

# Разработка состава для повышения нефтеотдачи пластов на основе суспензии полиакриламида

## Development of Polyacrylamide Suspension-Based Composition for Enhanced Oil Recovery

Л.А. МАГАДОВА, директор НОЦ «Промысловая химия», д. т. н., профессор; Д.Н. МАЛКИН, заведующий сектором химических реагентов для гидравлического разрыва пласта НОЦ «Промысловая химия»; В.Г. САВАСТЕЕВ, научный сотрудник, НОЦ «Промысловая химия»; В.Б. ГУБАНОВ, ведущий научный сотрудник НОЦ «Промысловая химия», к. т. н.; К.А. КАНАЕВА, инженер НОЦ «Промысловая химия», РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина

L. MAGADOVA, Director of Research and Educational Center "Oilfield Chemistry", Doctor of Technical Sciences, Professor; D. MALKIN, Head of Hydraulic Fracturing Chemicals Department, RDC "Oilfield Chemistry"; V. SAVASTEEV, Researcher, RDC "Oilfield Chemistry"; V. GUBANOV, Lead Researcher, RDC "Oilfield Chemistry", Ph.D. in Technical Sciences; K. KANAIEVA, Engineer, RDC "Oilfield Chemistry", The I.M. Gubkin RSU of Oil and Gas

В последние годы при оценке состояния и перспектив развития нефтяной отрасли отмечается истощение ранее введенных в эксплуатацию крупных месторождений и снижение объема прироста запасов на месторождениях с осложненными геолого-физическими характеристиками.

В связи с этим особое внимание отводится вопросу применения новых технологий нефтедобычи, позволяющих значительно увеличить нефтеотдачу разрабатываемых пластов, на которых традиционными методами извлечь остаточные запасы нефти уже невозможно.

Одним из реагентов, который широко используется в технологиях повышения нефтеотдачи пластов, является синтетический водорастворимый полимер – полиакриламид (ПАА).

Спектр технологий на основе ПАА включает закачку в пласт воды, загущенной полимером, создание в пласте оторочек раствора полимера со сшивающим агентом, создание в пласте оторочек осадкогелеобразующими составами.

Одной из важнейших характеристик ПАА является быстрая и качественная растворимость его в воде. Однако ввод ПАА в воду в сухом виде значительно усложняет процесс гидратации и имеет ряд существенных недостатков, таких как технологические трудности при дозировании и приготовлении растворов, что выливается в использование специальной техники и установок, невозможность введения полимера «в поток» при закачке в скважину.

С целью устранения недостатков в научно-образовательном центре «Промысловая химия» при РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина был разработан состав, представляющий собой суспензию ПАА в углеводородной жидкости – керосине, стабилизированную поверхностно-активными веществами (ПАВ), названный РПНП. Состав представляет собой маловязкую, легкоподвижную суспензию, имеющую высокую

In the recent years, the estimation of conditions and development prospects of oil industry shows the depletion of major oilfields previously brought into production and reduction of reserves increment volumes at the oilfields with complex geological settings.

In this connection, a special attention is paid to the application of new oil production technologies that allow to significantly increase oil recovery of reservoirs where conventional recovery techniques fail.

One of the chemicals that is actively applied during enhanced oil recovery (EOR) operations is polyacrylamide (PAA), an artificial water soluble polymer.

The range of technologies using the PAA includes injection of gelled into formation, creation of polymer-thickener banks in the formation, as well as creation of sediment-gelling agent banks.

One of the main features of the PAA is its fast and good water solubility. However, mixing of dry PAA with water substantially complicates the hydration process and has a number of significant drawbacks, including technological difficulties during solutions batching and preparation that result in the need of special equipment utilization, as well as inability to introduce the polymer into the flow during injection process.

