

МИНЕСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЕ
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН
Казахский национальный исследовательский технический университет имени К.И.
Сатпаева

Горно-Металлургический институт имени О.А Байконурова
Кафедра материаловедения, нанотехнологий и инженерной физики



«Разработка полимер-композитного материала для уменьшения проницаемости по воде в
нефтяных пластах»

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Специальность 7M07103 – «Материаловедение и технология новых материалов»

Алматы 2025

МИНЕСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН
Некоммерческое акционерное общество «Казахский национальный исследовательский
технический университет имени К.И. Сатпаева»

Горно-Металлургический Институт имени О.А.Байконурова

УДК 678.83 На правах рукописи

Тютюнник Семен Александрович

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

На соискание академической степени магистра

Название диссертации Разработка полимер-композитного материала для
уменьшения проницаемости по воде в нефтяных пластах
Направление подготовки 7M07103 – «Материаловедение и технология новых
материалов»

Научный руководитель
доктор PhD, ассоц. профессор

Азат С.
«09» января 2025г.

Рецензент
доктор PhD, ассоц. профессор

Досжанов О.Е.
«09» января 2025г.

Норма контроль
Магистр технических наук

Етиш Т.Е.
«10» января 2025г.



ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ

Кандидат технических наук, ассоц.
профессор
Заведующий кафедрой «МНиИФ»,

Какимов У.К.
«10» января 2025г.

Алматы 2025

МИНЕСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Некоммерческое акционерное общество «Казахский национальный исследовательский
технический университет имени К.И. Сатпаева»

Горно-Металлургический Институт имени О.А.Байконурова

Кафедра «Материаловедение нанотехнологии и инженерная физика»

7M07103 – «Материаловедение и технология новых материалов»

ДОПУЩЕН К ЗАЩИТЕ
НАО «КазНТУ им.К.И.Сатпаева»
Горно-металлургический институт
им. О.А. Байконурова

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой
«МНиИФ»

кандидат технических наук

Какимов У.К.

«10» января 2025 г.

ЗАДАНИЕ

На выполнение магистерской диссертации

Магистранту Тютюннику Семену Александровичу

Тема: Разработка полимер-композитного материала для уменьшения проницаемости по
воде в нефтяных пластах

Утверждена приказом
«04» 04 2023 г.

проректора

№145-П/О от

Срок сдачи законченной диссертации: 13.01.2025

Исходные данные к магистерской диссертации: синтезировать устойчивый полимерный
гель в условиях высокой минерализации пластовых вод и улучшить прочностные и
реологические свойства с использованием графита в качестве армирующего материала.
Оценить влияние графита на реологические и прочностные характеристики, а так
же стабильность полимерных гелей.

Перечень подлежащих разработке в магистерской диссертации вопросов:

- а) Проанализировать существующую научную литературу по синтезу композит-
полимерных гелевых систем для понижения заводненности нефти и их свойствам
- б) Синтезировать полимер-композитный гель в условиях высокой минерализации
используя порошок графита в качестве армирующего элемента
- в) Исследовать физико-механические свойства и стабильность гелей различных
составов, в том числе с графитом (прочность геля по шкале Сайданска, вязкость на
ротационном вискозиметре).
- г) Оценить влияние армирующего элемента на физико-механические свойства геля.

Рекомендуемая основная литература

- 1) Chang H.L. (1978) Polymer Flooding Technology – Yesterday, Today and Tomorrow, SPE
7043, J. Petrol. Technol
- 2) Абрамова Л.И., Байбурдов Т.А., Григорян Э.П., Зильберман Е.Н., Куренков В.Ф.,
Мягченков В.А. Полиакриламид / Подред. В.Ф. Куренкова. — М.: Химия, 1992.

ГРАФИК

подготовки магистерской диссертации

Наименование разделов, перечень разрабатываемых вопросов	Сроки предоставления научному руководителю	Примечание
Анализ литературы по теме исследования	январь 2023 г.- май 2023 г.	—
Синтез полимерного геля в условиях высокой минерализации и температуры	сентябрь 2023 г.- декабрь 2023 г.	—
Синтез композит-полимерного геля с использованием графита в качестве армирующего элемента	январь 2024 г.- май 2024 г.	—
Получение и обработка данных по физико-механическим свойствам полученных композит-полимерных гелей.	сентябрь 2024 г.- декабрь 2024 г.	—

Подписи

Консультантов и нормконтролера на законченную магистерскую диссертацию с указанием относящихся к ним разделов диссертации

Наименование разделов	Консультанты, И.О.Ф (уч. степень, звание)	Дата подписания	Подпись
Нормоконтролер	Т.Е.Етиш магистр технических наук	09.01.2025	

Научный руководитель

Задание принял к исполнению магистрант

Дата

 Азат С.
 Тютюнник С.А.
«09» января 2025

ОТЗЫВ
НАУЧНОГО РУКОВОДИТЕЛЯ

на магистерскую диссертацию

(наименование вида работы)

Тютюнник Семен Александрович

(Ф.И.О. обучающегося)

7M07103 — «Материаловедение и технология новых материалов»

(шифр и наименование ОП)

Тема: Разработка полимер-композитного материала для уменьшения проницаемости по воде в нефтяных пластах

Магистерская диссертация Тютюнника Семена Александровича на тему «Разработка полимер-композитного материала для уменьшения проницаемости по воде в нефтяных пластах» выполнена на актуальную научно-прикладную тему по специальности 7M07103 — «Материаловедение и технология новых материалов».

Объектом исследования является полимер-композитный материал, обладающий высокой устойчивостью в условиях экстремальной минерализации и высоких температур пластовых вод. В работе проведен всесторонний анализ влияния армирующего материала, такого как графит, на свойства полимерных гелей. Были исследованы физико-механические характеристики синтезированных материалов, их реологические параметры и стабильность при длительной выдержке в условиях, имитирующих пластовые.

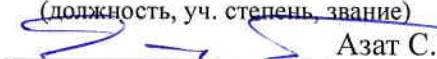
Полученные результаты представляют интерес с точки зрения создания эффективных составов для решения проблемы избыточной добычи воды в нефтяных пластах для месторождений с экстремальными условиями высокой минерализации пластовых вод.

Тютюнника С.А. успешно достиг цели и решил поставленные задачи исследования. Диссертация выполнена на высоком уровне и заслуживает высокой оценки 90, «отлично». Считаю, что магистрант Тютюнник С.А. заслуживает присуждения ему степени магистра по специальности «Материаловедение и технология новых материалов».

Научный руководитель

PhD доктор, ассоц. профессор

(должность, уч. степень, звание)

 Азат С.

(подпись)

«09» января 2025 г

Протокол

о проверке на наличие неавторизованных заимствований (плагиата)

Автор: Тютюнник Семен Александрович

Соавтор (если имеется):

Тип работы: Магистерская диссертация

Название работы: Разработка полимер-композитного материала для уменьшения проницаемости по воде в нефтяных пластах

Научный руководитель: Азат Сейтхан

Коэффициент Подобия 1: 0

Коэффициент Подобия 2: 0

Микропробелы: 7

Знаки из здругих алфавитов: 2

Интервалы: 0

Белые Знаки: 0

После проверки Отчета Подобия было сделано следующее заключение:

☒ Заимствования, выявленные в работе, является законным и не является плагиатом. Уровень подобия не превышает допустимого предела. Таким образом работа независима и принимается.

☐ Заимствование не является плагиатом, но превышено пороговое значение уровня подобия. Таким образом работа возвращается на доработку.

☐ Выявлены заимствования и плагиат или преднамеренные текстовые искажения (манипуляции), как предполагаемые попытки укрытия плагиата, которые делают работу противоречащей требованиям приложения 5 приказа 595 МОН РК, закону об авторских и смежных правах РК, а также кодексу этики и процедурам. Таким образом работа не принимается.

☐ Обоснование:

Дата

06.01.2025



Заведующий кафедрой

Какимов У.К.

НЕКОММЕРЧЕСКОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО «КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ имени К.И. САТПАЕВА»

РЕЦЕНЗИЯ

на магистерскую диссертацию
(наименование вида работы)

Тютюнник Семена Александровича
(Ф.И.О. обучающегося)

7M07103 Материаловедение и технология новых материалов
(шифр и наименование ОП)

На тему: Разработка полимер-композитного материала для уменьшения проницаемости по воде в нефтяных пластах

Выполнено:

- а) графическая часть на 13 листах
б) пояснительная записка на 43 страницах

ЗАМЕЧАНИЯ К РАБОТЕ:

Магистерская диссертация выполнена на актуальную тему, связанную с разработкой композитного материала, направленного на снижение водопритока в условиях высокой минерализации нефтяных пластов.

Структура работы логично выстроена и включает введение, литературный обзор, экспериментальную часть, анализ результатов и заключение. Литературный обзор содержит детальный анализ современных технологий увеличения нефтеотдачи и особенностей применения полимерных гелей. Экспериментальная часть тщательно описывает методики синтеза гелей с использованием графита, а также методы их реологического и механического анализа. Результаты подкреплены экспериментальными данными.

Особое внимание уделено исследованию стабильности и свойств полимер-композитных материалов в агрессивных условиях. Были продемонстрированы преимущества использования графита как армирующего компонента для повышения прочности и стабильности гелевых систем.

Оценка работы:

Все поставленные задачи магистрант успешно выполнил. Среди достоинств работы можно выделить:

- Тщательный анализ зарубежной и отечественной литературы;
- Логично выстроенную структуру работы;
- Практическую ценность полученных результатов, которые могут быть применены в нефтегазовой промышленности.

На основании проведенного анализа оцениваю работу на 95% "отлично". Считаю, что магистрант Тютюнник С.А. заслуживает присвоения степени магистра по направлению 7M07103 – «Материаловедение и технология новых материалов».

Рецензент

доктор PhD, ассоциированный профессор

Зав. Лаб. «Нанобиотехнологии»

(должность, уч. степень, звание)

(подпись)

«09»

января

Досжанов Е.О.

2025 г.



