



MINISTERUL EDUCAȚIEI
UNIVERSITATEA PETROL-GAZE DIN PLOIEȘTI

B-dul. București nr. 39, 100680, Ploiești, România, www.upg-ploiesti.ro

Telefon +40 244 573 171

Fax +40 244 575 847



INSTITUȚIA ORGANIZATOARE DE STUDII UNIVERSITARE DE DOCTORAT
UNIVERSITATEA PETROL-GAZE DIN PLOIEȘTI
DOMENIUL FUNDAMENTAL – ȘTIINȚE INGINEREȘTI
DOMENIUL DE DOCTORAT – MINE, PETROL ȘI GAZE

TEZĂ DE DOCTORAT

REZUMAT

CERCETAREA EFECTELOR POLIMERILOR ASUPRA ROCILOR COLECTOARE

Autor: Drd. HELȘTERN G.S. MIHAELA

Conducător științific: Prof. univ. habil. dr. ing. Timur-Vasile CHIȘ

Ploiești, 2024



MINISTERUL EDUCAȚIEI
UNIVERSITATEA PETROL-GAZE DIN PLOIEȘTI
B-dul. București nr. 39, 100680, Ploiești, România, www.upg-ploiesti.ro
Telefon +40 244 573 171 Fax +40 244 575 847



INSTITUȚIA ORGANIZATOARE DE STUDII UNIVERSITARE DE DOCTORAT
UNIVERSITATEA PETROL-GAZE DIN PLOIEȘTI
DOMENIUL FUNDAMENTAL – ȘTIINȚE INGINEREȘTI
DOMENIUL DE DOCTORAT – MINE, PETROL ȘI GAZE

TEZĂ DE DOCTORAT

CERCETAREA EFECTELOR POLIMERILOR ASUPRA ROCILOR COLECTOARE

RESEARCH OF THE EFFECTS OF POLYMERS ON COLLECTOR ROCKS

Autor: Drd. HELȘTERN G.S. MIHAELA

Conducător științific: Prof. univ. habil. dr. ing. Timur-Vasile CHIȘ

Comisia de doctorat:

Președinte	Conf. Univ. dr. Ing. Cristian EPARU	de la	Universitatea Petrol-Gaze din Ploiești
Conducător științific	Prof. univ. habil. dr. ing. Timur-Vasile CHIȘ	de la	Universitatea Petrol-Gaze din Ploiești
Referent oficial	Prof. univ. dr. ing. Valentin PETRESCU	de la	Universitatea Lucian Blaga din Sibiu
Referent oficial	Prof. univ. habil. dr. ing. Oana Roxana CHIVU	de la	Universitatea Națională de Științe și Tehnologie Politehnica din București
Referent oficial	Prof. univ. dr. ing. Dorin BOMBOȘ	de la	Universitatea Petrol-Gaze din Ploiești

Ploiești, 2024

După epuizarea metodelor convenționale de extracție a țițeiului brut, în zăcămintele rămân cantități foarte importante de țiței nerecuperate. Astfel, pentru a recupera hidrocarburile dintr-un zăcămint, după ce a fost utilizată etapa primară naturală a energiei de zăcămint, pot fi aplicate o serie de alte măsuri. Pentru industria extractivă de petrol, un rol important este reprezentat de procesul de recuperare a cât mai multor hidrocarburi, astfel încât să fie asigurată creșterea de energie în funcție de necesitățile cererii la momentul respectiv.

Principalul impediment în recuperarea țițeiului greu este vâscozitatea sa mare. Astfel, orice reducere a vâscozității țițeiului va mări mobilitatea acestuia, ceea ce va duce la creșterea factorului de recuperare în mod cert.

Prezenta teză de doctorat și-a propus să aducă un nou suflu industriei extractive de petrol și gaze prin prezentarea principalilor aditivi polimerici utilizați în prezent în extracția țițeiului, modelarea numerică a comportării acestora în roci colectoare, stabilirea efectelor polimerilor asupra calității țițeiurilor extrase dar și analiza efectelor polimerilor asupra rocilor colectoare.

Astfel, în prima parte a prezentei lucrări, am acordat o atenție deosebită asupra modificării vâscozității polimerului.

Polimerul, în marea majoritate a cazurilor, își modifică permeabilitatea datorită adsorbției și captării moleculelor de polimer. Acest lucru va îmbunătăți și mai mult raportul de mobilitate față de ceea ce se așteaptă ca rezultate, doar din considerente de vâscozitate. Efectul de reducere a permeabilității se va menține și în timpul post-inundației cu apă polimerică, influențând pozitiv dezlocuirea.

Privitor la compozite polimerice superabsorbante pentru creșterea recuperării țițeiului, s-au remarcat compozitele polimerice superabsorbante infiltrate cu bentonită care au o rezistență mai mare mecanică și termică. În plus, infiltrarea bentonitei face ca aceste compozite polimerice superabsorbante să fie mai puțin sensibile la alte substanțe chimice, în special la surfactanți și alte minerale conținute în apa din zăcămint.

Pe baza rezultatelor cercetărilor se poate concluziona că compozitele polimerice superabsorbante prezintă proprietăți mecanice, termice și reologice bune în comparație cu polimerul existent.

Cu toate acestea, este necesară o cercetare suplimentară pentru a testa adecvarea sa ca polimer pentru creșterea recuperării țițeiului.

Una dintre cele mai mari preocupări, în special pentru polimerii pe bază de acrilamidă, este potențiala degradare la forfecare a materialului. Astfel, în evaluarea potențialelor materiale polimerice pentru creșterea recuperării țițeiului, o considerație importantă este

rezistența la degradarea la forfecare. Scopul acestei secțiuni din cadru primei părți a fost acela de a descrie nu numai considerațiile privind degradarea la forfecare, ci și de a evalua experimental aceste aspecte.

Rezultatul sugerează că unele tipuri de polimeri se degradează mai mult decât altele iar vitezele mari de forfecare influențează permanent vâscozitatea (și performanța ulterioară) tuturor copolimerilor pe bază de acrilamidă.

