

文章编号:1000-4092(2022)02-263-06

KGM/P(AM/AMPS)复合冻胶的制备及性能评价*

李明凯¹,何 龙^{1,2},原红杰¹,黄雪莉¹,李生林¹,吴胜飞¹

(1. 新疆大学化工学院,新疆 乌鲁木齐 830000;2. 中国石化西北油田分公司,新疆 乌鲁木齐 830000)

摘要:为解决常规聚丙烯酰胺冻胶在高温高盐条件下易降解、脱水等问题,选用魔芋葡甘聚糖KGM、丙烯酰胺(AM)/2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS)二元聚合物P(AM/AMPS)为主剂,黄原胶为增强剂、乌洛托品、对苯二酚为交联剂制备了一种复合冻胶,通过基液黏度、成胶时间和成胶强度考察冻胶中各物质最优添加量,通过傅里叶红外变化光谱(FT-IR)、热重(TGA)对其进行表征,考察了该复合冻胶的成胶强度、耐温性能和封堵效果。研究表明,所制备的复合冻胶具有较强的耐温耐盐性能,成胶时间在120~180 min可调,能够满足温度为130 ℃、矿化度为210 g/L的苛刻油藏环境,并且能够保持长期稳定性。当P(AM/AMPS)加量为0.5%、KGM加量为0.5%、黄原胶加量为0.3%、乌洛托品加量为0.5%、对苯二酚加量为0.6%时,复合冻胶的成胶强度最大,成胶后的弹性模量达35.233 Pa,老化7 d后弹性模量逐渐增至71.377 Pa。该冻胶对岩心具有较强的封堵性能,注入量为1 PV时,该冻胶体系对渗透率约为 $800 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ 岩心的封堵率可以达到99.11%。

关键词:复合冻胶;魔芋葡甘聚糖;堵剂;耐温抗盐;提高采收率

文献标识码:A DOI:10.19346/j.cnki.1000-4092.2022.02.013

中图分类号:TE358^{+.3}

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



0 前言

随着近些年国际石油勘探开发不断深入,大多数油井逐渐进入高含水期,油井产水量逐年增加,油田油气产量逐渐下降,许多油田向埋藏更深的储层进行挖潜,油藏内条件变得越来越复杂,给油田的开发带来了严重的影响^[1-3]。聚合物调剖堵水技术诞生以来,因其配液简便、注入方便,提高采收率效果十分显著和成本低廉等优点已成为了研究的热点。常规聚丙烯酰胺(PAM)在高温高盐的条件下因酰胺基水解产生羧基而导致聚合物发生脱水、降解等导致失效^[4-6]。Zhong等^[7]以丙烯酰胺(AM)、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS)、*N*-乙基基吡咯

烷酮(NVP)为反应单体通过胶束共聚合方法合成了三元聚合物P(AM/AMPS/NVP),该聚合物虽然有着不错的耐盐性能(耐盐性1.367 mol/L),但耐温性能较差,仅能在80 ℃下稳定。黄宁等^[8]在P(AM/AMPS)中加入了无机交联剂与有机交联剂以提高耐温耐盐性,但只能够在90 ℃下应用。魔芋葡甘聚糖(KGM)属于天然高分子材料,其主链是由D-甘露糖与D-葡萄糖以及β-1,4吡喃糖苷键链接而成的^[9-11],本身的抗温耐盐性能优越,与其它高分子化合物共混后可进一步提高冻胶强度^[12-13]。为解决PAM冻胶在高温高盐条件下易降解、脱水等问题,选用KGM、P(AM/AMPS)为主剂,黄原胶为增强剂,乌洛托品、对苯二酚为交联剂,制备了具有一种

* 收稿日期:2021-06-17;修回日期:2021-10-16。

基金项目:国家重大专项“塔里木盆地碳酸盐岩油气田提高采收率关键技术示范工程”(项目编号2016ZX05053)。

作者简介:李明凯(1994—),男,新疆大学化学工程专业在读硕士研究生(2019—),从事耐高温调剖堵剂方面研究,E-mail:784302934@qq.com。何龙(1980—),男,高级工程师,中国石油大学油气田开发工程专业博士(2009),从事提高采收率与采油化学研究,本文通讯联系人,通讯地址:830000 新疆维吾尔自治区乌鲁木齐市天山区胜利路666号,电话:0377-63833107,E-mail:80893338@qq.com。