In order to eliminate the above-mentioned drawbacks the Research and Development Center "Oilfield Chemistry" affiliated with the I.M. Gubkin RSU of Oil and Gas has developed a solution consisting of the PAA and hydrocarbon fluid (kerosene) stabilized with surfactants. The solution was entitled as RPNP. The solution is a low-viscosity mobile suspension that has high sedimentation stability and low solidifying point.

Main properties of the RPNP solution are enlisted in Table 1.

It is quite certain that one of the main properties of suspensions is their stability. The size of the PAA particles that form the internal phase of the system should be small enough to be suspended in the external phase. That's why the polymer that forms a part of the RPNP solution is preliminary grinded. The main

седиментационную устойчивость и низкую температуру застывания.

Технические свойства состава РПНП представлены в табл. 1.

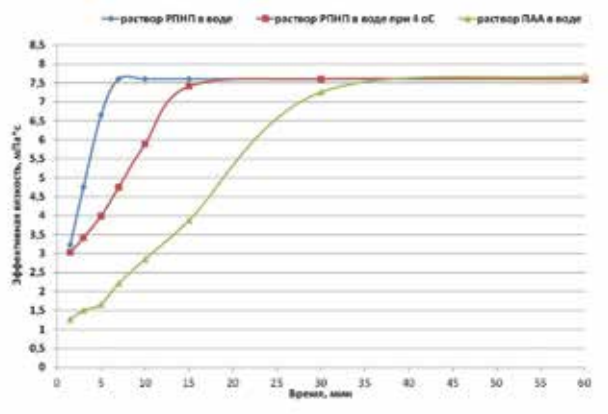
Несомненно, одним из самых важных свойств суспензий является их устойчивость. Размер частиц ПАА, образующих дисперсную фазу системы, должен быть таким, чтобы легко удерживаться во взвешенном состоянии в объеме дисперсионной среды. Поэтому полимер в составе РПНП подвергается предварительному измельчению. Основная фракция измельченного полимера имеет размеры 0,4–0,125 мм (40–120 меш), в то время как размеры исходного ПАА составляют более 1,0 мм. Сравнение молекулярной массы, степени гидролиза и кинематической вязкости растворов ПАА до и после механического измельчения представлено в табл. 2.

Было выявлено, что состав РПНП обладает меньшим по сравнению с сухим ПАА временем гидратации (рис. 1). В отличие от ПАА, который не распускается в холодной воде, состав РПНП имеет конечное одинаковое значение вязкости, как в холодной воде ( $t=4\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), так и в воде с комнатной температурой ( $t=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) после часа перемешивания.

Исследование реологических характеристик водных растворов полимера, приготовленных с применением ПАА и РПНП, при различных пластовых температурах показали сходные вязкостные характеристики растворов. График зависимости вязкости полимерного раствора от температуры представлен на рис. 2.

Исследование возможности применения суспендированного полиакриламида в процессах полимерного заводнения проводилось в НОЦ «Промысловая химия» при РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина на фильтрационной установке высокого давления и температуры HP-CFS.

Установка HP-CFS обеспечивает проведение фильтрационных экспериментов на насыпных моделях пористых сред и образцах кернов



**Рисунок 1 – Определение времени гидратации РПНП и сухого ПАА при температуре 4 °С и 25 °С. Концентрация полимера в растворе составляет 0,1 % масс.**

**Figure 1 – Hydration times of the RPNP solution and dry PAA at the temperatures of 4 °C and 25 °C. Polymer concentration is 0.1% of the solution weight**

fraction of grinded polymer has the size of particles around 0.4–0.125 mm (40–120 mesh), while the size of the original PAA particles is more than 1.0 mm. The comparison of molar weight, degree of hydrolysis, and kinematic viscosity of the PAA solutions before and after mechanical grinding is shown in Table 2.