Legat de aspectul degradării termice a polimerilor, există o varietate de tehnici pentru a demonstra ca materialele polimerice rezistă la temperaturi ridicate ale zăcămintului. Efectele studiilor pe termen scurt pot evalua efectul creșterii temperaturii asupra vâscozității soluției sau descompunerea materialelor polimerice la temperaturi ridicate utilizând analiza termogravimetrică pentru a măsura pierderea de masă a unui material în funcție de temperatură și timp într-o atmosferă controlată.

Acest tip de analiză ar furniza în primul rând informații despre degradarea structurii de bază, deoarece hidroliza nu ar provoca modificări semnificative ale masei probei (luând în considerare masa moleculară a acrilamidului (71,08 g/mol) în comparație cu acidul acrilic (72,06 g/mol).

Indiferent de concluziile desprinse din rezultatele analizei termogravimetrice, este important să recunoaștem că tehnica experimentală este, în primul rând, evaluarea efectelor temperaturii asupra structurii de bază a polimerului.

Una dintre principalele provocări în studiile de degradare chimică este evaluarea efectului oxigenului asupra degradării chimice.

Principala preocupare pe termen lung pentru materialele polimerice (în special poli-acrilamidă și derivați) este hidroliza.

Hidroliza implică conversia grupărilor amidice în acid carboxilic grupuri, care influențează distribuția sarcinii materialului polimeric, ceea ce duce la precipitare în prezența cationilor divalenți.

Hidroliza este o funcție a pH-ului și poate avea loc la temperaturi moderate.

În realitate, orice efect de pH va coexista cu efecte termice.

Procedura generală de evaluare a hidrolizei ar trebui să implice o anumită formă de îmbătrânire (la nivel ridicat al temperaturi și/sau salinitate ridicată pe perioade lungi de timp), care este urmată de evaluarea proprietăților polimerilor relevante (cum ar fi vâscozitatea, gradul de hidroliză și/sau gradul de degradare).

Inundare cu polimeri pentru recuperarea îmbunătățită a țițeiului este determinată de injectivitatea soluției de polimer (definită ca raportul dintre rata de injecție volumetrică și

căderea de presiune), care ar trebui să permită utilizarea ratelor de injecție practice în aplicațiile de teren.

Pentru a depăși această problemă, s-au dezvoltat mai multe modele pentru a înțelege comportamentul reologic al soluțiilor de polimer care curg prin medii poroase în diferite condiții ale vitezei de curgere.

Retenția polimerului în mediile poroase este cauzată de adsorbția polimerului pe suprafața rocii, prinderea (aderarea) mecanică a moleculelor de polimer la constricțiile gâtului de pori mici în raport cu dimensiunea moleculelor de polimer și retenția hidrodinamică care „este cauzată de forțele de tracțiune hidrodinamică care prind moleculele de polimer în zonele cu flux stagnant”. Prinderea (aderarea) mecanică a polimerului crește semnificativ pe măsură ce permeabilitatea rocii scade.

Abordarea generală este că adsorbția polimerului este mecanismul dominant pentru retenția polimerului, chiar dacă toate mecanismele de retenție a polimerului pot fi implicate în timpul inundării cu polimer în rocile zăcămintelor de țiței, datorită heterogenității intrinseci a formațiunilor geologice.

Cu alte cuvinte, se afirmă faptul că retenția polimerului în mediile poroase depinde de tipul polimerului, greutatea moleculară a polimerului (MV), concentrația de polimer, viteza de curgere, temperatura, dimensiunea volumului de noroi al polimerului, salinitatea apei de zăcământ (adică adsorbția crește odată cu creșterea salinității apei de zăcământ), permeabilitatea absolută a rocii, saturația țițeiului, umedirea rocii și minerologia.

În prezent, inundația cu polimeri este un proces de creștere a recuperării țițeiului, bine stabilit pentru controlul mobilității, care a fost demonstrat cu succes că oferă o eficiență eficientă în aplicațiile de teren în ultimii ani.

Cu toate acestea, aplicarea pe scară largă la nivel mondial a acestei tehnologii de creștere a recuperării țițeiului va depinde de dezvoltarea unor sisteme polimerice avansate, care să fie atât rentabile, cât și prietenoase cu mediul.

Capitolul al doilea a adus în discuție utilizarea metodelor numerice la soluționarea ecuațiilor fundamentale ale mișcării fluidelor în zăcămintele de hidrocarburi.

Ingineria de zăcământ are ca scop estimarea rezervelor de hidrocarburi recuperabile și prevederea ritmului de recuperare a acestora în condiții specifice regimului energetic și mecanismului de recuperare existente în zăcământ.

Modelarea numerică a mișcării fluidelor în medii poroase permite prevederea comportării în exploatare a zăcămintelor de hidrocarburi pe baza ecuațiilor diferențiale ale mișcării precum și a unei cantități minime obligatorii de informații necesare individualizării fiecărui zăcământ.

Această metodă implică un volum mare de calcule numerice a căror execuție este facilitată de posibilitatea utilizării sistemelor de prelucrare automată a datelor.

Ca prim pas în cadrul modelării se vor afișa ecuațiile fundamentale ale mișcării fluidelor pentru fiecare fază fluidă.

Acestea, sunt ecuații cu derivate parțiale ce au la bază ecuații de continuitate, ecuația de forță și ecuația de stare.

Ecuația de continuitate exprimă principiul conservării masei fluidului în mișcare.

Legea conservării masei fazei i a unui fluid multifazic în mișcare printr-un mediu poros duce la ecuația următoare:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{v_{ix}}{b_i} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{v_{iy}}{b_i} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{v_{iz}}{b_i} \right) - q_i = - \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{ms_i}{b_i} \right)$$

în care v_i – viteza; b_i – factorul de volum; q_i – debit injectat sau produs pe unitatea de volum, relative la faza i – debitul q_i este pozitiv în cazul injectiei și negativ în cazul producției.

Ecuația reprezintă ecuația de continuitate a fazei i corespunzătoare unui model volumic, adică considerării masei acestei faze în condiții de zăcământ (suprafață). Prin simplificarea masei specifice (constante) a fazei i în condițiile normale de presiune și temperatură (din zăcământ) s-a putut obține ecuația de mai sus ca formă de bilanț material volumic.