耐温抗盐性的复合堵剂,通过考察基液黏度和成胶时间确定冻胶中各物质最优加量,通过傅里叶红外变化光谱(FT-IR)、热重(TGA)分析对复合冻胶进行表征,考察了该堵剂的成胶强度、耐温性能,并通过填砂管驱替实验评价了该堵剂的封堵效果。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

魔芋葡甘聚糖(KGM),含量95%,阿拉丁试剂有限公司;聚合物P(AM/AMPS),相对分子质量 $300 \times 10^4 \sim 500 \times 10^4$,水解度15%~20%,工业级,中国石化西北油田分公司;黄原胶(XG),工业级,四川康百润生物科技有限公司;乌洛托品(EC),分析纯,天津市大茂化学试剂厂;对苯二酚(EX),分析纯,天津永晟精细化工有限公司;实验用水为模拟地层水,矿化度210 g/L,在1 L蒸馏水中加入32.19 g CaCl_2 、176.17 g NaCl 、10.36 g $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.3909 g Na_2SO_4 、0.2001 g NaHCO_3 、0.0097 g KI 、0.3740 g KBr 、0.0958 g KCl 配制而成。

VERTEX 70型傅里叶变换红外光谱仪,德国Bruke公司;SCIENTZ-10N/A型真空冷冻干燥机,宁波新芝生物科技股份有限公司;LVDV II+P型数显黏度计, Brookfield公司, TGA 2型热重分析仪,瑞士梅特勒-托利多公司;MARS III型高温高压耐酸流变仪,德国Haake公司。

1.2 实验方法

(1)复合冻胶堵剂的配制

称取适量P(AM/AMPS)溶解于模拟地层水中,充分搅拌后得到质量浓度为10.0 g/L的聚合物基液,密封后在室温下陈化1 d,使聚合物分子链在模拟地层水中充分舒展;称取适量的KGM溶解于模拟地层水中,完全水化后再加入已配制好的聚合物基液中,用模拟地层水稀释至所需浓度后,加入一定量的交联剂EX、EC和增强剂黄原胶,搅拌均匀后超声脱泡40 min,得到复合冻胶堵剂基液。

(2)复合冻胶基液的黏度测试

采用LVDV II+P数显黏度计在温度25 °C、转速12 r/min(5号转子)的条件下测试复合冻胶基液的黏度。

(3)复合冻胶堵剂成胶性能测试

按照Sydansk瓶试法^[15]测定冻胶强度,将成胶

强度达到F级的时间定为成胶时间,若冻胶的成胶强度无法达到F级,则将达到冻胶最终强度的初始时间作为该冻胶的成胶时间。

(4)红外光谱表征

将成胶后的复合冻胶从安瓿瓶中取出,用清水反复洗涤后,取一定质量的冻胶块浸泡在100 mL的蒸馏水中24 h,再将浸泡后的胶体放入真空冷冻干燥箱内在-55 °C条件下预冻12 h后,真空干燥72 h。将处理过的冻胶与KBr研磨压片。利用傅里叶变换红外光谱仪对复合冻胶、P(AM/AMPS)二元聚合物进行结构表征。

(5)热重分析

将处理过的冻胶剪碎后称重,取一定质量的胶体装入坩埚,放入热重分析仪内进行热重分析,设置温度区间为30~400 °C,升温速率为5 °C/min。

(6)复合冻胶黏弹性测试

将冻胶基液装入安培瓶中,以2 mL/min的流速向安瓿瓶中吹入 N_2 排尽空气,随后用氢枪密封安瓿瓶,放入130 °C烘箱内老化,采用高温高压耐酸流变仪分别测试老化1、3、5、7、10 d后复合冻胶弹性模量与损耗模量。采用振荡剪切法测定冻胶黏弹性。

(7)填砂管封堵实验

参照中国石油天然气行业标准SY/T 5345—2007《岩石中两相流体对相对渗透率测定方法》,用80目标准筛筛选石英砂,分6段加压至8 MPa填入不锈钢填砂管。填砂管抽真空、饱和地层水,测定填砂管的水相渗透率 K_1 ;然后将冻胶基液装入中间容器内,以2 mL/min的流速注入填砂管,收集流出液,待流出液的体积达到1 PV时密封填砂管两端,放入130 °C烘箱内老化24 h;继续用地层水测封堵后填砂管的水相渗透率 K_2 ,由 $(K_1-K_2)/K_1 \times 100\%$ 计算封堵率。实验过程中模拟地层水注入流速为2 mL/min。