**Таблица 1 – Физико-химические свойства РПНП**

**Table 1 – Physical and chemical properties of the RPNP solution**

Наименование показателей <i>Parameter</i>	Значения <i>Value</i>
Плотность при 25 °С, кг/м <sup>3</sup> , <i>Density at 25 °C, kg/m<sup>3</sup>,</i>	900–950
Эффективная вязкость при скорости сдвига 170 с <sup>-1</sup> , при температуре 25 °С, мПа·с <i>Effective viscosity at a shear rate of 170 s<sup>-1</sup>, and temperature of 25 °C, mPa·s</i>	30–70
Температура застывания, °С <i>Solidifying point, °C</i>	Минус 37 <i>Minus 37</i>

**Таблица 2 – Значение степени гидролиза и молекулярной массы измельченного и исходного ПАА**

**Table 2 – The values of molar weights, degrees of hydrolysis, and kinematic viscosities of grinded and original PAAs**

Исследуемый полимер <i>Investigated polymer</i>	Степень гидролиза, % <i>Degree of hydrolysis, %</i>	Молекулярная масса, а.е.м. <i>Molar weight, a.m.u.</i>	Кинематическая вязкость 0,1 % водного раствора, мм <sup>2</sup> <i>Kinematic viscosity of 0.1 % water solution, mm<sup>2</sup></i>
Измельченный ПАА <i>Grinded PAA</i>	6,47	4,03·10 <sup>6</sup>	6,426
Исходный ПАА <i>Original PAA</i>	6,11	5,03·10 <sup>6</sup>	7,062

It was investigated that the RPNP solution has a lower hydration time than a dry PAA (see Figure 1). Contrary to dry PAA, which does not expand in cold water, the RPNP solution has the same final viscosity both in cold ( $t=4\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) and room temperature ( $t=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) water after an hour of mixing.

Study of rheological properties of polymer water solutions prepared with application of PAA and RPNP samples at different formation temperatures showed similar viscosity characteristics of solutions. Figure 2 demonstrates the viscosity values of polymer solutions depending on formation temperature.

The study of application possibilities of suspendable polyacrylamide during polymer flooding processes has been performed in RDC “Oilfield Chemistry” affiliated at the I.M. Gubkin RSU of Oil and Gas using the HP-CFS assembly (high pressure and temperature filtration system).

HP-CFS assembly enables performing of filtration experiments using porous medium sand packed tubes and core samples at temperatures up to 150 °C and pressures up to 20 MPa. When needed, a back pressure system can be used. It provides a maximum level of 7.0 MPa of back pressure. When operating with core

при температурах до 150 °С и давлении до 20,0 МПа. При необходимости используется система противодействия, обеспечивающая максимальный уровень давления 7,0 МПа. При работе с образцами кернов давление обжима может достигать 50,0 МПа.

Основными функциональными частями установки являются термостатируемая насыпная модель пласта и кернодержатель для опытов с использованием образцов кернов. При этом в зависимости от типа исследований возможно использование кернодержателя для составных кернов длиной до 30 см (исследование гидродинамических характеристик пористой среды) либо кернодержателя для одного образца керна (исследование составов для кислотной обработки, буровых растворов, жидкостей глушения).

Подача рабочих жидкостей в пористую среду осуществляется через поджимки с разделительными поршнями жидкостными прессами ISCO, из которых в подпоршневой объем поджимок подается масло. При этом возможна раздельно-одновременная подача масла в каждую из поджимок или только в одну поджимку, с заданным расходом.

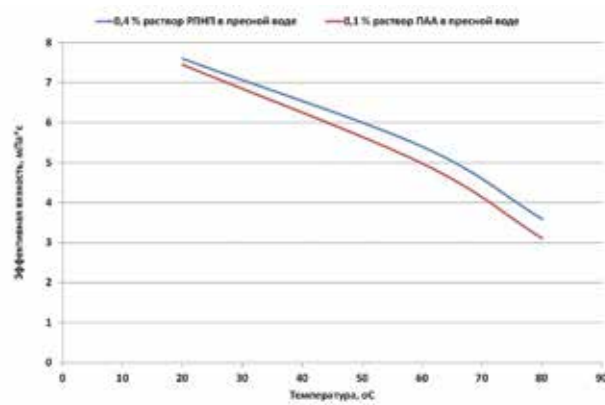
Заполнение поджимок рабочими жидкостями производится под действием вакуума, после того как разделительный поршень приводится в крайнее нижнее положение давлением газа из баллона.

