+	+
<b>181</b>	16,686	0.04	-	-	-	+	-	O <sub>2</sub>	60	-	7	0	14	
<b>182</b>	16,686	0.04	-	-	-	-	+	O <sub>2</sub>	60	-	7	0	14	
<b>183</b>	16,686	-	0.04	-	-	+	-	O <sub>2</sub>	60	-	7	0	14	
<b>184</b>	16,686	-	0.04	-	-	-	+	O <sub>2</sub>	60	-	7	0	14	
<b>185</b>	16,686	-	-	0.04	-	+	-	O <sub>2</sub>	60	-	7	0	14	
<b>186</b>	16,686	-	-	0.04	-	-	+	O <sub>2</sub>	60	-	7	0	14	
<b>187</b>	33,372	0.02	-	-	-	+	-	O <sub>2</sub>	60	-	7	0	14	
<b>188</b>	33,372	0.02	-	-	-	-	+	O <sub>2</sub>	60	-	7	0	14	
<b>189</b>	33,372	-	0.02	-	-	+	-	O <sub>2</sub>	60	-	7	0	14	
<b>190</b>	33,372	-	0.02	-	-	-	+	O <sub>2</sub>	60	-	7	0	14	
<b>191</b>	33,372	-	-	0.02	-	+	-	O <sub>2</sub>	60	-	7	0	14	
<b>192</b>	33,372	-	-	0.02	-	-	+	O <sub>2</sub>	60	-	7	0	14	
<b>193</b>	16,686	0.005	-	-	-	+	-	O <sub>2</sub>	60	-	7	0	14	
<b>194</b>	16,686	0.005	-	-	-	-	+	O <sub>2</sub>	60	-	7	0	14	
<b>195</b>	16,686	-	0.005	-	-	+	-	O <sub>2</sub>	60	-	7	0	14	
<b>196</b>	16,686	-	0.005	-	-	-	+	O <sub>2</sub>	60	-	7	0	14	
<b>197</b>	16,686	-	-	0.005	-	+	-	O <sub>2</sub>	60	-	7	0	14	
<b>198</b>	16,686	-	-	0.005	-	-	+	O <sub>2</sub>	60	-	7	0	14	
<b>199</b>	66,744	0.01	-	-	-	+	-	O <sub>2</sub>	60	-	7	0	14	
<b>200</b>	66,744	0.01	-	-	-	-	+	O <sub>2</sub>	60	-	7	0	14	
<b>201</b>	66,744	-	0.01	-	-	+	-	O <sub>2</sub>	60	-	7	0	14	
<b>202</b>	66,744	-	0.01	-	-	-	+	O <sub>2</sub>	60	-	7	0	14	
<b>203</b>	66,744	-	-	0.01	-	+	-	O <sub>2</sub>	60	-	7	0	14	
<b>204</b>	66,744	-	-	0.01	-	-	+	O <sub>2</sub>	60	-	7	0	14	