2 结果与讨论

2.1 实验条件对复合冻胶基液成胶性能影响

在适当的温度下,乌洛托品(六次甲基四胺)分解生成甲醛、氨气,氨气所提供的碱性环境有利于魔芋葡甘聚糖成胶^[16],而分解所得的甲醛再与间苯二酚反应生成多羟甲基间苯二酚。甲醛、多羟甲基间苯二酚与聚丙烯酰胺、魔芋葡甘聚糖发生交联作用,形成三维网络结构。乌洛托品只有在较高的温

度下才能发生分解反应生成甲醛,因此可以延迟交联反应的时间。间苯二酚与甲醛反应后可在交联分子链中引入苯环,苯环属于刚性基团,能够进一步提高冻胶体系的热稳定性。

2.1.1 P(AM/AMPS)加量的影响

固定 KGM 加量为 0.3%、XG 加量为 0.2%、EX 加量为 0.3%、EC 加量为 0.3%,不同 P(AM/AMPS)加量下基液黏度和成胶时间见图 1,成胶强度见表 1。由图 1 可知,随着 P(AM/AMPS)加量由 0.2% 增至 0.6% 时,基液黏度从 365 mPa·s 逐渐增至 660 mPa·s,成胶时间由 220 min 缩短至 180 min。一方面,高温下部分—NH₂水解产生—COO⁻,与地层水中的 Ca²⁺、Mg²⁺等二价金属离子交联导致成胶时间缩短;另一方面,高温下分子运动加剧,碰撞几率提高,而 P(AM/AMPS)加量的增大也增加了更多的交联点位,从而缩短了成胶时间。由表 1 可见,随着 P(AM/AMPS)加量的增大,成胶强度逐渐增加,当加量达到 0.5% 时,成胶强度不再变化,因此后续实验中 P(AM/AMPS)加量确定为 0.5%。

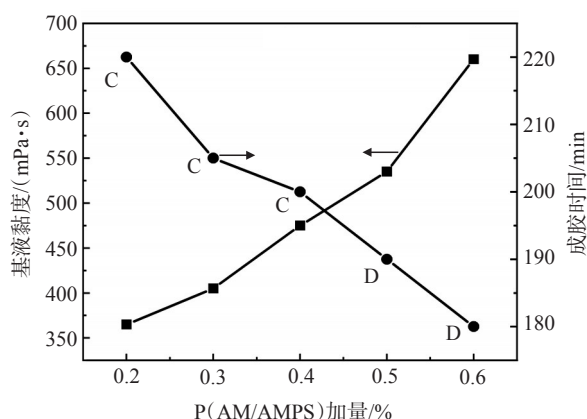


图 1 P(AM/AMPS)加量对成胶性能的影响

表 1 不同 P(AM/AMPS)加量下的成胶强度

P(AM/AMPS)加量/%	成胶强度	P(AM/AMPS)加量/%	成胶强度
0.2	C	0.5	D
0.3	C	0.6	D
0.4	C		

2.1.2 KGM 加量的影响

固定 P(AM/AMPS)加量为 0.5%,XG 加量为 0.2%、EX 加量为 0.3%、EC 加量 0.3%,不同 KGM 加量下基液黏度和成胶时间见图 2,成胶强度见表 2。

由图 2 可以看出,KGM 加量由 0.2% 增至 0.6% 时,基液黏度从 365 mPa·s 增至 1790 mPa·s,成胶时间由 245 min 缩短至 90 min。从表 2 可知,当 KGM 加量增至 0.5% 时,成胶强度趋于稳定,后续实验中 KGM 加量确定为 0.5%。