Для закачки в модель пласта высоковязких составов, дисперсных или полимерных систем используется сосуд высокого давления, подача реагента из которого производится под давлением газа из баллона либо под воздействием несмешивающейся с реагентом жидкости из поджимки. В процессе фильтрации осуществляется контроль перепада давления дифманометром фирмы Gould. Фильтрация флюидов может производиться при фиксированных расходах до 600 см<sup>3</sup>/час.

Термостатирование насыпной модели и предварительный подогрев входной линии осуществляется нагревательной лентой, обмотанной вокруг корпуса модели и входной линии. Лента запитана от сети 200V через автотрансформатор. Регулировкой напряжения обеспечивается скорость подъема температуры, а ее поддержание и контроль – датчиком – регулятором температуры TRM-1, соединенным с термопарой, находящейся на корпусе модели.

Были проведены фильтрационные эксперименты на насыпных моделях пласта по физическому моделированию закачки полимерного водного раствора РПНП с целью оценки эффективности его свойств в пористой среде при термобарических условиях пласта и в присутствии пластовых флюидов.

Для проведения исследований были использованы насыпные модели с начальной проницаемостью по воде 0,250 мм<sup>2</sup>. Исследования



**Рисунок 2 – Эффективная вязкость раствора РПНП и сухого ПАА при различных пластовых температурах. Концентрация полимера в растворе составляет 0,1 % масс.**

**Figure 2 – Effective viscosities of the RPNP and dry PAA solutions vs. formation temperature. Polymer concentration is 0.1% of the solution weight**

samples, the overburden pressure can be as high as 50 MPa.

The main functional parts of the assembly include temperature-controlled sand packed tube and core holder that allows experiments with core samples. Depending on the type of investigation to be performed, the core holder can be used either for composite core samples up to 300 mm long (investigation of porous medium hydrodynamic performance), or for one core sample (investigation of acid treatment solutions, drilling muds, and well killing fluids).

Injection of operating fluids into porous medium is performed using ISCO liquid presses through tighteners equipped with separating pistons. The assembly allows dual injection of oil into both tighteners or into just one chosen tightener at a specified rate.

Filling of the tighteners with operating fluids is performed under the influence of the vacuum when the separating piston is set into the lowermost position using high pressure cylinder.

High-viscosity solutions, disperse or polymer systems are also injected into the sand packed tube using high pressure cylinder or by means of fluid coming from the tightener that does not mix with reagents. During the filtration process a pressure drop is monitored with the help of Gould's differential manometer. Filtration of fluids can be carried out at a specified rate up to 600 cm<sup>3</sup>/hour.

Thermal control of the sand packed tube and preheating of an input line is performed by a heat tape that is wrapped around the input line and tube's body. The heat tape is energized by a 200V power grid through an autotype transformer. The rate of temperature growth is regulated by voltage, while its maintenance and monitoring is carried out by TRM-1 temperature-control sensor connected with body-mounted thermoelectric couple.

A number of filtration experiments with the application of sand packed tubes have been performed. They have simulated the injection of polymer-water RPNP solution into formation to estimate its performance in the porous medium under PT

производились на фильтрационной установке высокого давления HP-CFS. В опытах использовалась модель пластовой воды Западно-Сибирского месторождения с плотностью 1014 кг/м<sup>3</sup>. В качестве состава для тестирования был выбран 1,2%-й водный раствор РПНП, что эквивалентно 0,3%-му водному раствору сухого ПАА. Эксперименты проводились при температуре 70 °С.