АННОТАЦИЯ

Данная магистерская диссертация посвящена разработке полимер-композитного материала, способного эффективно снижать проницаемость по воде в нефтяных пластах с экстремально высоким уровнем минерализации. Основной задачей исследования является создание устойчивого к агрессивным условиям состава с оптимальными характеристиками вязкости и прочности, что позволит улучшить контроль за водоотдачей в процессе эксплуатации скважин.

В работе проведен анализ современных методов повышения нефтеотдачи пластов, включая химические, термические, газовые и биологические подходы. Особое внимание уделено применению полимерных гелей, обладающих уникальными свойствами для изоляции водопритока. Рассмотрены механизмы взаимодействия полиакриламида, ксантановой камеди и графита с пластовыми средами. Экспериментально изучены параметры вязкости и стабильности гелевых систем, армированных графитом, а также их реакция на различные концентрации сшивающего агента (ацетата хрома).

Результаты исследования показали, что использование графита в качестве армирующего компонента значительно повышает стабильность гелевых систем, предотвращая водоотдачу в условиях высокой температуры и минерализации. При этом добавление графита способствует улучшению механических свойств геля. Анализ данных реологических испытаний и лабораторных тестов подтвердил целесообразность применения полимер-композитных гелей для повышения нефтеотдачи пластов и оптимизации процессов добычи углеводородов.

Практическая значимость работы заключается в возможности применения разработанного материала для повышения эффективности работы нефтяных месторождений с труднодоступными и обводнёнными зонами. Результаты могут быть полезны для нефтегазовых компаний, занимающихся разработкой месторождений в сложных геологических условиях.

АНДАТПА

Бұл магистрлік диссертация судың өтімділігін азайтып, минерализация деңгейі өте жоғары мұнай қабаттарына арналған полимер-композитті материалды әзірлеуге арналған. Зерттеудің негізгі мақсаты – ұңғымаларды пайдалану барысында су шығуын бақылауды жақсартуға мүмкіндік беретін, агрессивті жағдайларға төзімді, тұтқырлығы мен беріктік сипаттамалары оңтайлы құрамы бар материал жасау.

Жұмыста химиялық, термиялық, газдық және биологиялық әдістерді қамтитын мұнай өндіруді арттырудың заманауи әдістері талданады. Суды оқшаулау үшін бірегей қасиеттері бар полимерлі гельдерді қолдануға ерекше назар аударылады. Полимерлі гельдерде полиакриламидтің, ксантан камедінің және графиттің қабаттық ортамен әрекеттесу механизмдері қарастырылған. Графитпен нығайтылған гель жүйелерінің тұтқырлық параметрлері мен тұрақтылығы, сондай-ақ сшивающий агент (хром ацетаты) концентрациясының әртүрлі деңгейіне реакциясы эксперименттік түрде зерттелді.

Зерттеу нәтижелері графитті нығайту элементі ретінде пайдалану жоғары температура мен минерализация жағдайында гель жүйелерінің тұрақтылығын едәуір арттыратынын көрсетті. Сонымен қатар, графит гелдің механикалық қасиеттерін жақсартады. Реологиялық сынақтар мен зертханалық зерттеулердің деректері полимер-композитті гельдерді мұнай қабаттарының мұнай беруін арттыру және көмірсутектерді өндіру процестерін оңтайландыру үшін қолданудың орынды екенін растады.

Жұмыстың практикалық маңыздылығы әзірленген материалды қиын және суланған аймақтары бар мұнай кен орындарының тиімділігін арттыруға қолдану мүмкіндігімен анықталады. Бұл нәтижелер күрделі геологиялық жағдайларда кен орындарын игерумен айналысатын мұнай-газ компаниялары үшін пайдалы болуы мүмкін.

ABSTRACT

This master's thesis is dedicated to the development of a polymer-composite material capable of effectively reducing water permeability in oil reservoirs with extremely high levels of mineralization. The primary objective of the research is to create a composition resistant to aggressive conditions with optimal viscosity and strength characteristics, enabling better control over water production during

The study includes an analysis of modern methods for enhancing oil recovery, including chemical, thermal, gas, and biological approaches. Particular attention is given to the use of polymer gels, which possess unique properties for water shut-off. The mechanisms of interaction between polyacrylamide, xanthan gum, and graphite with reservoir media are examined. Experimental studies investigated the viscosity parameters and stability of gel systems reinforced with graphite, as well as their response to varying concentrations of

The results demonstrate that the use of graphite as a reinforcing component significantly enhances the stability of gel systems, preventing water release under conditions of high temperature and mineralization. Additionally, graphite contributes to improved mechanical properties of the gel. The ana

The practical significance of the work lies in the potential application of the developed material to improve the efficiency of oil fields with challenging and water-logged zones. The findings can be valuable for oil and gas companies engaged in the development of fields in complex geological conditions.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	10
1. ПОЛИМЕРНЫЕ И КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ В ТЕХНОЛОГИЯХ ПОВЫШЕНИЯ НЕФТЕОТДАЧИ ПЛАСТОВ: СВОЙСТВА, МЕХАНИЗМЫ РАБОТЫ И ВОЗМОЖНОСТИ МОДИФИКАЦИИ (Литературный обзор)	11
1.1 Методы увеличения нефтеотдачи пластов.....	12
1.1.1 Термические методы	12
1.1.2 Газовые методы	13
1.1.3 Биологические методы.....	14
1.1.4 Химические методы	15
1.2 Механизм работы полимеров в нефтяных пластах	17
1.2 Используемые полимерные материалы в нефтедобывающей промышленности	18
1.2.1 Полиакриламиды	18
1.2.2 Ксантановая камедь/биополимер.....	19
1.3 Ацетат хрома как сшивающий агент при синтезе полимерных гелей в условиях экстремально высокого уровня минерализации	20
1.4 Использование наполнителей в геле полимерных композитах для повышения их механических и функциональных свойств	21
1.4.1 Использование гелеобразующего асфальтена в полимерном композите	21
1.4.2 Применение нанопорошков Cu и Al в полимер-композитных гелях для увеличения нефтеотдачи из труднодоступных трещин в нефтяных пластах.....	22
1.4.3 Графит. Свойства и применение в композиционных материалах	24
1.4.4 Использование графита в гелеполимерных композитах для увеличения нефтеотдачи пластов	25
1.5 Цели и задачи	26
2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ	27
2.1 Материалы для подбора оптимального состава полимерного геля используемые в работе.....	27
2.2 Процесс приготовления полимерных гелей.....	28
2.4 Метод измерения вязкости на ротационном вискозиметре	30
3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ.....	33
3.1 Синтез стабильного полимерного геля в условиях высокого уровня минерализации и высокой температуры.....	33
3.2 Влияние армирующего элемента на прочность гелей	36
3.3 Влияние армирующего элемента на стабильность гелей при длительной выдержке в условиях близких к пластовым	37
3.4 Влияние графита в качестве армирующего компонента на реологические свойства гелей с разной прочностью.....	40
4. ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ СОСТАВЛЯЮЩАЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПОЛИАКРИЛАМИДОВ И КСАНТАНА ВНУТРИ НЕФТЯНЫХ ПЛАСТОВ	42
5. ЭКОНОМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ	44

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	46
---------------------------------------	----

ВВЕДЕНИЕ

Нефть является важнейшим источником энергии и сырьём для многих отраслей промышленности, играя ключевую роль в глобальной экономике. Она обеспечивает энергетическую стабильность, служит основой для транспортного и промышленного секторов, а также используется в производстве пластмасс, химикатов и других высокотехнологичных материалов. Однако с каждым годом разработка нефтяных месторождений становится всё более сложной задачей из-за истощения легкодоступных запасов и необходимости эксплуатации месторождений в условиях повышенной геологической и физико-химической сложности.

Одной из главных проблем нефтяной промышленности на поздних стадиях разработки месторождений является избыточная добыча воды. Попутная вода, поступающая из пласта вместе с нефтью, приводит к увеличению затрат на её переработку, утилизацию и снижает производительность скважин. Кроме того, высокий уровень водопритока ускоряет процессы коррозии оборудования, способствует образованию отложений в трубопроводах и требует значительных усилий для стабилизации работы месторождения.

Для решения проблемы водопритока разработано множество технологий, которые можно условно разделить на механические и химические методы. Механические методы предполагают использование оборудования, ограничивающего поступление воды, в то время как химические направлены на создание барьеров в пластах, препятствующих движению воды. Среди химических методов особое место занимают полимерные материалы, которые благодаря своим уникальным свойствам находят широкое применение в задачах регулирования проницаемости.

Полимерные гели стали одним из наиболее эффективных средств для уменьшения водопроницаемости пластов. Они формируют прочную трёхмерную структуру в пористой среде, создавая барьер для движения воды и направляя потоки флюидов в зоны, богатые углеводородами. Однако эффективность существующих гелевых систем ограничивается условиями высокой минерализации пластовых вод и повышенных температур, которые характерны для большинства современных месторождений. Поэтому исследования в области разработки новых составов, способных работать в агрессивных условиях, остаются актуальными и востребованными.

Достижение стабильности и эффективности полимерных материалов в условиях высокой минерализации требует изучения их взаимодействия с пластовыми флюидами, разработки подходов к усилению прочности гелей и улучшению их устойчивости к внешним воздействиям. Эти задачи лежат в основе многих исследований, направленных на повышение нефтеотдачи пластов и сокращение водопритока в скважинах.

1. ПОЛИМЕРНЫЕ И КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ В ТЕХНОЛОГИЯХ ПОВЫШЕНИЯ НЕФТЕОТДАЧИ ПЛАСТОВ: СВОЙСТВА, МЕХАНИЗМЫ РАБОТЫ И ВОЗМОЖНОСТИ МОДИФИКАЦИИ (Литературный обзор)

Нефтедобыча представляет собой сложный многоэтапный процесс, направленный на извлечение углеводородов из пластов с использованием как естественных, так и искусственных методов. На каждом этапе реализации технологии учитываются физико-химические свойства пласта, флюидов и текущие эксплуатационные характеристики. Эволюция технологий нефтедобычи обусловлена необходимостью эффективного извлечения углеводородов при минимизации затрат и негативного воздействия на окружающую среду.