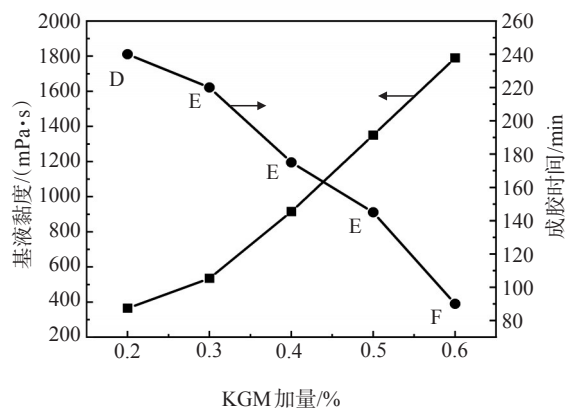


图 2 KGM 加量对成胶性能的影响

表 2 不同 KGM 加量下的成胶强度

KGM 加量/%	成胶强度	KGM 加量/%	成胶强度
0.2	D	0.5	F
0.3	E	0.6	F
0.4	E		

2.1.3 XG 加量的影响

当 P(AM/AMPS)加量为 0.5%、KGM 加量为 0.5%、EX 加量为 0.3%、EC 加量为 0.3% 时,不同 XG 加量下的基液黏度和成胶时间见图 3,成胶强度见表 3。随着 XG 加量的增大,基液黏度陡增后趋于平稳,这可能是由于随 XG 加量的增大,XG 与二元聚合物 P(AM/AMPS)、KGM 分子链之间相互作用,吸附的水分子量增加,从而发生协同增稠作用。黄原胶的假塑性十分突出,在高剪切作用下,基液黏度急剧下降,但分子结构依然保持完整;当剪切力消失后,基液的黏度又会恢复。较低的基液黏度容易导致泵入时发生漏失,而太高的黏度则会导致泵入难度增加。黄原胶的加入一定程度上提高了 KGM/P(AM/AMPS)基液的稳定性和抗剪切性能。从表 3 可知,XG 加量增至 0.3% 时,成胶强度趋于稳定,后续实验中 XG 加量确定为 0.3%。

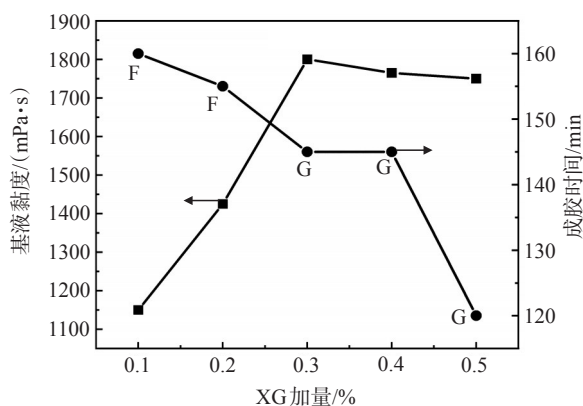


图3 XG加量对成胶性能的影响

表3 不同XG加量下的成胶强度

XG加量/%	成胶强度	XG加量/%	成胶强度
0.1	E	0.4	G
0.2	F	0.5	G
0.3	G		

2.1.4 交联剂EX、EC加量的影响

当P(AM/AMPS)加量为0.5%、KGM加量为0.5%、XG加量为0.3%、EC加量为0.3%时,不同EX加量下的基液黏度和成胶时间见图4,成胶强度见表4。由图4和表4可知,随EX加量由0.3%增至0.7%,基液黏度和成胶时间总体均呈现下降趋势,黏度由1765 mPa·s降至1255 mPa·s,成胶时间由145 min缩短至110 min,当EX加量为0.6%时成胶强度达到H级。随着EX加量的增大,在冻胶体系内引入更多的刚性基团苯环,可提升冻胶体系的强度与耐温性能。

当P(AM/AMPS)加量为0.5%、KGM加量为0.5%、XG加量为0.3%、EX加量为0.6%时,不同EC加量下的基液黏度和成胶时间见图5,成胶强度见表5。由图5和表5可知,随EC加量的增大,基液黏度先上升后下降,成胶时间逐渐缩短。当EC加量为0.5%时基液黏度最大,成胶强度达到I级,而当EC加量超过0.6%时,交联剂加量的增大所提供的交联点位增多,使得分子间碰撞几率增加,从而缩短了成胶时间,EC加量由0.3%增加到0.7%时,成胶时间由125 min缩短至100 min。