Методика эксперимента заключалась в следующем.

В направлении «скважина – пласт» закачивалась модель пластовой воды, в результате чего определялись поровый объем  $V_{пор}$  и проницаемость насыпной модели пласта при пластовой температуре  $K_1$ . В направлении «скважина – пласт» закачивался исследуемый состав в объеме не менее 5 поровых объемов. После прохождения жидкости порового объема отбирался образец фильтрата и определялась его динамическая вязкость.

Результаты измерения относительной вязкости фильтрата  $\mu_{от} = \mu_t / \mu_{t_0}$  представлены на рис. 3 и 4.

При прохождении через пористую среду раствор исходного ПАА теряет более 60% своей вязкости, что связано с большой адсорбцией полимера на породе и механического разрушения при движении через пористую среду. Водный раствор РПНП при той же концентрации полимера теряет 30–40% от своей вязкости, что говорит о том, что измельченный полимер в меньшей степени адсорбируется на поверхность породы, и, таким образом, фронт полимерного заводнения может распространяться равномерно, без потери вытесняющей способности, на большее расстояние.

Также в ходе фильтрационных экспериментов на установке высокого давления HP-CFS определялся коэффициент дополнительного нефтевытеснения. В качестве нефти использовалась дегазированная нефть Покачевского месторождения.

Методика эксперимента заключалась в следующем. В направлении «скважина – пласт» закачивалась модель пластовой воды, в результате чего определялись поровый объем  $V_{пор}$  и проницаемость насыпной модели пласта при пластовой температуре  $K_1$ . В направлении «пласт – скважина» закачивалась нефть, затем прокачивалась пластовая вода до стабилизации перепада давления и определения проницаемости модели по  $K_{ф1}^b$  и коэффициента нефтевытеснения  $K_{н1}$ . В направлении «скважина – пласт» закачивалось 0,3 поровых объема исследуемого состава. Затем в направлении «скважина – пласт» прокачивалась модель пластовой воды и определялась проницаемость по воде  $K_{ф2}^b$  и коэффициент нефтеизвлечения  $K_{н2}$ . Определялся фактор остаточного сопротивления  $R = K_{ф1}^b / K_{ф2}^b$ , и изменение коэффициента нефтеизвлечения  $\Delta K_n = (K_{н2} - K_{н1}) / K_{н1} * 100\%$ .

Результаты фильтрационных экспериментов представлены на рис. 5 и 6.

conditions and in the presence of formation fluids.

The sand packed tubes used during experiments have the initial water permeability of 0.250 mm<sup>2</sup>. It should be noted that the HP-CFS filtration assembly was used during experiments. To simulate the formation water, synthetic brine with the density of 1,014 kg/m<sup>3</sup> was used. As the testing specimen the 1.2% water solution of the RPNP taken, which is equivalent to the 0.3% water solution of the dry PAA. The temperature during experiments was maintained at the level of 70 °C.

The experimental procedure included the following.

In the “well-formation” direction the synthetic brine was injected. As the result of that, pore volume  $V_{pore}$  and sand packed tube permeability were estimated at formation temperature  $K_1$ . After that, the investigated solution was injected in the “well-formation” direction. The total volume of the solution was not less than 5 pore volumes. When the solution permeated through the pore volume, a filtrate sample was taken and its dynamic viscosity was estimated.