На начальной стадии разработки месторождения нефть извлекается за счёт внутренней энергии пласта. Природное пластовое давление является основным движущим механизмом, обеспечивающим вытеснение нефти из пористой среды к забою скважины. Энергия пласта может быть обусловлена наличием газовой шапки, водонапорного режима или упругости породы и пластовых флюидов. Данный этап характеризуется максимальной производительностью, однако с течением времени давление падает, что приводит к снижению дебита нефти. В этот период требуется переход на методы искусственного воздействия для поддержания добычи на приемлемом уровне.

Следующим этапом становится применение методов вторичного извлечения нефти, направленных на поддержание пластового давления и улучшение вытеснения углеводородов. Среди наиболее распространённых технологий данного уровня используются закачка воды и газа. Закачка воды позволяет компенсировать снижение давления за счёт увеличения гидростатического напора, вытесняя нефть к добывающим скважинам. Аналогично, закачка газа способствует увеличению пластового давления за счёт его расширения в поровом пространстве. Однако эффективность этих методов снижается со временем, особенно в условиях неоднородности пласта, когда наблюдается прорыв воды или газа в высокопроницаемые зоны, что существенно осложняет процесс добычи.

На поздних стадиях разработки месторождений используются методы третичного извлечения нефти (Enhanced Oil Recovery, EOR), которые предполагают более сложные технологические решения. Среди них выделяются тепловые, химические и газовые методы. Тепловые методы, такие как закачка пара, направлены на снижение вязкости нефти, что облегчает её перемещение через пласт. Химические методы основаны на введении в пласт поверхностно-активных веществ, полимеров или щелочей, которые улучшают реологические свойства углеводородов и способствуют увеличению нефтеотдачи. Газовые методы включают использование инертных и активных газов, таких как углекислый газ, для изменения фазового состояния нефти и повышения её подвижности.

Однако на поздних стадиях разработки основным вызовом становится избыточная добыча воды, которая ухудшает экономические показатели эксплуатации скважин. Для решения этой проблемы всё чаще используются полимерные гели, которые обладают уникальной способностью к созданию барьеров для движения воды. Технология применения полимерных гелей заключается в закачке жидкой смеси полимера и сшивающего агента, которая в пластовых условиях формирует прочную трёхмерную сетчатую структуру. Этот гель заполняет поры высокопроницаемых зон, снижая их водопроницаемость и перенаправляя потоки флюидов в менее обводнённые участки пласта.

1.1 Методы увеличения нефтеотдачи пластов

Современные методы увеличения нефтеотдачи (Enhanced Oil Recovery, EOR) предназначены для извлечения нефти, которая остается в пластах после применения первичных и вторичных методов добычи. Технологии EOR направлены на снижение остаточной нефтяной насыщенности (S_{or}) и повышение коэффициента извлечения нефти. Они могут быть применимы как к лёгким, так и к тяжёлым нефтям, включая нефтяные пески. Ниже приводится классификация и описание основных методов.

1.1.1 Термические методы

Термические методы повышения нефтеотдачи пластов представляют собой технологии, основанные на нагревании пласта для изменения физических и химических свойств нефти. Главным их эффектом является снижение вязкости нефти, увеличение её подвижности и улучшение процесса вытеснения. Эти методы особенно эффективны для пластов, содержащих высоковязкую или тяжёлую нефть, где традиционные подходы оказываются недостаточно результативными. Применение тепловой энергии снижает межмолекулярное взаимодействие внутри нефти, что значительно упрощает её движение через пористую среду и увеличивает извлечение углеводородов.

Одним из широко применяемых методов является циклическая паровая стимуляция [1]. Технология предполагает инъекцию пара в пласт через скважину, после чего происходит распределение тепла по пласту и снижение вязкости нефти, что сопровождается её термическим расширением. Это увеличивает пластовое давление и способствует повышению эффективности добычи. Однако коэффициент извлечения при использовании данного метода остаётся относительно низким, а энергозатраты — высокими, что ограничивает его применение.

Более сложной и эффективной технологией является паротепловая гравитационная дренажная система [2]. Она основана на создании паровой камеры, равномерно нагревающей пласт, что позволяет извлекать нефть под действием гравитации. Технология демонстрирует высокий коэффициент извлечения, однако требует значительных энергетических и водных ресурсов,

что может создавать трудности в условиях удалённых месторождений или ограниченных запасов воды.

Ещё одним подходом является метод горения *in situ*, который включает закачку воздуха или кислорода для инициирования горения части нефти внутри пласта [3]. Это приводит к выделению значительных объёмов тепла, которое эффективно нагревает окружающую нефть и снижает её вязкость. Однако контроль распространения фронта горения и выделение токсичных газов, таких как угарный газ, остаются серьёзными техническими вызовами.

Горячее водяное заводнение является альтернативным подходом, предполагающим инъекцию нагретой воды вместо пара. Этот метод менее энергозатратен, однако его эффективность ограничивается глубиной и температурой пласта, где он применяется.

Термические методы обладают значительными преимуществами, такими как разрушение парафиновых и асфальтеновых структур, снижение вероятности образования отложений в скважине и значительное улучшение подвижности нефти. Тем не менее, их реализация требует больших затрат ресурсов и сопровождается значительными выбросами углекислого газа, что требует внедрения дополнительных экологически безопасных решений. Внедрение этих технологий остаётся важным направлением для увеличения нефтеотдачи, особенно в разработке тяжёлых нефтей и сложных месторождений.

1.1.2 Газовые методы

Газовые методы увеличения нефтеотдачи (EOR) направлены на применение газа для снижения остаточной нефтяной насыщенности и улучшения подвижности нефти в пласте. Эти методы обеспечивают эффективное снижение межфазного натяжения, изменение смачиваемости и увеличение давления в резервуаре, что способствует мобилизации остаточной нефти. Газовые методы подразделяются на мицеллярное и немицеллярное, каждый из которых имеет свои преимущества и ограничения.

Одним из наиболее популярных и успешно применяемых методов является мицеллярное заводнение с использованием диоксида углерода (CO_2) [4]. CO_2 обладает уникальными физико-химическими свойствами, такими как низкое минимальное давление мицеллярности (ММП) и способность экстрагировать углеводороды средней и высокой молекулярной массы из нефти. Инъекция CO_2 снижает вязкость нефти, увеличивает её объём и способствует улучшению подвижности. Кроме того, закачка CO_2 в пласт способствует его длительному хранению, что делает данный метод экологически устойчивым. Однако эффективность CO_2 -заводнения зависит от глубины и температуры резервуара, а также от доступности инфраструктуры для транспортировки и закачки газа.

Другим важным направлением является использование азота (N_2) в качестве вытесняющего агента. Азот отличается высокой химической инертностью, что делает его идеальным для применения в пластах с высокой

температурой и агрессивной средой. Однако из-за высокого минимального давления мицеллярности (ММП) азот применим только в глубоких резервуарах с легкой нефтью [5]. Примером успешного внедрения азота является проект на месторождении Кантарелл в Мексике, где технология продемонстрировала значительное увеличение извлечения нефти.

Методы немицеллярно заводнения, такие как использование флюидных газов (например, азота или дымовых газов), эффективны для повышения давления в пласте и выдавливания нефти из низкопроницаемых зон. Эти методы особенно полезны для пластов с остаточной нефтью, которая остается после первичных и вторичных методов добычи.

Комбинированные подходы, такие как технология Water Alternating Gas (WAG), совмещают преимущества водного и газового заводнения. В рамках WAG-закачки вода и газ закачиваются в пласт попеременно, что позволяет минимизировать вязкостные неустойчивости и улучшить охват пласта вытесняющим агентом. WAG широко применяется в проектах CO₂-заводнения и демонстрирует высокую эффективность в сложных условиях.

Несмотря на значительные преимущества газовых методов, их применение ограничивается высокими затратами на добычу, транспортировку и хранение газа. Кроме того, экологические аспекты, такие как выбросы парниковых газов, требуют разработки и внедрения технологий улавливания и хранения углекислого газа.

Современные исследования направлены на улучшение термодинамических свойств газовых систем и внедрение новых схем закачки. Газовые методы остаются одним из наиболее перспективных направлений EOR благодаря их высокой эффективности и возможности адаптации к сложным геологическим условиям.

1.1.3 Биологические методы

Биологические методы увеличения нефтеотдачи (Microbial Enhanced Oil Recovery, MEOR) представляют собой инновационный подход, основанный на использовании микроорганизмов и их метаболитов для улучшения извлечения нефти из пористой среды. Эти методы направлены на изменение свойств пластовой среды и нефти посредством биохимических процессов, происходящих под воздействием микроорганизмов. Основные механизмы MEOR включают снижение межфазного натяжения, изменение смачиваемости породы, улучшение вязкостных характеристик и повышение пластового давления.

Применение микроорганизмов в нефтедобыче базируется на их способности выделять биологически активные соединения, такие как поверхностно-активные вещества (ПАВ), биополимеры, органические кислоты, растворители и газы (например, метан, углекислый газ и водород) [6]. Эти соединения улучшают подвижность нефти за счёт снижения её вязкости, увеличения давления в пласте и изменения капиллярных сил. Например, ПАВ, производимые микроорганизмами, способны снижать

межфазное натяжение между нефтью и водой до ультранизких значений, что способствует мобилизации остаточной нефти. Аналогичным образом, органические кислоты и биополимеры изменяют проницаемость пористой среды, увеличивая эффективность вытеснения нефти.

MEOR включает два основных подхода: использование экзогенных и эндогенных микроорганизмов. В случае экзогенных микроорганизмов в пласт закачиваются специально подобранные культуры, адаптированные к условиям высокой минерализации, температуры и давления. Эндогенные микроорганизмы, уже присутствующие в пласте, активируются путём закачки питательных веществ, таких как молочная сыворотка, сахароза или аммиачные соединения. Оба подхода требуют детального изучения условий пласта для определения оптимальных параметров закачки и активности микроорганизмов.