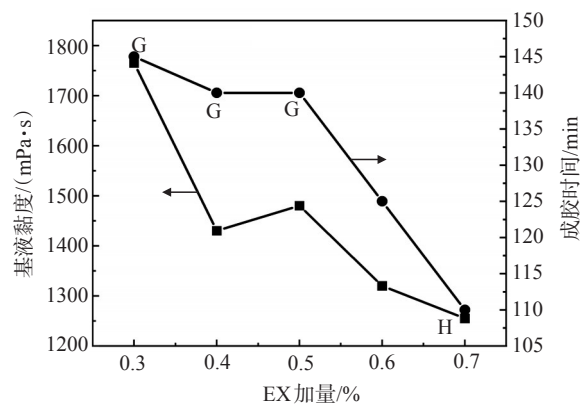


图4 EX加量对成胶性能的影响

表4 不同EX加量下的成胶强度

EX加量/%	成胶强度	EX加量/%	成胶强度
0.3	G	0.6	H
0.4	G	0.7	H
0.5	G		

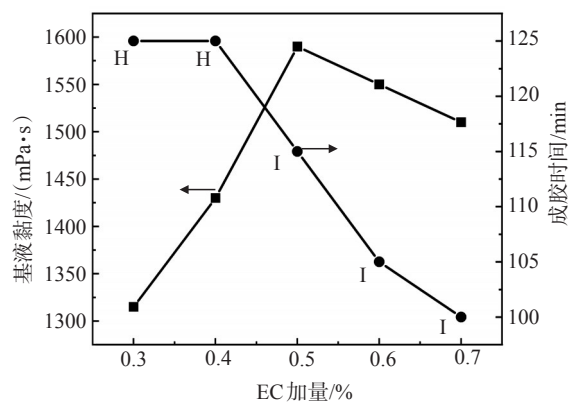


图5 EC加量对成胶性能的影响

表5 不同EC加量下的成胶强度

EC加量/%	成胶强度	EC加量/%	成胶强度
0.3	H	0.6	I
0.4	H	0.7	I
0.5	I		

综上所述,得到复合冻胶优化配方为:P(AM/AMPS)加量为0.5%、KGM加量为0.5%、XG加量为0.3%、EC加量0.5%、EX加量为0.6%。

2.2 复合冻胶的红外光谱分析

图6为P(AM/AMPS)与复合冻胶的红外光谱

图。P(AM/AMPS)红外光谱图中,在 3400 cm^{-1} 附近的宽吸收带为酰胺键中的 N—H 键伸缩振动吸收峰, 2980 cm^{-1} 处的吸收峰对应烷烃中 C—H 的伸缩振动吸收峰, 1640 cm^{-1} 处对应—C=O 的特征吸收峰, 1540 cm^{-1} 处相对较弱的吸收峰对应酰胺键中的 N—H 弯曲振动吸收峰, 1180 cm^{-1} 处的吸收峰是— SO_3^- 的特征峰, 1050 cm^{-1} 处对应—S=O 的吸收峰。综上可得:该聚合物为 AM 与 AMPS 二元共聚物,相较于常规聚丙烯酰胺,其具有一定的耐温抗盐性能。

复合冻胶的红外光谱图中,在 3390 cm^{-1} 处附近有较宽吸收峰与聚丙烯酰胺在 3400 cm^{-1} 的 N—H 键的吸收峰重叠,显示有多糖的—OH 基团存在。在 2940 cm^{-1} 处为— CH_2 或者— CH_3 、—CH 基团的伸缩振动吸收峰。在 1670 cm^{-1} 附近为 KGM 中乙酰基团中 C=O 非对称伸缩振动吸收峰。在 810 cm^{-1} 附近出现的吸收峰表示存在吡喃糖环的存在。综上所述,可认为 KGM 与聚合物在交联剂作用下相互交联生成冻胶。

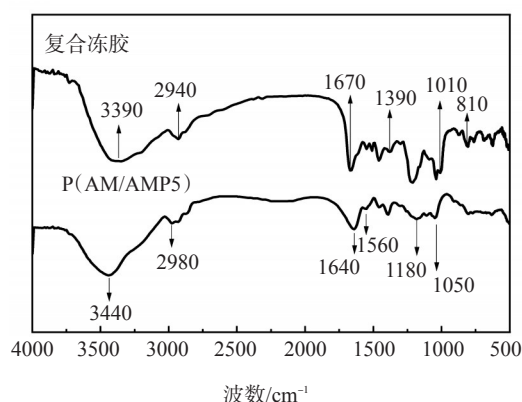


图 6 P(AM/AMPS)和复合冻胶的红外光谱图

2.3 复合冻胶的热重分析

复合冻胶的热重曲线见图 7。复合冻胶在升温至 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 时质量损失为 7.61%,推测所损失的是复合冻胶三维的致密网格内锁住的水分,因此在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 内该复合冻胶具有很好的热稳定性能,即使在剧烈的高温下也能牢固的锁住水分,延缓高温脱水。当升温到 $260\text{ }^\circ\text{C}$ 时,聚合物的分子链开始迅速被破坏。由此看出,复合冻胶完全可以在地层温度 $130\text{ }^\circ\text{C}$ 的环境下使用。