The values of filtrate viscosity ratio  $\mu_{rel} = \mu_t / \mu_{t_0}$  are

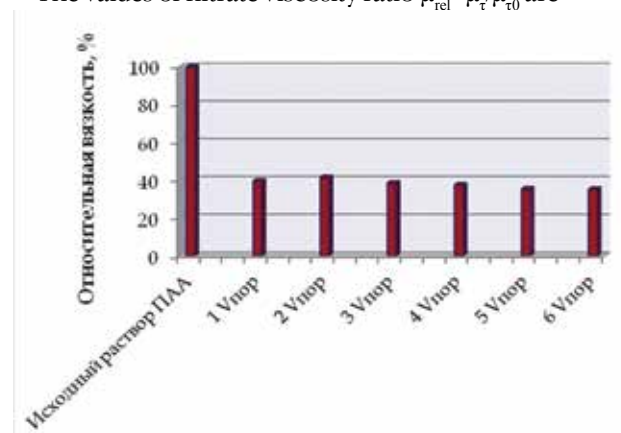


Рисунок 3 – Изменение относительной вязкости ПАА при фильтрации через насыщенную модель с проницаемостью 0,25 мм<sup>2</sup>. Температура 70 °С

Figure 3 – Modification of the PAA solution viscosity ratio during filtration through the sand packed tube with the permeability of 0.25 mm<sup>2</sup>. The temperature is 70 °C

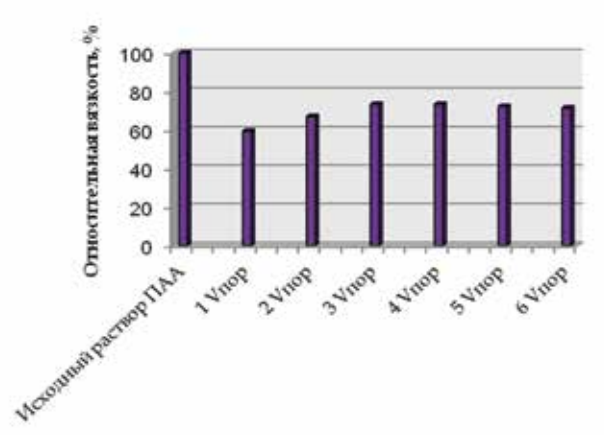
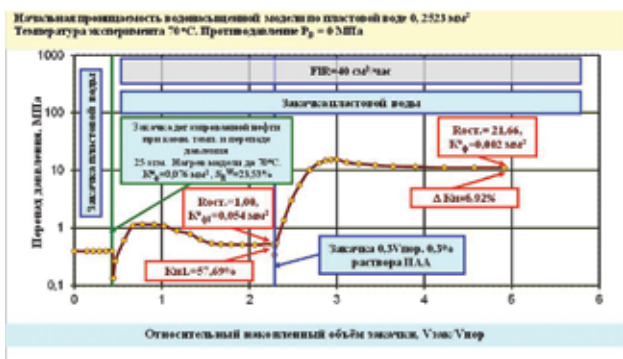


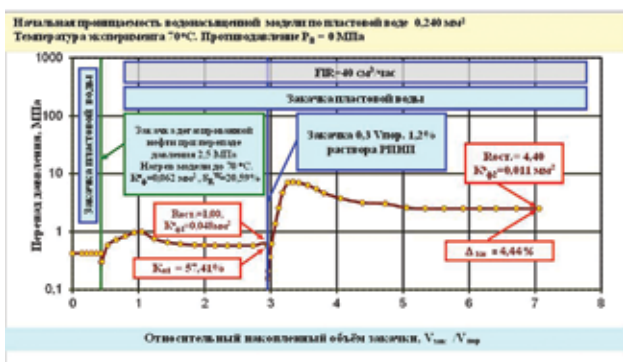
Рисунок 4 – Изменение относительной вязкости РПНП при фильтрации через насыщенную модель с проницаемостью 0,25 мм<sup>2</sup>. Температура 70 °С

Figure 4 – Modification of the RPNP solution viscosity ratio during filtration through the sand packed tube with the permeability of 0.25 mm<sup>2</sup>. The temperature is 70 °C



**Рисунок 5 – Изменение перепада давления при фильтрации воды после закачки нефти и после закачки 0,3 V<sub>пор</sub> 0,3%-го раствора ПАА**