Несмотря на перспективность MEOR, существуют определённые технические и экономические ограничения. Высокая минерализация и температура могут ограничивать жизнеспособность микроорганизмов, а адсорбция метаболитов на породах пласта снижает их эффективность. Кроме того, необходимо учитывать возможное образование газовых пробок и химическую несовместимость между выделяемыми метаболитами и компонентами пласта. Экономические ограничения связаны с затратами на культивирование микроорганизмов, транспортировку питательных веществ и контроль над процессом в реальных условиях.

Экологический аспект MEOR также заслуживает внимания. Поскольку большинство метаболитов биологического происхождения являются биоразлагаемыми, этот метод считается более экологически безопасным по сравнению с традиционными химическими методами EOR. Однако важно учитывать возможное загрязнение подземных вод микроорганизмами и продуктами их метаболизма, что требует строгого контроля и мониторинга.

В целом, биологические методы увеличения нефтеотдачи представляют собой перспективное направление, особенно для пластов с остаточной нефтью, где традиционные методы оказываются малоэффективными. Продолжение исследований в области генетической модификации микроорганизмов, оптимизации состава питательных сред и разработки новых методов контроля за процессами MEOR может значительно расширить область их применения и повысить эффективность извлечения нефти.

1.1.4 Химические методы

Химические методы повышения нефтеотдачи (Enhanced Oil Recovery, EOR) основаны на использовании химических реагентов, которые модифицируют свойства пластовой среды и способствуют мобилизации остаточной нефти. Эти технологии направлены на снижение межфазного натяжения, улучшение смачиваемости пород, стабилизацию вытесняющих агентов и оптимизацию соотношения вязкости нефти и вытесняющей жидкости. Научные исследования и практические внедрения химических

методов демонстрируют их высокий потенциал, особенно в сложных условиях, таких как высокая минерализация пластовых вод [7].

Одним из наиболее развитых подходов является использование полимерного заводнения, которое позволяет увеличить вязкость закачиваемой воды [8]. Это достигается благодаря введению высокомолекулярных полимеров, таких как гидролизированный полиакриламид (НРАМ), который обеспечивает равномерное распределение вытесняющего агента в пласте и снижает вероятность перетоков через зоны с высокой проницаемостью. Однако эффективность этого метода существенно ограничивается в условиях высокой минерализации, где полимерные цепи подвергаются разрушению из-за взаимодействия с ионами кальция и магния.

Щелочное заводнение представляет собой ещё один подход, при котором используется реакция щелочей с кислотными компонентами нефти, приводящая к образованию поверхностно-активных веществ (ПАВ) непосредственно в пласте [9]. Это позволяет снижать межфазное натяжение, способствуя мобилизации нефти, застрявшей в капиллярах породы. Тем не менее, взаимодействие щелочей с минералами породы, такими как глины и карбонаты, может привести к их осаждению, что негативно сказывается на проницаемости и эффективности метода.

Комбинированные подходы, такие как щелочно-ПАВ-полимерное заводнение (ASP), объединяют преимущества нескольких химических методов, позволяя одновременно снижать межфазное натяжение, повышать вязкость вытесняющей жидкости и улучшать смачиваемость [10]. Однако реализация этих технологий требует тщательного проектирования, учёта взаимодействий между компонентами и адаптации к специфическим условиям пласта. Высокая стоимость реагентов и сложность их доставки на объекты остаются значительными препятствиями для широкого применения ASP-заводнения.

Несмотря на высокую эффективность химических методов, их использование сопряжено с рядом вызовов. Высокая минерализация пластовых вод, адсорбция химических реагентов на породах и разложение компонентов под воздействием температуры и давления ограничивают их применение. Кроме того, экономическая составляющая и экологические риски, связанные с утилизацией остатков химикатов, требуют разработки более устойчивых и безопасных решений.

Современные исследования направлены на создание новых химических составов, способных выдерживать агрессивные условия пластов. Внедрение интеллектуальных систем управления закачкой и переработки отходов позволяет минимизировать потери реагентов и повысить экономическую эффективность химических методов EOR. Таким образом, данные технологии остаются перспективным направлением для увеличения нефтеотдачи пластов, особенно в условиях, где другие подходы оказываются менее эффективными.

1.2 Механизм работы полимеров в нефтяных пластах

Полимер — это материал, который играет важную роль в применении технологии увеличения нефтеотдачи, особенно для полимерного заводнения. Типичный проект полимерного заводнения включает смешивание и закачку полимера в течение длительного периода времени, пока не будет закачено около $1/3$ – $1/2$ объема пор пласта. Затем за этой полимерной "пробкой" следует длительное заводнение, чтобы привести полимерную "пробку" и находящуюся перед ней нефтяную банку в движение по направлению к добывающим скважинам. Полимер закачивается непрерывно в течение нескольких лет, чтобы закупорить желаемый объем пор. Когда вода закачивается в пласт, она ищет путь наименьшего сопротивления (обычно это слои с наибольшей проницаемостью) к области низкого давления смещенных добывающих скважин. Если находящаяся там нефть имеет более высокую вязкость, чем закачиваемая вода, то вода будет проникать через эту нефть, что приведет к низкой эффективности добычи, или обводненной нефти. Одним из обычных параметров отбора, используемых для предварительного анализа пласта, является коэффициент подвижности, который представляет собой влияние относительной проницаемости и вязкости воды и нефти на фракционный поток на основе закона Дарси.

Добавление полимера в пласт увеличивает вязкость воды и уменьшает относительную проницаемость воды в пласте, после чего увеличивается нефтеотдача за счет увеличения фракционного потока. Если коэффициент подвижности равен единице или немного меньше, то вытеснение нефти водой будет эффективным. Напротив, если коэффициент подвижности больше единицы, то более подвижная вода будет проникать сквозь нефть и оставлять после себя области невытесненной нефти. Основываясь на принципе коэффициента подвижности, водорастворимый полимер может быть использован для увеличения вязкости водной фазы при одновременном снижении проницаемости воды для пористых пластов.

Эффект может быть получен в различных пластовых условиях, когда подвижная нефтенасыщенность больше нуля. Однако значительный эффект достигается только в пласте с большим значением, что означает высокую подвижную нефтенасыщенность, в то время как с точки зрения характеристики нефти, значение будет значительным в пласте с легкой нефтью, так как его вязкость низкая, а проницаемость большая.

Идеальные свойства для агентов контроля подвижности могут быть обобщены следующим образом: низкая стоимость или высокая экономическая эффективность, обеспечивают высокую приемистость, эффективны при смешивании с пластовыми рассолами (до 20% общего количества растворенных твердых веществ), устойчивы к механической деградации (до $1000 \text{ м}^3/\text{м}^2/\text{д}$ поток при входе в пористую породу), 5-10 лет стабильности при пластовой температуре (до 100°C), устойчивы к микробной деградации, низкое удержание (напр. адсорбция) в пористой породе, эффективность в

присутствии нефти или газа, нечувствительность к O_2 , H_2 , S или нефтепромысловым химикатам.

1.2 Используемые полимерные материалы в нефтедобывающей промышленности

Гидрогелевые полимеры для контроля подвижности закачиваемой воды уже много лет используются в системах повышения нефтеотдачи пластов (ПНП). Эти полимеры являются неньютоновскими (также называемыми псевдопластичными) жидкостями, поскольку их вязкость является функцией скорости сдвига.

В течение более чем 20 лет в рамках различных исследований разрабатывались многие типы полимеров для использования в ПНП. Недавние изобретения, которые успешно справляются с широким разнообразием условий, встречающихся на нефтяных месторождениях по всему миру, включают следующие:

1.2.1 Полиакриламиды

Полиакриламиды являются одними из наиболее широко используемых синтетических полимеров в нефтяной промышленности, особенно в методах повышения нефтеотдачи. Эти полимеры обладают уникальными физико-химическими свойствами, которые делают их подходящими для применения в различных пластовых условиях. Ключевые характеристики полиакриламида зависят от молекулярной массы и степени гидролиза, что определяет его вязкость и способность взаимодействовать с компонентами пластовой воды и нефти [11].

Частично гидролизированный полиакриламид (НРАМ), который является наиболее популярной формой полиакриламида, представляет собой прямоцепочечный полимер, состоящий из акриламидных мономеров, часть которых подверглась гидролизу. Такая структура обеспечивает гибкость цепей, что позволяет полиэлектролиту активно взаимодействовать с ионами, находящимися в растворе.

НРАМ широко используется в системах повышения нефтеотдачи благодаря своей относительной доступности и хорошим вязкостным характеристикам. Этот полимер легко растворяется в воде и может значительно улучшить коэффициент извлечения нефти (КИН), особенно при низких температурах и стандартных условиях пласта. В то же время он демонстрирует высокую чувствительность к солености и присутствию двухвалентных ионов, таких как Ca^{2+} и Mg^{2+} , что может вызывать осаждение и снижение эффективности вытеснения нефти [12].

Молекулярная масса НРАМ варьируется до 30 миллионов дальтон, и он может выдерживать температуры до $99^{\circ}C$ в зависимости от минерализации пластовых вод. Для более экстремальных условий были разработаны модифицированные формы, такие как сульфонированный полиакриламид,

который может использоваться при температурах до 120°C [13]. Это особенно важно для глубоких и высокотемпературных пластов, где требуется повышенная устойчивость полимера к тепловым и химическим воздействиям.

Однако, несмотря на свои преимущества, НРАМ имеет ограничения, связанные с его чувствительностью к солености и температуре. Высокая концентрация солей в пластовой воде может вызывать снижение вязкости полимерного раствора, что ограничивает его эффективность. Для решения этой проблемы используются дополнительные модификации и добавки, такие как комплексообразующие агенты, которые стабилизируют полимерные цепи и предотвращают их деградацию [14]. В одном из исследований было показано, что для улучшения стойкости НРАМ к высокой минерализации добавляют одноионные электролиты, такие как NaCl, которые стабилизируют полимерную структуру и предотвращают осаждение [15].

Важной характеристикой НРАМ является его поведение в качестве неньютоновской жидкости. При воздействии сдвигового напряжения вязкость раствора НРАМ уменьшается, что делает его псевдопластичным материалом. Эта особенность особенно важна в процессах полимерного заводнения, так как она способствует более равномерному распределению полимера в пласте и предотвращает прорыв воды через высокопроницаемые зоны.