Ecuația de forță, pentru cele mai multe cazuri de mișcări ale fluidelor prin medii poroase este ecuația lui Darcy. În cazul valorilor relativ mari ale vitezei de curgere, ecuația lui Darcy este modificată prin adăugarea unor termeni ce exprimă forțele de inerție.

Dacă se admite că mișcarea este guvernată de legea lui Darcy, ecuația de forțe pentru faza i se poate scrie sub forma:

$$Q_{ix} = - \frac{A k k_{rt}}{\mu} \frac{\partial p_i^*}{\partial x},$$

în care k este permeabilitatea absolută, k_{rt} – permeabilitatea relativă a fazei i , A – aria secțiunii transversale, μ_i – vâscozitatea dinamică a fazei i , iar p^* reprezintă presiunea redusă dată de relația $p_i^* = p_i \pm \rho_i g z$.

Ecuația de stare constă din relația dintre presiune, masă specifică și temperatura aferentă fiecărui fluid prezent în zăcământ.

Pentru definirea sistemului de ecuații cu diferențe finite este necesar ca în fiecare nod al rețelei să se cunoască valorile următoarelor mărimi: permeabilitatea, porozitatea, grosimea, saturația inițială pentru fiecare fază, presiunea inițială, compresibilitatea rocii, caracteristicile fluidelor ca funcții de presiune, permeabilitățile relative pentru fiecare fază, presiunile capilare țiței-apă și gaze-țiței.

Ca date suplimentare, la modelarea numerică de zăcământ se poate folosi intervalul productiv și valorile înregistrate în timpul exploatării pentru presiune și debite de țiței, apă și gaze. Acestea reprezintă valorile de intrare ca date de procesare.

Scopul utilizării unor astfel de modele numerice este acela de a studia problemele asociate unei sonde în vederea stabilirii cu ajutorul calculului a liniilor de curgere în cazul zăcămintelor neomogene, dar și studierea dezlocuirii țițeiului de către un lichid de aceeași mobilitate cu cea a țițeiului, pentru reproducerea comportării zăcămintelor de țiței “negru”.

În acest subcapitol, am propus un model matematic pentru a evalua efectul de curgere încrucișată și distribuția de saturație în integrala de presiune și pentru a face o comparație cu datele de teren simulate.

Integrala de presiune ne oferă o măsură a presiunii totale exercitate asupra unui fluid într-un zăcământ.

În cazul inundațiilor (injecției) cu polimeri, aceasta este utilizată pentru a evalua eficiența procesului și pentru a compara performanțele cu datele de teren simulate. Calcularea acestei integrale de presiune, putem înțelege cum se distribuie presiunea în zăcământ și cum se modifică în funcție de diferitele condiții de operare.

Este un instrument important pentru a optimiza procesul de inundație cu polimeri și pentru a asigura o recuperare eficientă a țițeiului.

În plus, unele dintre problemele geologice, cum ar fi canalizarea cu permeabilitate ridicată și problema curgerii segregare cu direcție preferențială, au fost luate în considerare în model pentru a calcula integrala de presiune.

Modelul matematic dezvoltat se bazează pe impactul profund al profilului de saturație și al interstratului cu flux transversal asupra soluției polimerice într-un zăcământ heterogen.

Mai mult, modelul propus oferă o verificare precisă cu datele simulate din câmpul de producție și indică că se potrivește aproximativ cu datele simulate din câmp mai bine decât modelele anterioare, datorită luării în considerare a profilului de saturație și a efectului fluxului transversal într-un zăcământ heterogen.

Unele probleme geologice, cum ar fi canalizarea cu permeabilitate ridicată și problemele semisigilante, au fost luate în considerare pentru a calcula integrala de presiune și pentru a o compara cu datele simulate din câmp.

Prin urmare, modelul dezvoltat a fost utilizat pentru a îmbunătăți eficiența performanțelor de polimerizare datorită validării precise a modelului.

Capitolul al treilea analizează metode de simulare numerică pentru curgerea la scară de pori în medii poroase.

În acest capitol, metoda de Câmp de Fază a fost utilizată pentru a simula procesul de inundare cu spumă în medii poroase.

Proprietățile reologice ale spumei cu fază internă ridicată au fost studiate folosind experimente de curgere monofazică în tuburi capilare, iar mecanismul de recuperare îmbunătățită a petrolului (EOR) a fost analizat prin experimente de deplasare a țițeiului folosind diferite moduri de deplasare.

Sistemul experimental a constatat din generarea spumei, alimentarea cu energie, testarea reologică și colectarea lichidului la ieșire.

Software-ul COMSOL Multiphysics a fost utilizat extensiv pentru problemele de curgere în două faze, care includ în principal metoda PFM și metoda de setare a nivelului.

În comparație cu metoda de setare a nivelului, PFM are avantajul de a fi mai rapid și mai precis pentru simulările complexe de curgere în două faze în medii poroase.

Prin urmare, acest experiment s-a concentrat pe simulările de curgere în două faze în medii poroase în timpul procesului de deplasare a țițeiului greu folosind PFM.

Porozitatea și permeabilitatea mediului poros au fost calculate prin simulări de flux într-o singură fază utilizând Software-ul COMSOL și au fost comparate cu valorile experimentale pentru a valida modelul geometric.

Am simulat deplasarea țițeiului într-un flux bifazic la 80°C și 12 MPa folosind software-ul COMSOL Multiphysics pentru a calcula recuperarea țițeiului în urma spălării cu apă în mediul poros și am comparat aceste rezultate cu valorile experimentale pentru a verifica modelul de câmp fizic.

De asemenea, comparația dintre deplasarea experimentală și cea simulată a țițeiului a fost efectuată prin variația raportului de vâscozitate țiței-apă. În experiment, diferite vâscozități ale fazei de apă și ale fazei de țiței au fost obținute prin adăugarea de concentrații diferite de poliacrilamidă în apă și adăugarea de kerosen la țiței greu, respectiv, variind astfel raportul de vâscozitate țiței-apă.