**Figure 5 – Modification of the pressure drop during filtration of water after injection of oil and 0.3% water solution of dry PAA in the amount of 0.3\*V<sub>pore</sub>**



**Рисунок 6 – Изменение перепада давления при фильтрации воды после закачки нефти и после закачки 0,3 V<sub>пор</sub> 1,2%-го раствора РПНП**

**Figure 6 – Modification of the pressure drop during filtration of water after injection of oil and 1.2% water solution of the RPNP in the amount of 0.3\*V<sub>pore</sub>**

Раствор РПНП обладает достаточно высокой нефтевытесняющей способностью, увеличение коэффициента нефтеизвлечения составляет более 4%. А в результате меньшей адсорбции полимера на поверхности породы можно создать равномерный фронт вытеснения от нагнетательной до добывающей скважины.

В настоящей работе показано, что существует возможность перевода сухого ПАА в суспендированный вид с получением стабильной, обладающей хорошими низкотемпературными характеристиками, суспензии – РПНП. РПНП позволит значительно упростить технологию приготовления загущенной ПАА воды посредством упрощения и облегчения процесса дозирования и растворения полимера, в том числе и минуя процесс его растворения в предварительных емкостях. Перелагается также рассмотреть возможность технологии закачки раствора РПНП «в поток» в систему ППД. С помощью фильтрационных исследований было установлено, что водные растворы суспензии ПАА обладают малой адсорбцией на породе, малой механической деструкцией при фильтрации через пористую среду, что обеспечивает нужную глубину обработки в промышленных условиях. ☉

presented on Figs. 3–4.

After permeating through the porous medium, the dry PAA solution loses more than 60% of its initial viscosity. That is connected with high adsorption of the polymer and its disintegration when flowing through the porous medium. The RPNP water solution of the same concentration loses around 30–40% of its initial viscosity, which implies that the grinded polymer has smaller adsorption and polymer flood front can propagate uniformly, conserving its displacing abilities, and to larger distances.

During filtration experiments on the HP-CFS assembly, the factor of additional oil recovery was determined as well. Degassed oil from Pokachevskoe oilfield was used for that.

The experimental procedure included the following. In the “well-formation” direction the synthetic brine was injected. As the result of that, pore volume V<sub>pore</sub> and sand packed tube permeability were estimated at formation temperature K<sub>v</sub>. Then, degassed oil was injected in the “formation-well” direction. After that, formation water was injected till the pressure drop was stabilized. As the result of these actions, it was possible to determine the permeability of the sand packed tube K<sub>v1</sub> and oil recovery factor K<sub>n1</sub>. The total of 0.3 pore volumes of the investigated solution was injected in the “well-formation” direction. Afterwards, the synthetic brine was injected in the “well-formation” direction in order to estimate water permeability K<sub>v2</sub> and oil recover factor K<sub>n2</sub>. Then the residual resistance factor  $R = K_{v1} / K_{v2}$  and the shifting of oil recovery factor  $\Delta K_n = (K_{n2} - K_{n1}) / K_{n1} * 100\%$  were determined.

The corresponding results can be found on Figs. 5–6.

The RPNP solution has a sufficiently high oil displacement ability, which results in more than 4% increase of oil recovery factor. As the result of its lower adsorption, it is possible to create a uniform flood front spreading from injection to production well.

The presented paper shows that there is a possibility to transform dry PAA into suspended form and obtain a stable suspension with good solidifying characteristics. We call that suspension the RPNP solution. The RPNP solution will allow to significantly facilitate the process of the PAA gelled water preparation by simplifying the process of polymer batching and break-up, as well as by eliminating the need to use preparatory dissolving tanks. It is also suggested to consider the possibility of the RPNP solution injection directly into the flow of FPM system. With the help of filtration experiments it was determined that water solutions of the PAA suspension have low adsorption and small rate of disintegration during filtration through a porous medium, which provides the needed depth of EOR treatments. ☉