Помимо гидролизованного полиакриламида, значительное внимание уделяется разработке сополимеров на основе акриламида для повышения устойчивости к механическим и термическим нагрузкам. Например, полимеры, содержащие акриламид и метилпропансульфонат натрия, показали хорошую стабильность при температурах до 120°C, что делает их пригодными для использования в высокотемпературных пластах. [16]

Таким образом, НРАМ остается основным полимером для технологий вытеснения нефти благодаря своим хорошим реологическим характеристикам и относительной дешевизне. Однако его использование ограничено в условиях высокой минерализации и температуры, что требует дополнительных исследований и модификаций для повышения его устойчивости.

1.2.2 Ксантановая камедь/биополимер

Ксантановая камедь — это полисахарид, который активно применяется в нефтедобыче благодаря своей способности эффективно работать в условиях высокой минерализации пластовых вод. Этот биополимер, продуцируемый микроорганизмами *Xanthomonas campestris*, обладает уникальными физико-химическими свойствами, которые делают его эффективным средством для повышения нефтеотдачи. Ксантановая камедь представляет собой внеклеточную слизь, получаемую путем ферментации углеводной среды с добавлением белков и неорганических источников азота, а затем осаждаемую спиртом и очищаемую от клеточных остатков [17].

Одной из главных характеристик ксантановой камеди является ее высокая вязкость даже при низких концентрациях, что делает ее экономически выгодным выбором для систем увеличения нефтеотдачи. Это свойство

сохраняется даже в условиях высокой минерализации пластовой воды, что позволяет использовать ксантановую камедь в сложных условиях с высоким содержанием солей, таких как NaCl, CaCl₂ и другие. В отличие от многих синтетических полимеров, ксантановая камедь демонстрирует высокую устойчивость к деструкции под воздействием солей и сохраняет свои свойства в широком диапазоне значений pH и минерализации.

Кроме того, ксантановая камедь биоразлагаема, что снижает экологические риски при ее использовании в нефтяных месторождениях. Как было показано в исследованиях, этот биополимер легко взаимодействует с другими полимерами и поверхностно-активными веществами, что позволяет формировать комплексные системы для более эффективного управления водоотдачей и вытеснением нефти. Например, комбинация ксантановой камеди с альгинатами и акриламидом демонстрирует синергетический эффект, увеличивая динамическую вязкость растворов, что значительно улучшает процессы вытеснения нефти [18].

Несмотря на свои преимущества, ксантановая камедь имеет ограничения по температурной стабильности. При температурах выше 70°C она подвергается гидролизу, что может привести к потере вязкости. Однако современные технологии позволяют улучшить термостойкость ксантановой камеди до 105°C, что делает ее подходящей для использования в высокотемпературных пластах. Это расширяет возможности применения данного биополимера в более экстремальных условиях нефтяных месторождений.

Кроме того, важно учитывать, что ксантановая камедь может содержать клеточные остатки микроорганизмов, которые могут вызвать закупорку пор в пласте, что снижает эффективность добычи нефти. Для минимизации этого эффекта необходимо тщательно контролировать процесс производства и очищать полимер от клеточных примесей [19].

Таким образом, ксантановая камедь представляет собой высокоэффективный биополимер, который находит широкое применение в нефтяной промышленности благодаря своим реологическим свойствам, устойчивости к соленой среде и биоразлагаемости. Ее комбинация с другими полимерами, такими как акриламид и биополимерами, такими как альгинаты, может существенно улучшить динамическую вязкость растворов и повысить эффективность процессов увеличения нефтеотдачи.

1.3 Ацетат хрома как сшивающий агент при синтезе полимерных гелей в условиях экстремально высокого уровня минерализации

Ацетат хрома действует как сшиватель, связывающий полимерные цепи полиакриламида и биополимеров за счет формирования связей между функциональными группами в структуре полимера. Основной механизм сшивки полимеров ацетатом хрома заключается в следующем:

Образование хрома (III) в растворе: Ацетат хрома, попадая в водный раствор, распадается с образованием ионов хрома (III) (Cr³⁺). Эти ионы имеют

высокую координационную способность и могут легко связываться с функциональными группами на полимерных цепях.

Сшивание через функциональные группы полимеров: В растворах полиакриламида основными функциональными группами, способными связываться с Cr^{3+} , являются амидные группы ($-\text{CONH}_2$) и карбоксильные группы ($-\text{COOH}$), особенно если полиакриламид частично гидролизован. Cr (III) образует координационные связи с этими группами, связывая отдельные полимерные цепи между собой.

Образование трехмерной сети: при добавлении ацетата хрома в полимерный раствор полимерные цепи начинают соединяться через ионы хрома, что приводит к образованию трехмерной сетчатой структуры - геля. Эта сеть удерживает воду, образуя полу гель, что повышает вязкость и обеспечивает устойчивость структуры.

1.4 Использование наполнителей в геле полимерных композитах для повышения их механических и функциональных свойств

Для улучшения механических и функциональных характеристик гидрогельных полимерных композитов в последние годы активно изучается использование различных наполнителей. Эти наполнители могут быть как органического, так и неорганического происхождения, и их добавление позволяет модифицировать структуру гидрогелей, повышая их устойчивость, прочность и стабильность в агрессивных средах.

Основной функцией наполнителей является создание дополнительных точек связывания в полимерной матрице, что приводит к усилению межмолекулярных взаимодействий и увеличению прочности геля. Например, введение асфальтенов в полимерные композиции значительно повышает прочность и устойчивость гелевых структур, что особенно важно в условиях трещиноватых нефтяных пластов с высокой минерализацией пластовой воды.

1.4.1 Использование гелеобразующего асфальтена в полимерном композите

Асфальтен, как тяжелый органический компонент нефти, способен значительно улучшать свойства полимерных композитов, особенно в задачах по снижению водоотдачи и увеличению нефтеотдачи в трещиноватых пластах. Введение асфальтена в полимерные гели приводит к формированию более жесткой и устойчивой гелевой структуры, что помогает улучшить механические свойства геля, его термическую и химическую устойчивость в агрессивных средах.

Работы Хасанхани и др. [20] фокусируются на применении гелеобразующей системы на основе гидролизованного полиакриламида (НРАМ), сшитого с полиэтиленимином (PEI), с добавлением асфальтеновых частиц. Они показали, что добавление асфальтена в полимерную систему значительно увеличивает прочность геля и его способность к перекрытию

высокопроницаемых трещин в нефтяных пластах. Экспериментальные исследования проводились на микромоделях, что позволило детально изучить влияние геометрии пор и физических характеристик трещин на эффективность закачки.

Результаты этих экспериментов показали, что гель-полимерные системы, усиленные асфальтеном, демонстрируют более высокий конечный коэффициент извлечения нефти по сравнению с обычными гелями без добавок. Это связано с увеличением прочности геля, что позволяет ему лучше заполнять трещины и предотвращать прорыв воды через высокопроницаемые зоны. Важно отметить, что применение асфальтен-содержащих гелей позволяет отложить момент прорыва воды, что способствует увеличению времени эффективного вытеснения нефти.

Кроме того, использование асфальтена улучшает стабильность гелевой системы в условиях высокой температуры и минерализации. Исследования также показали, что концентрация асфальтена в полимерной системе должна быть оптимизирована: при повышении концентрации свыше 3000 ppm наблюдается осаждение частиц асфальтена, что снижает эффективность геля. Таким образом, оптимальная концентрация асфальтена была установлена на уровне 3000 ppm, что обеспечивает высокую прочность геля и его стабильность в пласте.

Одним из важнейших выводов работы является демонстрация зависимости эффективности гелевой системы от физических свойств трещин и поровой структуры пласта. Исследования, проведенные на микромоделях с различной геометрией пор, показали, что добавление асфальтена улучшает способность геля перекрывать зоны с высокой проницаемостью, тем самым повышая коэффициент нефтеотдачи. Эти результаты подтверждают потенциал использования асфальтена для повышения эффективности полимерных систем при водоизоляционных работах в нефтяных пластах.

1.4.2 Применение нанопорошков Cu и Al в полимер-композитных гелях для увеличения нефтеотдачи из труднодоступных трещин в нефтяных пластах

Применение нанопорошков металлов в полимер-композитных гелях открывает новые возможности для улучшения процессов извлечения нефти из трудноизвлекаемых и остаточных запасов. Нанотехнологии позволяют улучшить взаимодействие между полимерными системами и пористой средой нефтяного пласта, что повышает эффективность вытеснения нефти и снижает водоотдачу. В этом контексте использование нанопорошков меди (Cu) и алюминия (Al) в сочетании с полимерными матрицами, такими как полиакриламид, стало важным направлением в разработке новых технологий для увеличения нефтеотдачи.

Наночастицы металлов играют важную роль в модификации свойств полимерных гелей. Их высокая удельная поверхность и каталитические свойства способствуют улучшению фильтрационных характеристик гелей,

что позволяет более эффективно проникать в трещины и поры нефтяного пласта. В частности, нанопорошки меди и алюминия оказывают различное влияние на процесс извлечения нефти. Как показали исследования Шамилова и др. [21], использование наночастиц алюминия привело к более высоким результатам по сравнению с медью. Эксперименты показали, что композиция с нанопорошками Al увеличила коэффициент извлечения нефти до 81,3%, тогда как использование нанопорошков меди дало результат в 75,3%. Это объясняется тем, что наночастицы алюминия стимулируют образование микротрещин и улучшают поровую структуру пласта, что облегчает вытеснение нефти.

Дополнительные исследования подтвердили, что нанопорошки Al способны действовать как катализаторы образования газовых пузырей в пористой среде, что приводит к повышению давления в пластах и улучшению вытеснения нефти. Этот эффект особенно важен для работы с трудноизвлекаемыми запасами нефти, где традиционные методы полимерного заводнения не дают значительного эффекта. Наночастицы Al также способствуют увеличению текучести нефти за счет снижения ее вязкости и улучшения фильтрационных характеристик геля. Это делает их особенно эффективными в условиях трещиноватых и высокопроницаемых пластов [22].