Rezultatele au indicat că reducerea raportului de vâscozitate țiței-apă îmbunătățește recuperarea țițeiului. Mai mult, modificarea raportului de vâscozitate prin reducerea vâscozității fazei de țiței a fost mai eficientă pentru îmbunătățirea recuperării țițeiului decât creșterea vâscozității fazei de apă. Diferența dintre valorile de recuperare a țițeiului obținute experimental și cele simulate, la diferite rapoarte de vâscozitate, a fost în limitele a 10%.

În ultimul capitol, cel de-al patrulea, am analizat comportarea poliacrilamidei parțial hidrolizată, care este cel mai des polimer utilizat în acest moment.

Poliacrilamida hidrolizată este un polimer alcătuit din lanțuri lungi de atomi de carbon (structură liniară) de care sunt legate alternativ grupuri de carboxil de sodiu și amine.

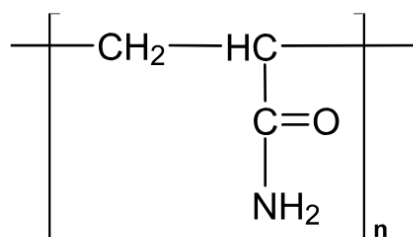
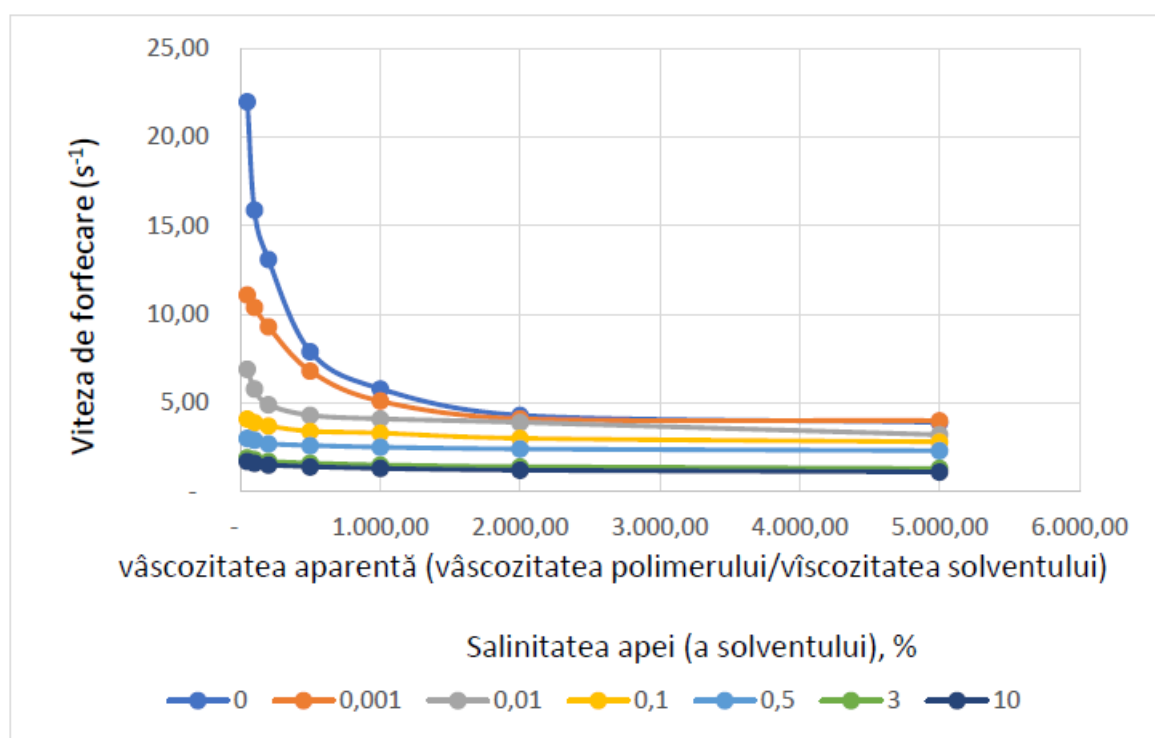


Fig.1 Poliacrimidă

Am redat comportarea experimentală a vâscozității relative aparente (care este raportul dintre vâscozitatea polymerului și vâscozitatea solventului) funcție de viteza de forfecare (pentru diferite valori ale concentrației sării în acviferul din zăcămintele de țiței studiate).

Au fost stabilite ecuațiile de predicție pentru diferite concentrantii ale salinității apei, Ecuațiile de variație ale vitezei de forfecare funcție de vâscozitatea.



Variația vitezei de forfecare funcție de vâscozitatea aparentă la diverse concentrații ale sării din apele utilizate

O altă analiză efectuată în laborator ne-a permis stabilirea mobilității soluției de poliacrilamidă parțial hidrolizată prin determinarea vâscozității soluției saline de polimer la trecerea printr-un mediu poros și printr-un vâscozimetru Engler.

Și în acest caz am stabilit două ecuații polinomiale de variație a vâscozității cu concentrația de polimer într-o apă sărată de 3 % (apa de zăcământ).

Pentru vâscozitatea apei cu polimer parțial hidrolizat (poliacrilamidă) ecuația este de forma:

$$y = -0,0675x^5 + 0,6125x^4 - 0,8875x^3 - 3,9125x^2 + 25,355x - 6E-09$$

și pentru vâscozitatea poliacrilamidă care parcurge un volum de circa 1 m lungime și 10 cm diametru umplut cu nisip (cu o permeabilitate de 10-1 Darcy) ecuația este de forma:

$$y = -0,135x^5 + 1,5083x^4 - 5,5083x^3 + 8,1417x^2 - 1,7067x - 2E-09$$

În realitate se constată următoarele:

- a. Permeabilitatea efectivă a mediului poros nu este constantă,
- b. Permeabilitatea efectivă a mediului poros se micșorează datorită în primul rând rezistenței opuse curgerii,
- c. Nu putem defini o relație uniformă pentru toate tipurile de medii poroase care să asigure o variație constantă a vâscozității (sau mobilității soluției de polimer) funcție de permeabilitatea k_p .