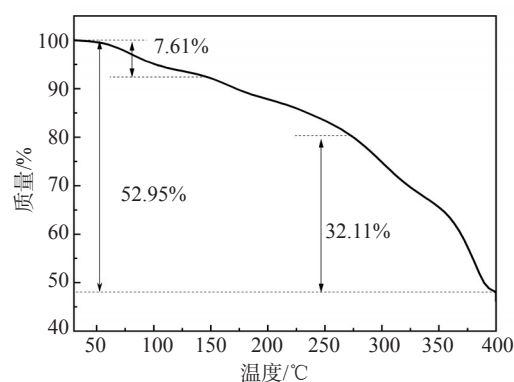


图 7 复合冻胶的 TG 曲线

2.4 复合冻胶的黏弹性

复合冻胶在不同老化时间下的弹性模量 G' 与损耗模量 G'' 见图 8。依据中国石油天然气行业标准 SY/T 6296—2013《采油用冻胶强度的测定流变参数法》, $G' < 1\text{ Pa}$ 时为弱冻胶; $1\text{ Pa} \leq G' \leq 10\text{ Pa}$ 时为中等强度冻胶; $G' > 10\text{ Pa}$ 时为强冻胶。由图 8 可知,复合冻胶属于强冻胶,成胶后 G' 与 G'' 随着老化时间的延长而增大,在老化 7 d 后达到最高,随后趋于平稳。老化 1 d 时的 G' 和 G'' 分别为 35.233、6.344 Pa,老化 7 d 后的 G' 和 G'' 分别达到了 71.377、13.1352 Pa。这说明复合冻胶具有良好的耐温耐盐性能,能够满足高温高盐堵水作业的基本要求。

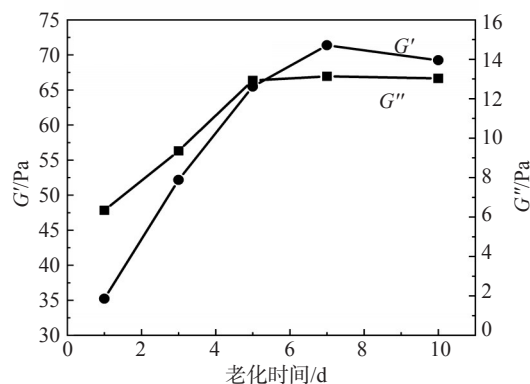


图 8 复合冻胶在不同老化时间下的 G' 与 G''

2.5 复合冻胶的封堵效果

分别向填砂管内注入 0.3、0.5、1.0、1.5 PV 的复合冻胶基液,在 $130\text{ }^\circ\text{C}$ 下老化 12 h,复合冻胶基液在高温环境下成胶,对砂层孔隙进行封堵,后续水驱,测得封堵参数见表 6。当冻胶基液注入量达到 1.0 PV 时,封堵率可达 99.11%,突破压力可达 16.2 MPa,说明复合冻胶堵剂完全能满足地层调剖施工的需要。

表6 复合冻胶的封堵效果

冻胶基液 体积/PV	水相渗透率/($10^{-3} \mu\text{m}^2$)		突破压力 梯度/ ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{-1}$)	封堵率/ %
	封堵前	封堵后		
0.3	913.1	529.2	0.32	42.04
0.5	887.3	313.6	4.17	64.65
1.0	813.2	7.235	16.20	99.11
1.5	783.2	6.237	17.40	99.20

3 结论

将KGM与P(AM/AMPS)复合后,能够在一定程度上减少聚合物加量,提高冻胶强度。当P(AM/AMPS)加量为0.5%、KGM加量为0.5%、XG加量为0.3%、EC加量0.5%、EX加量为0.6%时,冻胶老化7 d后的弹性模量可以达到71.377 Pa。

复合冻胶有较强的耐温耐盐耐盐性能,成胶时间在120~180 min可调,能够满足温度130℃、矿化度210 g/L的苛刻油藏环境,并且能够保持长期稳定性。注入1 PV以上的复合冻胶可对高渗区产生良好的封堵效果。将KGM应用到油田堵水调剖上,为油田增产增效提供了新的思路,符合绿色发展理念。

参考文献:

- [1] 张三,金强,孙建芳,等.塔河地区奥陶系岩溶斜坡峰丘高地的形成及油气地质意义[J].石油勘探与开发,2021,48(2):303-313.
- [2] 金强,张三,孙建芳,等.塔河油田奥陶系碳酸盐岩岩溶相形成和演化[J].石油学报,2020,41(5):513-525.
- [3] 韩长城.塔河油田奥陶系断控岩溶储集体特征及分布规律研究[D].青岛:中国石油大学(华东),2017.