С другой стороны, нанопорошки меди (Cu) также демонстрируют положительные результаты, особенно в сочетании с поверхностно-активными веществами (ПАВ). Медь обладает сильными бактерицидными свойствами, что может предотвращать биодegradацию нефтяных пластов и снижать микробную активность, что особенно важно при работе с высокоминерализованной водой. Эксперименты показали, что использование нанопорошков меди в сочетании с ПАВ увеличивает коэффициент извлечения нефти и улучшает устойчивость полимерного геля к воздействию агрессивных сред. Это достигается за счет улучшения адсорбции ПАВ на поверхности частиц меди, что способствует лучшему взаимодействию полимерного геля с нефтяной фазой [23].

Еще одним важным аспектом применения нанопорошков металлов является их способность улучшать механическую прочность полимерных гелей. Наночастицы металлов могут действовать как активные центры для сшивания полимерных цепей, что приводит к созданию более плотной и устойчивой сетки геля. Это особенно важно в условиях высоких температур и давления, где обычные полимерные гели могут деградировать или терять свои свойства. Введение нанопорошков меди и алюминия позволяет увеличить срок службы геля и повысить его устойчивость к разрушению, что делает эти системы более эффективными для длительного воздействия в пласте [24].

Также стоит отметить, что использование нанопорошков в сочетании с водорастворимыми полимерами, такими как полиакриламид, не только улучшает процессы вытеснения нефти, но и уменьшает скорость проникновения воды в пласт. Это является ключевым фактором для снижения водоотдачи и повышения общей эффективности добычи нефти. Результаты

лабораторных исследований подтверждают, что нанопорошки металлов улучшают взаимодействие полимерного геля с водой, предотвращая прорыв воды через высокопроницаемые зоны пласта и способствуя более равномерному распределению геля по пористой среде [25].

Таким образом, применение нанопорошков Si и Al в составе полимер-композитных гелей представляет собой перспективное направление для повышения эффективности нефтеотдачи. Эти наночастицы не только улучшают механические и фильтрационные свойства гелей, но и способствуют более эффективному вытеснению нефти из труднодоступных зон пласта. Алюминий показал себя более эффективным для увеличения нефтеотдачи за счет стимуляции поровых процессов и улучшения фильтрационных характеристик, тогда как медь обеспечивает дополнительные преимущества в виде бактерицидного эффекта и устойчивости к агрессивным средам.

1.4.3 Графит. Свойства и применение в композиционных материалах

Графит представляет собой одну из аллотропных форм углерода, характеризующуюся уникальными физико-химическими свойствами, которые делают его незаменимым материалом для множества технологических применений. Его структура состоит из атомов углерода, связанных в гексагональные слои с сильными ковалентными связями внутри плоскости и слабым межслоевым взаимодействием. Такая слоистая структура определяет многие свойства графита.

Графит обладает высокой прочностью и жёсткостью вдоль слоёв, что делает его устойчивым к деформациям при механических нагрузках. Его термостойкость является одним из важнейших свойств, обеспечивая стабильность материала при температурах до 3000 °C в инертной атмосфере или вакууме. Кроме того, графит обладает высокой химической инертностью, что делает его устойчивым к воздействию кислот, щелочей и органических растворителей [26].

Электропроводимость графита обусловлена наличием свободных электронов, которые могут перемещаться вдоль слоёв, что делает его востребованным в электрохимических системах. Высокая теплопроводность графита также используется в системах теплового управления. Важным преимуществом графита является его низкая плотность (около 2,2 г/см³), что позволяет значительно снизить вес конструкций, не ухудшая их механических характеристик.

В композиционных материалах графит используется как армирующий компонент, повышающий механические, термические и эксплуатационные свойства матрицы, в которой он распределён. Такие материалы находят применение в полимерных, металлических и керамических матрицах.

Металлические композиты: Графитовые добавки в металлические матрицы повышают их термостойкость и снижают коэффициент трения, что

делает такие материалы подходящими для применения в высокотемпературных узлах трения и реактивных двигателей.

Керамические композиты: Графитовые наполнители в керамических материалах повышают их трещиностойкость и теплопроводность, что позволяет использовать их в условиях экстремальных температур, например, в тепловых щитах космических аппаратов и двигателях.

Полимерные композиты: Включение графита в полимерные матрицы позволяет увеличить их прочность, жёсткость и устойчивость к термическим и химическим воздействиям. Полимер-графитовые композиты используются для производства антистатических покрытий, теплопроводящих пластмасс и конструктивных элементов для авиации и автомобилестроения.

Использование графита как армирующего материала позволяет создавать композиционные материалы с уникальными свойствами, которые находят применение в самых сложных условиях, где требуется сочетание прочности, термостойкости и химической инертности. Благодаря этим характеристикам графит остаётся востребованным материалом в современном высокотехнологичном производстве.

1.4.4 Использование графита в гелеполимерных композитах для увеличения нефтеотдачи пластов

Использование графита в составе гелеполимерных композитов из ксантана и полиакриламида достаточным образом не изучены и представляет собой перспективное направление для повышения эффективности нефтеотдачи, особенно в условиях экстремально высоких температур и минерализации пластовых вод. Графит обладает уникальными физико-химическими свойствами, которые могут значительно улучшить характеристики полимерных гелей, что делает его одним из наиболее перспективных армирующих материалов для этих целей [27].

Одним из ключевых преимуществ добавления порошка графита в полимерные гели является улучшение их механической прочности. Графит, благодаря своей высокой поверхностной активности частиц, увеличивает устойчивость композитного материала к сжатию и разрыву. Введение графита в гель из полиакриламида или ксантановой камеди может создавать армирующий эффект, усиливая структуру геля и препятствуя его деформации в условиях высокого давления и температуры.

Одним из главных требований к полимерным гелям, применяемым в нефтяных пластах, является высокая термостойкость, так как пластовые температуры могут превышать 100°C. Графит имеет отличные термостабильные свойства, что позволяет ему сохранять структуру и свойства даже при экстремальных температурах. Введение графита в полимерную матрицу способствует повышению термостойкости гелевого композита, предотвращая его разжижение и деградацию в высокотемпературных условиях пласта. Это свойство особенно актуально для глубоких и

высокотемпературных пластов, где применение традиционных полимерных гелей оказывается ограниченным.

Таким образом, использование графита в гелеполимерных композитах может предоставлять значительные преимущества для повышения эффективности вытеснения нефти из пластов. Графит не только улучшает механические и термические свойства гелевых систем, но и способствует их устойчивости в условиях высокой минерализации, так как предотвращает химическую деградацию гелей за счет эффекта композиционного материала.

1.5 Цели и задачи

Целью данной диссертации на соискание магистерской степени является разработка композит-полимерного материала для уменьшения проницаемости по воде в нефтяных пластах. Состав должен содержать умеренные концентрации дорогостоящих химикатов (0.1%-0.3%), а полученный гель должен быть необходимого уровня прочности, с учетом экстремально высокого уровня минерализации воды.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Провести ряд экспериментов с подготовкой полимерных составов, включающих в себя отработанную воду с месторождения Айранколь, которая отличается экстремально высоким уровнем минерализации. С помощью пробирочных тестов определить оптимальный состав геле-полимерного раствора для работы в условиях пласта, учитывая уровень минерализации (около 250 г/л) и температуру (45 °C).

2. Провести ряд экспериментов с подготовкой полимерных гелей оптимального состава, несколько из которых будут армированы частицами графита. С помощью пробирочных тестов оценить изменения прочности геля относительно составов без графита.

3. Провести реологические тесты на вискозиметре, которые позволят более точно оценить прочность синтезированных гелей с добавлением и без добавления графита.

4. Провести сравнительную оценку вязкости и прочности гелей с добавлением и без добавления графита. Наблюдать за поведением гелей в течение нескольких дней при температуре близкой к пластовой, чтобы оценить стабильность относительно времени.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

2.1 Материалы для подбора оптимального состава полимерного геля используемые в работе

В данной работе использовалась отработанная вода с месторождения Айранколь (Жылыойский район, Атырауская область, РК), химический состав воды предоставлен в таблице 1. Для создания полимерного раствора с отработанной водой смешивали синтетические полимеры НРАМ (табл. 2; рис. 1 (Б), (В)), полисахарид в виде пищевой ксантановой камеди (рис. 1А) и ацетат хрома ($\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_3$) в качестве сшивающего агента.

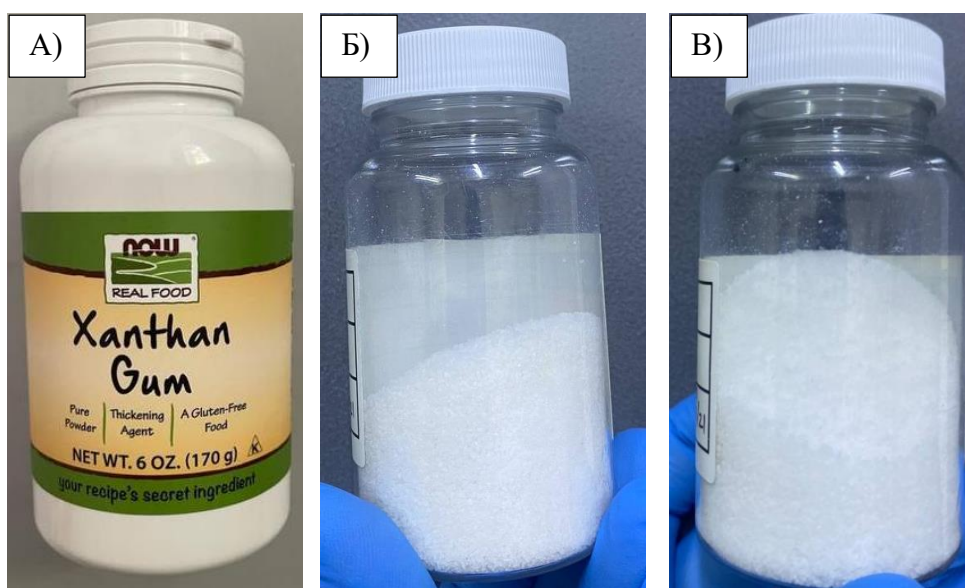


Рисунок 1 – А) Пищевая ксантановая камедь; Б) Floram AN 905 МРМ; В) Floram AN 905 SH

В качестве армирующего материала для создания композиционного полимерного геля использовался порошковый графит дисперсность частиц ~ 5–10 мкм (рис 2).