Am determinat adsorția pe siliciu, pentru o soluție de poliacrilamidă de 0,05 % concentrație parțial hidrolizată în apă, și am observat faptul că aceasta crește de la valoarea de 0,01 mg/m² la 0,05 mg/m² când concentrația în NaCl crește de la 0,5 % la 10 %.

Se observă că adsorția crește pentru valori ale pH mai mici de 7.

Astfel putem concluziona că polimerul se va comporta ca o structură fixă polimerică (adsorbită la suprafața rocii) și o fracțiune mobilă datorită prezenței moleculelor de polimer deformată în zona porilor de curgere.

Din analiza experimentului putem concluziona următoarea comportare a polimerului (poliacrilamidă parțial hidrolizată):

- a. Ecuațiile care descriu reducerea de mobilitate și presiunea de injectare funcție de volumele de pori injectate sunt următoarele:

$$y = -2E-05x^6 + 0,0022x^5 - 0,1142x^4 + 3,1646x^3 - 49,043x^2 + 403,16x - 1369,6$$

$$z = -1E-05x^5 + 0,0014x^4 - 0,0631x^3 + 1,5092x^2 - 18,123x + 85,042$$

unde:

x reprezintă volumele de pori injectate,

y este Reducerea de mobilitate

z este presiunea de injectare.

- b. Ecuațiile care descriu concentrația efluentului în poliacrilamidă, % și presiunea de injectare funcție de volumele de pori injectate, sunt următoarele:

$$a = -2E-06x^6 + 0,0003x^5 - 0,0138x^4 + 0,3564x^3 - 5,1272x^2 + 38,97x - 122,28,$$

$$z = -0,0004x^6 + 0,0508x^5 - 2,5154x^4 + 65,86x^3 - 960,83x^2 + 7403,5x - 23535$$

unde:

x reprezintă volumele de pori injectate,

a reprezintă Concentrația efluentului în poliacrilamidă, %

z este presiunea de injectare, atm.

c. Reducerea de mobilitate este mai mare în prima parte a curgerii prin porii rocilor când are loc umplerea acestora cu polimer și deci adsorția pe suprafața rocilor, urmând ca apoi aceasta să se reducă (graficul să se aplatizeze),

d. Se constată creșterea polimerului în efluent funcție de volumul de fluid injectat,

e. De asemenea se constată nevoia de creștere a presiunii pentru a menține un debit constant de curgere.

În ceea ce privește efectul polimerilor asupra produselor finale de rafinare, în cadrul unui nou experiment am analizat doi polimeri creați în scopul de a reduce efectul vâscozității și a congelării asupra mobilității fluidelor petroliere.

Din analiza efectelor celor doi polimeri asupra țițeiului am constata următoarele:

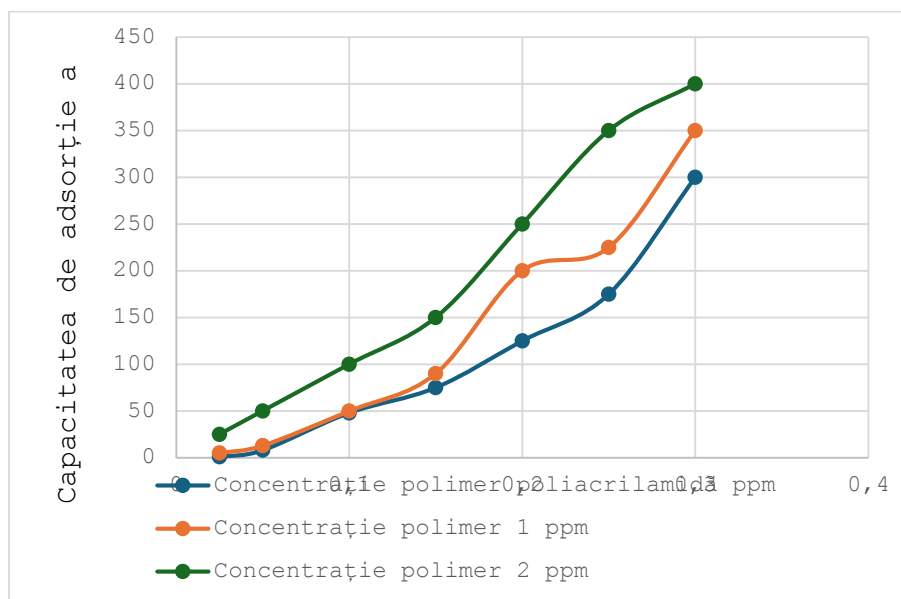
1. temperatura de congelare scade de la 31°C la 15°C, cu 16°C, folosind ca depresant aditivul 1, și scade cu 12°C, adică de la 31°C la 19°C folosind ca și depresant aditivul 2;

2. reactivitatea acestor aditivi nu se pierde în timp (s-a făcut verificări ale stabilității acestora și după 64 de ore.

Cei trei aditivi au fost testați privitor la adsorția acestora la suprafața rocilor și a porilor.

Mai departe am analizat efectul concentrației a trei polimeri asupra capacității de adsorție a acestora asupra unei roci silicate (pe un nisip cu 140 mD permeabilitate) și anume:

- poliacrilamidă parțial hidrolizată,
- aditivul 1 UPG,
- aditivul 2 UPG



Evoluția suprafeței de adsorție funcție de concentrația polimerului utilizat la umectare

În finalul prezentei teze de doctorat, utilizând softwer-ul COMSOL am modelat comportarea polimerilor în zăcămintele de petrol.

Modelul simulat pornește de la simularea curgerii în medii poroase a amestecului de apă-polimer-țiței.