- [4] 李林.耐温抗盐丙烯酸酯类复合堵水剂的研究[D].成都:西南石油大学,2017.
- [5] 王晓剑.耐温抗盐交联聚合物驱油技术研究[D].北京:中国石油大学,2008.
- [6] 李宗阳,王业飞,曹绪龙,等.新型耐温抗盐聚合物驱油体系设计评价及应用[J].油气地质与采收率,2019,26(2):106-112.
- [7] ZHONG C R, LUO P Y, YE Z B, et al. Characterization and solution properties of a novel water-soluble terpolymer for enhanced oil recovery[J]. Polym Bull, 2009, 62(1):79-89.
- [8] 黄宁,王中华,孙举,等.低度交联AMPS共聚物驱油体系的研究[J].石油与天然气化工,2002(04):205-207.
- [9] 姚闽娜.魔芋葡甘聚糖结构与其稳定性研究[D].福建农林大学,2010.
- [10] 范江洋.魔芋葡甘聚糖-黄原胶共混多糖作为释药载体的研究[D].天津大学,2007.
- [11] GAO S J, NISHINARI K. Effect of degree of acetylation on gelation of konjac glucomannan [J]. Biomacromolecule, 2004, 5(1):175-185.
- [12] 魏钊华.葡甘聚糖/黄原胶复合凝胶的性能及其作为药物载体的应用研究[D].广州:华南理工大学,2010.
- [13] 庞杰,吴春华,温成荣.魔芋葡甘聚糖凝胶研究进展及其问题[J].中国食品学报,2011,11(9):181-187.
- [14] WILLIAMS M A K, FOSTER T J, MARTIN D R, et al. A molecular description of the gelation mechanism of konjac mannan[J]. Biomacromolecule, 2000, 1(3):440.
- [15] SYDANSK R D, ARGABRIGHT P A. Conformance improvement in a subterranean hydrocarbon-bearing formation using a polymer gel: US 4683949 [P]. 1987-08-04.
- [16] YIN W C, ZHANG H B, LONG H, et al. Effects of the lyotropic series salts on the gelation of konjac glucomannan in aqueous solutions[J]. Carbohydr Polym, 2008, 74(1):68-78.

Preparation and Performance Evaluation of KGM/P(AM/AMPS) Composite Gel

LI Mingkai¹, HE Long^{1,2}, YUAN Hongjie¹, HUANG Xueli¹, LI Shenglin¹, WU Shengfei¹

(1. College of Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi, Xinjiang 830000, P R of China; 2. Northwest Oilfield Company, Sinopec, Urumqi, Xinjiang 830000, P R of China)

Abstract: In order to solve the biodegradation, dehydration problem of ordinary polyacrylamide gel under the condition of high temperature and high salt, the composite gel was prepared with the konjac glucomannan (KGM) and poly (acrylamide/2-Acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid), P(AM/AMPS) for short, as the main agent, xanthan gum as strengthening agent, methenamine and hydroquinone as crosslinking agent, the optimum amount was determined through investigation of the base fluid viscosity and gelling time. The structure of the composite gel was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and thermogravimetry (TGA), and the gelling strength, temperature resistance and plugging effect of the composite gel were investigated. The results showed that the composite gel had strong temperature and salt resistance, and the gelling time could be adjusted within 120—180 min. It could meet the harsh reservoir environment with the temperature of 130℃ and the salinity of 210 g/L, and could maintain long-term stability. When the P(AM/AMPS) dosage was 0.5%, KGM dosage was 0.5%, xanthan gum dosage was 0.3%, ulloptropine dosage was 0.5%, hydroquinone dosage was 0.6%, the gelling strength of the composite gel was the largest, the elastic modulus after gelling was 35.233 Pa. After aging for 7 days, the elastic modulus gradually increased to 71.377 Pa. The composite gel had strong plugging performance. When the injection rate was 1 PV, the plugging rate of core with permeability of $800 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ could reach up to 99.11%.

Keywords: compound gel; konjac glucomannan; plugging agent; heat resistance and salt tolerance; enhanced oil recovery