Таблица 1 – Химический состав воды используемой в экспериментах

Наименование вещества	Концентрация (мг/л)
Калий (K^+)	496,8
Кальций (Ca^{2+})	20,0
Магний (Mg^{2+})	107,0
Натрий (Na^+)	90393,6
Сульфаты (SO_4^{2-})	7,0
Хлориды (Cl^+)	126758,0

Таблица 2 – Используемые полимеры

Наименование полимера	Степень гидролиза, %	Молекулярная масса
Flopat 3230 S	30	Низкая
Flopat 3630 S	30	Очень высокая
Flopat AN 905 MPM	5	Низкая
Flopat AN 905 SH	5	Средневысокая

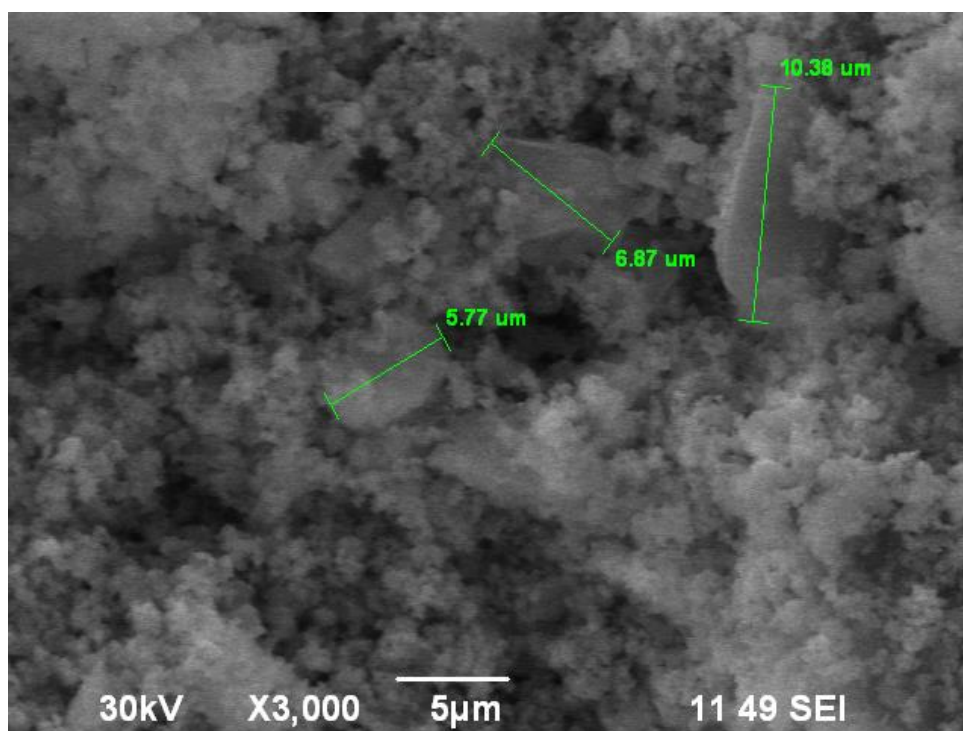


Рисунок 2 - Порошковый графит, используемый для создания композиционного геля, фото порошка графита с SEM

2.2 Процесс приготовления полимерных гелей

В воду из месторождения Айранколь добавляют взвешенные на аналитических весах (рис. 4), порошок полиакриламида и ксантановой камеди (концентрации химикатов зависят от эксперимента). Полимерные растворы смешивают на магнитной мешалке при комнатной температуре и скорости перемешивания 300 об/мин до полного растворения полимерных гранул (рис. 3А). Далее в раствор добавляют сшивающий агент, смешивают с ним до полного растворения и помещают в сушильный шкаф (рис. 3Б) предварительно плотно закрыв герметичной крышкой. Полимерные растворы выдерживают при температуре 45 °С в течение 24 часов.

В случае с композитными гелями графитовый порошок смешивают вместе с полимерами. В процессе перемешивания вязкость раствора увеличивается и частицы графита остаются во взвешенном состоянии при образовании геля.

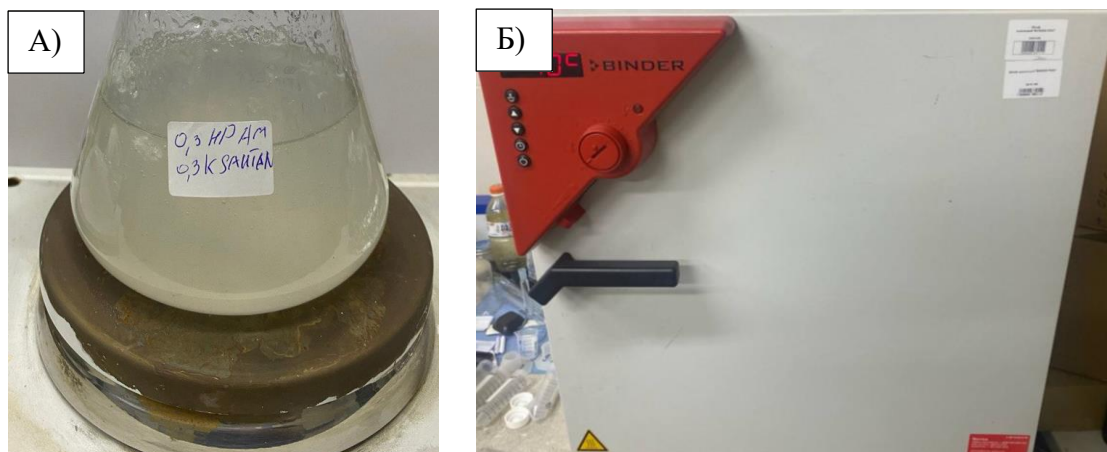


Рисунок 3 – А) Изготовление полимерного раствора на магнитной мешалке; Б) шкаф сушильный BINDER FD53



Рисунок 4 - аналитические весы RADWAG AS 220.R2

2.3 Метод определения прочности геля с помощью шкалы Сайданска

Шкала Сайданска включает в себя коды прочности для полимерных гелей согласно его описанию при проведении пробирочных тестов, прочность геля является первичной формой оценки в вопросе полимерного заводнения. Коды прочности и визуальное описание геля при проведении пробирочного теста описаны в таблице 3.

Таблица 3 – коды прочности полимерных гелей Сайданска

Код прочности	Визуальное описание геля
A	Гель не образуется. Раствор имеет такую же вязкость, как и исходный полимерный раствор.
B	Очень текучий гель. Гель полностью вытекает при переворачивании.
C	Текучий гель. Большая часть геля вытекает при переворачивании.
D	Умеренно текучий гель. Только небольшая часть (<15%) геля не вытекает при переворачивании.
E	Слаботекучий гель. Гель почти не вытекает при переворачивании.
F	Высоко деформируемый нетекучий гель. Гель сильно деформируется, но не вытекает.
G	Средне деформируемый нетекучий гель. Гель деформируется, но остается на месте
H	Слабо деформируемый нетекучий гель. Гель слегка деформируется под действием гравитации при переворачивании.
I	Жёсткий гель. Деформация поверхности геля при переворачивании отсутствует.

2.4 Метод измерения вязкости на ротационном вискозиметре

Процесс измерения вязкости гелевых составов осуществлялся с использованием ротационного вискозиметра модели BDV 2C (рис. 5). Этот прибор предназначен для определения реологических свойств жидких и полутвердых материалов посредством измерения крутящего момента, необходимого для вращения шпинделя в образце при заданной скорости. Данный метод широко применяется для исследования вязкости полимерных растворов и гелей благодаря его высокой точности и возможности контролировать процесс в реальном времени.

Перед началом эксперимента все исследуемые образцы готовились в соответствии с методикой, описанной в пункте 2.2. Полимерные растворы и гелевые составы предварительно перемешивались на магнитной мешалке для достижения их однородности, после чего инкубировались в сушильном шкафу

при температуре 45 °С. Данная подготовительная стадия позволяет моделировать реальные условия применения гелевых систем и обеспечить воспроизводимость результатов измерений.

Для проведения измерений 200 мл готового геля помещали в специальную измерительную ячейку ротационного вискозиметра. Этот объем был выбран для обеспечения полного погружения шпинделя в образец, что критически важно для точности измерений. Шпиндель прибора аккуратно опускался в гель, чтобы минимизировать возможное образование пузырьков воздуха, которые могли бы повлиять на результаты.

Прибор приводился в действие, и измерение вязкости проводилось при постоянной скорости вращения шпинделя, равной 10 об/мин. Данная скорость выбрана исходя из рекомендаций по эксплуатации прибора и учитывая свойства исследуемых гелевых составов. При этой скорости происходит равномерное распределение нагрузки на шпиндель, что позволяет получить стабильные и точные показания. Результаты измерений выводились на дисплей прибора в единицах миллипаскаль-секунд (мПа·с).

В процессе измерения было замечено, что гель начинает наматываться на тело шпинделя, что затрудняет точное определение вязкости. Этот эффект связан с особенностями реологических свойств гелей, такими как тиксотропия и структурообразование. Наматывание геля на шпиндель может приводить к увеличению сопротивления вращению, что, в свою очередь, отражается на показаниях прибора.

Для минимизации погрешностей и получения аналитически значимых данных была разработана процедура построения графика зависимости вязкости от времени наматывания геля на шпиндель. В ходе эксперимента фиксировались показания вязкости через равные промежутки времени, начиная с момента запуска прибора. Такой подход позволил определить динамику изменения вязкости в процессе измерения и оценить влияние наматывания геля на шпиндель на конечные результаты.