A fost descrisă ecuția de curgere:

$$\frac{\partial(\phi S_a C_p)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_r(1 - \phi)C_{pad})}{\partial t} = \nabla \left(C_p \frac{k_a}{\mu_a} \nabla p_a \right) + q_a C_{pw}$$

A fost descrisă ecuația de transport a sării:

$$\frac{\partial(\phi S_a C_s)}{\partial t} = \nabla \left(C_s \frac{k_a}{\mu_a} \nabla p_a \right) + q_a C_{sw}$$

Unde: C , ρ_r sunt porozitatea și densitatea rocii, iar p și s reprezintă polimerul respectiv sarea din component, C_{pw} și C_{sw} sunt concentrațiile polimerului și a sării în zona de injectare iar C_{pad} este masa polimerului adsorbită de rocă.

A fost descrisă ecuația e variație a vâscozității polimerului aflat în soluție, adsorția polimerului la suprafața rocii iar in mdelul propus a fost introdus un coeficient de rezistență

Implementarea în COMSOL pleacă de la ecuația bifazică și de la ecuația presiunii.

Schema de injecție a avut un interval de timp între 0-300 zile în diferite praguri.

Rezultatele obținute afirma faptul că modelul UPG propus este foarte apropiat de simularea efectuată.

BIBLIOGRAFIE

- [1] Emadi, A. (2012). Enhanced heavy oil recovery by water and carbon dioxide flood Heriot-Watt University Edinburgh, UK
- [2] Muggeridge, A., Cockin, A., Webb, K., Frampton, H., Collins, I., Moulds, T., & Salino, P. (2014). Recovery rates, enhanced oil recovery and technological limits. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 372(2006), 20120320
- [3] Borling, D., Chan, K., Hughes, T., & Sydnask, R. (1994). Pushing out the oil with conformance control. *Oilfield Review*; (Netherlands), 6(2).
- [4] Li A., Zhang J., Wang A., *Bioresource Technol.* 2007; 98: 327-332
- [5] Zu H., Luo J., *New Polymers for EOR. A Laboratory Study.* Research Institute of Petroleum Exploration & Development, Petrochina, Beijing, China; 2008.
- [6] Syuhada, *Jurnal Nano Sains dan Teknologi* 2009; 2(1): 48-51
- [7] Sastry N.V., Dave P.N., Valand M.K., *Eur. Polym. J.* 1999; 35: 517-525.
- [8] Doe P.H., Needham R.B., *J. Petro. Technol* 1987; 9: 1503-1507
- [9] Scott, A.J.; Duever, T.; Penlidis, A. The role of pH, ionic strength and monomer concentration on the terpolymerization of 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid, acrylamide and acrylic acid. *Polymer*, 2019, 177, 214–230.
- [10] McCormick, C. Water-soluble random and graft copolymers for utilization in enhanced oil recovery. *J. Macromol. Sci. Part A Chem.* 1985, 22, 955–982.
- [11] Koenig, J. *Chemical Microstructure of Polymer Chains*; John Wiley & Sons: New York, NY, USA, 1980
- [12] Riahinezhad, M. *Clarifying Multi-Component Polymerization Kinetics for Tailoring Properties of Acrylamide/Acrylic Acid Copolymers for Enhanced Oil Recovery.* Ph.D. Thesis, University of Waterloo, Waterloo, ON, Canada, 2016.
- [13] Brar, A.; Hekmatyar, S. Microstructure determination of the acrylonitrile-styrene-methyl methacrylate terpolymers by NMR spectroscopy. *J. Appl. Polym. Sci.* 1999, 74, 3026–3032
- [14] Kujawa, P.; Audibert-Hayet, A.; Selb, J.; Candau, F. Rheological properties of multisticker associative polyelectrolytes in semidilute aqueous solutions. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 2004, 42, 1640–1655
- [15] Ra a, P.; Broekhuis, A.; Picchioni, F. Polymeric surfactants for enhanced oil recovery: A review. *J. Pet.Sci. Eng.* 2016, 145, 723–733.

- [16] Sheng, J. *Modern Chemical Enhanced Oil Recovery—Theory and Practice*; Gulf Professional Publishing: Burlington, VT, USA, 2011.
- [17] Wever, D.; Picchioni, F.; Broekhuis, A. Polymers for enhanced oil recovery: A paradigm for structure-property relationship in aqueous solution. *Prog. Polym. Sci.* 2011, 36, 1558–1628
- [18] Wever, D.; Picchioni, F.; Broekhuis, A. Branched polyacrylamides: Synthesis and effect of molecular architecture on solution rheology. *Eur. Polym. J.* 2013, 49, 3289–3301
- [19] Zhu, Y.; Luo, W.; Jian, G.; Wang, C.; Hou, Q.; Niu, J. Development and performance of water-soluble salt-resistant polymers for chemical flooding. *Adv. Mater. Res.* 2012, 476–478, 227–23
- [20] Zaitoun, A.; Makakou, P.; Blin, N.; Al-Maamari, R.; Al-Hashmi, A.; Abdel-Goad, M.; Al-Sharji, H. Shear stability of EOR polymers. In *Proceedings of the SPE International Symposium on Oilfield Chemistry*, The Woodlands, TX, USA, 11–13 April 2011.
- [21] Flory, P.; Fox, T. Treatment of intrinsic viscosities. *J. Am. Chem. Soc.* 1951, 73, 1904–1908
- [22] Ryles, R. Chemical stability limits of water-soluble polymers used in oil recovery processes. *SPE Reserv. Eng.* 1988, 3, 23–34
- [23] Zeynali, M.; Rabii, A.; Baharvand, H. Synthesis of partially hydrolyzed polyacrylamide and investigation of solution properties (viscosity behaviour). *Iran. Polym. J.* 2004, 13, 479–484
- [24] Zhu, Y.; Luo, W.; Jian, G.; Wang, C.; Hou, Q.; Niu, J. Development and performance of water-soluble salt-resistant polymers for chemical flooding. *Adv. Mater. Res.* 2012, 476–478, 227–235
- [25] Kokal, S.; Al-Kaabi, A. Enhanced oil recovery: Challenges & opportunities. *World Pet. Counc.O. Publ.* 2010, 64–69
- [26] Sheng, J.; Leonhardt, B.; Azri, N. Status of polymer-flooding technology. *J. Can. Pet. Technol.* 2015, 54, 116–126.
- [27] Thomas, A.; Gaillard, N.; Favero, C. Some key features to consider when studying acrylamide-based polymers for chemical enhanced oil recovery. *Oil Gas Sci. Technol.* 2012, 67, 887–902
- [28] Thomas, A. Polymer flooding. In *Chemical Enhanced Oil Recovery (EOR): A Practical Overview*; InTech Open: Rijeka, Croatia, 2016; pag. 55–99
- [29] Sabhapondit, A.; Borthakur, A.; Haque, I. Water soluble acrylamidomethyl propane sulfonate (AMPS) copolymer as an enhanced oil recovery chemical. *Energy Fuels* 2003, 17, 683–688

- [30] Zhong, C.; Luo, P.; Ye, Z.; Chen, H. Characterization and solution properties of a novel water-soluble terpolymer for enhanced oil recovery. *Polym. Bull.* 2009, 62, 79–89
- [31] Wei, B.; Romero-Zerón, L.; Rodrigue, D. Mechanical properties and flow behavior of polymers for enhanced oil recovery. *J. Macromol. Sci. Part B Phys.* 2014, 53, 625–644
- [32] Sabhapondit, A.; Borthakur, A.; Haque, I. Characterization of acrylamide polymers for enhanced oil recovery. *J. Appl. Polym. Sci.* 2003, 87, 1869–1878
- [33] Thomas, A.; Gaillard, N.; Favero, C. Some key features to consider when studying acrylamide-based polymers for chemical enhanced oil recovery. *Oil Gas Sci. Technol.* **2012**, 67, 887–902
- [34] Jouenne, S.; Anfray, J.; Cordelier, P.; Mateen, K.; Levitt, D.; Souilem, I.; Marchal, P.; Lemaitre, C.; Choplin, L.; Nesvick, J.; et al. Degradation (or lack thereof) and drag reduction of HPAM solutions during transport in turbulent flow in pipelines. *Oil Gas Facil.* 2015, 4, 80–92
- [35] Sheng, J.; Leonhardt, B.; Azri, N. Status of polymer-flooding technology. *J. Can. Pet. Technol.* 2015, 54, 116–126
- [36] Muller, G. Thermal stability of high-molecular-weight polyacrylamide aqueous solutions. *Polym. Bull.* 1981, 5, 31–37
- [37] Moradi-Araghi, A.; Doe, P. Hydrolysis and precipitation of polyacrylamides in hard brines at elevated temperatures. *SPE Reserv. Eng.* 1987, 2, 189–198
- [38] Moradi-Araghi, A.; Doe, P. Hydrolysis and precipitation of polyacrylamides in hard brines at elevated temperatures. *SPE Reserv. Eng.* 1987, 2, 189–198
- [39] Bjørkum, P.; Nadeau, P. Temperature controlled porosity/permeability reduction, fluid migration, and petroleum exploration in sedimentary basins. *APPEA J.* 1998, 38, 453–464.
- [40] Wu, G.; Yu, L.; Jiang, X. Synthesis and properties of an acrylamide-based polymer for enhanced oil recovery: A preliminary study. *Adv. Polym. Technol.* 2018, 37, 2763–2773
- [41] Mothé, C.; Correia, D.; de Franca, F.; Riga, A. Thermal and rheological study of polysaccharides for enhanced oil recovery. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2006, 85, 31–36
- [42] Choi, J.; Ka, D.; Chung, T.; Jung, J.; Koo, G.; Uhm, T.; Jung, S.; Park, S.; Jung, H. Evaluation of highly stable ultrahigh-molecular-weight partially hydrolyzed polyacrylamide for enhanced oil recovery. *Macromol. Res.* 2015, 23, 518–524.
- [43] Zhong, C.; Luo, P.; Ye, Z.; Chen, H. Characterization and solution properties of a novel water-soluble terpolymer for enhanced oil recovery. *Polym. Bull.* 2009, 62, 79–89
- [44] Mothé, C.; Correia, D.; de Franca, F.; Riga, A. Thermal and rheological study of polysaccharides for enhanced oil recovery. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2006, 85, 31–36.

- [45] Choi, J.; Ka, D.; Chung, T.; Jung, J.; Koo, G.; Uhm, T.; Jung, S.; Park, S.; Jung, H. Evaluation of highly stable ultrahigh-molecular-weight partially hydrolyzed polyacrylamide for enhanced oil recovery. *Macromol. Res.* 2015, 23, 518–524
- [46] Liang, K.; Han, P.; Chen, Q.; Su, X.; Feng, Y. Comparative study on enhancing oil recovery under high temperature and high salinity: Polysaccharides versus synthetic polymer. *ACS Omega* 2019, 4, 10620–10628
- [47] El Hoshoudy, A.; Desouky, S.; Al-sabagh, A.; El-kady, M.; Betiha, M.; Mahmoud, S. Synthesis and characterization of polyacrylamide crosslinked copolymer for enhanced oil recovery and rock wettability alteration. *Int. J. Oil Gas Coal Eng.* 2015, 3, 47–59
- [48] Fernandez, I. Evaluation of cationic water-soluble polymers with improved thermal stability. In *Proceedings of the SPE International Symposium on Oilfield Chemistry*, The Woodlands, TX, USA, 2–4 February 2005
- [49] Gaillard, N.; Giovannetti, B.; Favero, C.; Caritey, J.-P.; Dupuis, G.; Zaitoun, A. New water soluble anionic NVP acrylamide terpolymers for use in harsh EOR conditions. In *Proceedings of the SPE Improved Oil Recovery Symposium*, Tulsa, OK, USA, 12–16 April 2014
- [50] Stahl, G.; Moradi-Araghi, A.; Doe, P. High temperature and hardness stable copolymers of vinylpyrrolidone and acrylamide. In *Water-Soluble Polymers for Titeium Recovery*; Stahl, G., Schulz, D., Eds.; Springer: Boston, MA, USA, 1988; pp. 121–130.
- [51] Sheng, J. *Modern Chemical Enhanced Oil Recovery—Theory and Practice*; Gulf Professional Publishing: Burlington, VT, USA, 2011
- [52] Rellegadla, S.; Prajapat, G.; Agrawal, A. Polymers for enhanced oil recovery: Fundamentals and selection. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2017, 101, 4387–4402
- [53] Thomas, A.; Gaillard, N.; Favero, C. Some key features to consider when studying acrylamide-based polymers for chemical enhanced oil recovery. *Oil Gas Sci. Technol.* 2012, 67, 887–902
- [54] Gaillard, N.; Sanders, D.; Favero, C. Improved oil recovery using thermally, and chemically protected compositions based on co- and ter-polymers containing acrylamide. In *Proceedings of the SPE Improved Oil Recovery Symposium*, Tulsa, OK, USA, 24–28 April 2010
- [55] Seright, R.; Skjevrak, I. Effect of dissolved iron and oxygen on stability of hydrolysed polyacrylamide polymers. *SPE J.* 2015, 20, 433–441
- [56] Jouenne, S.; Klimenko, A.; Levitt, D. Polymer flooding: Establishing specifications for dissolved oxygen and iron in injection water. *SPE J.* 2017, 22, 438–446.
- [57] Ryles, R. Chemical stability limits of water-soluble polymers used in oil recovery processes. *SPE Reserv. Eng.* 1988, 3, 23–34

- [58] Jouenne, S.; Klimenko, A.; Levitt, D. Polymer flooding: Establishing specifications for dissolved oxygen and iron in injection water. *SPE J.* 2017, 22, 438–446.
- [59] Thomas, A.; Gaillard, N.; Favero, C. Some key features to consider when studying acrylamide-based polymers for chemical enhanced oil recovery. *Oil Gas Sci. Technol.* 2012, 67, 887–902
- [60] Nouri, H. H., & Root, P. J. (1971). A study of polymer solution rheology, flow behaviour, and oil displacement processes. Fall Meeting of the Society of Petroleum Engineers of AIME
- [61] Jouenne, S.; Heurteux, G. Correlation of mobility reduction of HPAM solutions at high velocity in porous medium with ex-situ measurements of elasticity. *SPE J.* 2019
- [62] Seright, R. Disproportionate permeability reduction with pore-filling gels. *SPE J.* 2009, 14, 5–13
- [63] Juárez-Morejón, J.; Bertin, H.; Omari, A.; Hamon, G.; Cottin, C.; Morel, D.; Romero, C.; Bourdarot, G. A new approach to polymer flooding: Effects of early polymer injection and wettability on final oil recovery. *SPE J.* 2019, 24, 129–13
- [64] Liang, J.; Sun, H.; Seright, R. Why do gels reduce water permeability more than oil permeability? *SPE Reserv. Eng.* 1995, 10, 282
- [65] Polubarinova-Kocina, P. Ia. Teoria dvijeniia gruntovîh vod. Gosudarstvennoe izdatel'stvo tekhnico-teoreticheskoi literatury, 1952
- [66] Van Everdingen, A. F., Hurst, W. The application of the Laplace transformation to flow problems in reservoirs. *Trans. AIME*, vol 186, 1949
- [67] Hurst, W. Interference between oil fields. *Trans. AIME*, vol. 219, 1960
- [68] Larkin, B. K. Solution of the diffusion equation for a region bounded by a circular discontinuity. *Soc. Of Petr. Eng. Journ.*, 1963
- [69] Mortada, M. A practical method for treating oilfield interference in water reservoirs. *Trans. AIME*, vol. 204, 1956
- [70-72] I. Crețu, Modelarea numerică a mișcării fluidelor în medii poroase, Ed. Tehnică București, 1980
- [73] Breitenbach, E., A., Thurnau, D.H., van Poolen, H.K. Treatment of individual wells and grids in reservoir modeling. *Soc. Petr. Eng. Journ.*, dec., 1968
- [74] Lotfollahi, M., et al., 2016. Mechanistic simulation of polymer injectivity in field tests. *SPE J.* 21, 1, 178-171, 191.
- [75] Liu, P., Tang, J., Li, N., Zhao, L., 2014. Research and application of a novel polymer plugging removal agent. *Electron. J. Geotech. Eng.* 19, 9543–9552.
- [76] AlSofi, A.M., Blunt, M.J., 2013. Control of numerical dispersion in streamline-based simulations of augmented waterflooding. *SPE J.* 18, 1, 102-101, 111.

- [77] Jain, L., Lake, L.W., 2014. Surveillance of secondary and tertiary floods: Application of Koval's theory to isothermal enhanced oil recovery displacement. In: SPE Improved Oil Recovery Symposium. Society of Petroleum Engineers.
- [78] Seright, R.S., 2017. How much polymer should be injected during a polymer flood? Review of previous and current practices. In: IOR 2017-19th European Symposium on Improved Oil Recovery
- [79] Buell, R., Kazemi, H., Poettmann, F., 1990. Analyzing injectivity of polymer solutions with the Hall plot. SPE Reserv. Eng. 5, 41–46.
- [80] El-Khatib, N., 1985. The effect of crossflow on waterflooding of stratified reservoirs (includes associated papers 4490 and 14692 and 15043 and 15191). Soc. Petrol. Eng. J. 25 (02), 291–302.
- [81] Kundu P, Kumar V, Mishra IM. Experimental study on flow and rheological behaviour of oil-in-water emulsions in unconsolidated porous media: effect of particle size and phase volume fractions. Powder Technol 2019; 343:821–33.
- [82] Sun X, Liang X, Wang S, Lu Y. Experimental study on the rheology of CO₂ viscoelastic surfactant foam fracturing fluid. J Pet Sci Eng 2014; 119:104–11.
- [83] Le NNH, Sugai Y, Vo-Thanh H, Nguele R, Ssebadduka R, Wei N. Experimental investigation on plugging performance of CO₂ microbubbles in porous media. J PetSci Eng 2022; 211:110187.
- [84] Jing Z, Feng C, Wang S, Xu D, Xu G. Effect of foam quality on flow behaviour of liquid CO₂-based foam fracturing fluid stabilized by hydrofluoroether. J Pet Sci Eng 2017; 159:710–6