Рисунок 5 - ротационный вискозиметр модели BDV 2C используемый в исследовании реологических свойств гелей

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

3.1 Синтез стабильного полимерного геля в условиях высокого уровня минерализации и высокой температуры

Для подбора оптимального состава полимерного геля в условиях экстремальной минерализации пластовых вод проведены эксперименты с использованием гидролизованых полиакриламидов (ПАА) Flopam 3630S, Flopam 3230 S, Flopam AN 905 MPM и Flopam AN 905 SH.

Синтез полимерных гелей из марок ПАА Flopam 3630S и Flopam 3230 S не увенчался успехом, оба геля деградировали, гелеобразование через 24 часа выдержки при температуре 45 °С не произошло. Однако по результатам оценки методом пробирочных тестов, ПАА марок Flopam AN 905 MPM и Flopam AN 905 SH продемонстрировали способность к гелеобразованию (рис. 6). Гель, полученный с использованием Flopam AN 905 SH, показали более высокую прочность, что обуславливает выбор данного полимера для дальнейших исследований (рис. 6 (Б)).

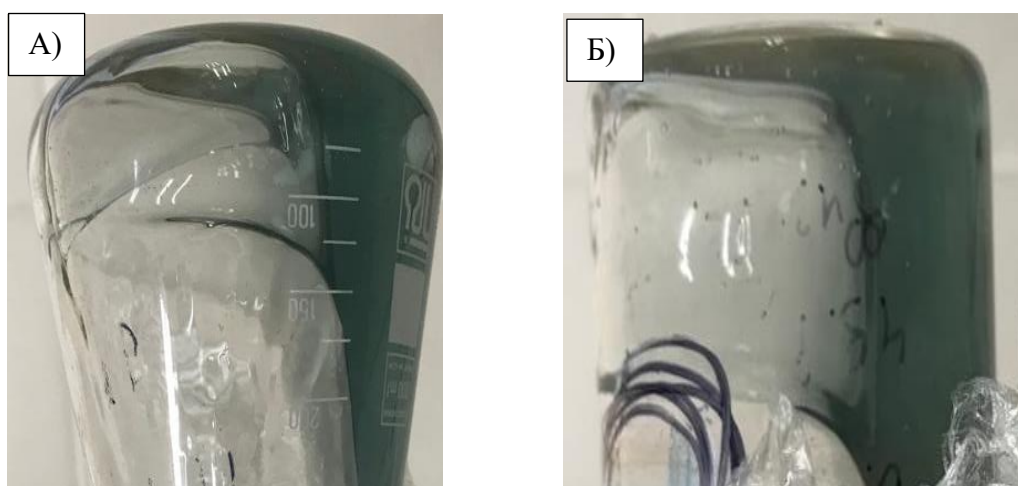


Рисунок 6 – Выбор полимера для синтеза геля при экстремально высокой минерализации и температуре 45 °С (концентрация АХ 0,1 масс. %):

А) Гель, включающий 0,6 масс. % Flopam AN905 MPM; Б) Гель, включающий 0,3 масс. % Flopam AN905 SH

В работе [28] Лю и др. было обнаружено, что взаимодействие ксантановой камеди с полиакриламидом демонстрирует синергетический эффект. Этот эффект выражается в стабилизации пенных буровых растворов и увеличении вязкости полимерных растворов при добавлении катионов металлов и различных солей. Данные свойства обусловили целесообразность использования ксантановой камеди в разработке полимерных растворов для данного исследования.

Были синтезированы три гелевых системы (Рисунок 7): 0,6% ксантановой камеди, 0,6% полиакриламида, а также композиция, содержащая 0,3% ксантановой камеди и 0,3% полиакриламида. Стоит отметить, что

содержание ацетата хрома в качестве сшивающего агента в каждом растворе было одинаковым и равнялось 0,1 масс. %, так же температура выдержки гелей равнялась $t = 45\text{ }^{\circ}\text{C}$. Результаты показали, что раствор с 0,6% ксантановой камеди не образовывал геля, в то время как 0,6% полиакриламида образовывал слабый гель. Наиболее прочным оказался гель, полученный из композиционного раствора (0,3% ксантановой камеди и 0,3% полиакриламида), по шкале прочности Сайданска, он имеет код прочности D, что указывает на синергетический эффект данных компонентов.

Исходя из полученных результатов можно сделать вывод, что сильно гидролизованные полиакриламиды (30%) не подходят для работы в условиях высокой минерализации и температуры, в то время как при степени гидролиза - 5%, полимерный состав сшивается в сетчатую гелевую структуру и остается относительно стабильным в условиях, описанных выше. Композиция из 0,3% ксантановой камеди и 0,3% полиакриламида Flopan AN 905 SH показала лучшую способность к гелеобразованию среди остальных образцов, в том числе образца с концентрацией ксантана 0,6 масс. % и образца с концентрацией ПАА 0,6 масс. %.

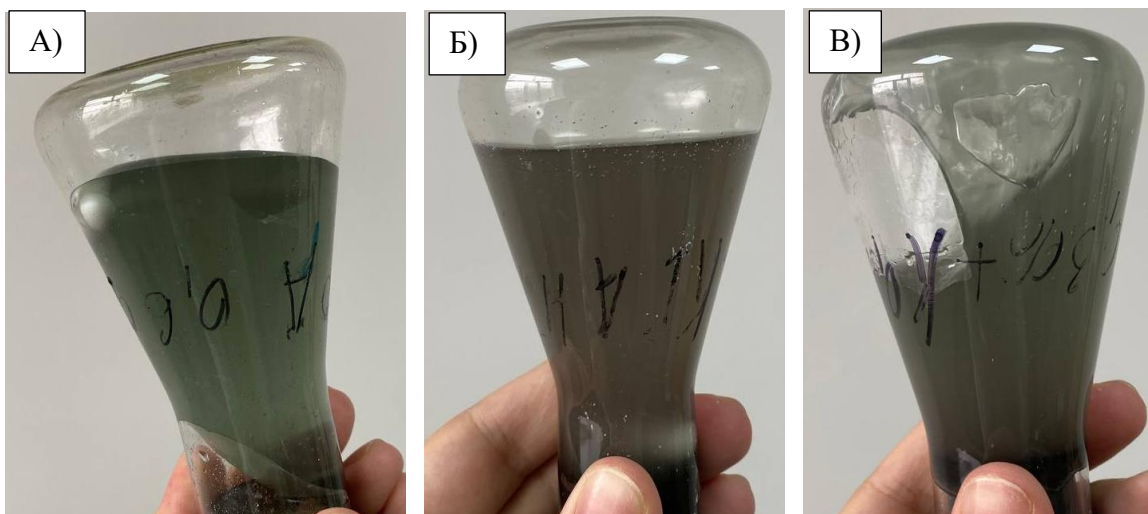


Рисунок 7 – А) гель, включающий 0,6 масс. % Flopat AN905 SH; Б) гель включающий 0,6 масс. % ксантановой камеди; В) гель, включающий 0,3 масс. % Flopat AN905 SH и 0,3 масс. % ксантановой камеди.

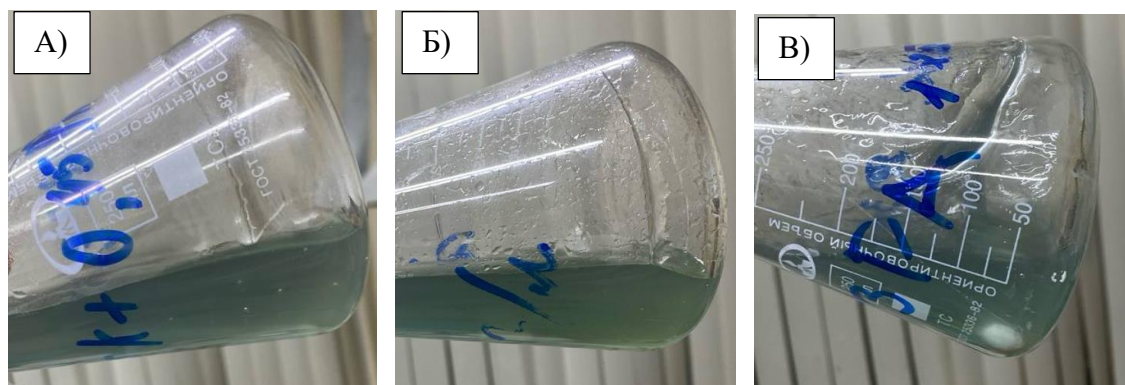


Рисунок 8 – Зависимость прочности геля от концентрации НРАМ относительно ксантана при прочих равных условиях: А) Flopat AN905 SH 0,45 масс. % + ксантан 0.15 масс. %; Б) Flopat AN905 SH 0,15 масс. % + ксантан 0,45 масс. %; В) Flopat AN905 S

Для подтверждения, что данный состав является оптимальным для получения геля в пластовых условиях был проведен еще один эксперимент. Он заключался в изменении концентрации ксантана и полиакриламида, при этом оставляя общее содержание полимеров в растворе равным 0,6 масс. %.

Были приготовлены растворы следующих составов (Рисунок 8): А) Flopam AN905 SH 0,45 масс. % + ксантан 0.15 масс. %; Б) Flopam AN905 SH 0,15 масс. % + ксантан 0,45 масс. %; В) Flopam AN905 SH 0,3 масс. % + ксантан 0.3 масс. %. Синтез геля производили по методу, описанному в пункте 2.2., условия выдержки оставили прежними.

Как показал пробирочный тест гель под буквой В) оказался прочнее прочих, по шкале Сайданска его прочность оценивается как D, в то время как гели под буквами А) и Б) имеют прочность В и С соответственно.

Таким образом добавление ксантана и полиакриламида в одинаковых пропорциях имеет лучший результат прочности геля при общем содержании полимеров – 0,6 масс. %.

3.2 Влияние армирующего элемента на прочность гелей

Для оценки влияния графита на прочностные характеристики полимерного геля был проведён эксперимент, включающий синтез двух типов гелей: армированного графитом, и контрольного образца без добавления графита с концентрацией связующего агента в виде ацетата хрома 0,1 масс. % и аналогично с концентрацией ацетата хрома 0,2 масс. %. Прочность полученных образцов оценивалась методом пробирочных тестов с помощью шкалы Сайданска.

Результаты эксперимента показали, что в случае с концентрацией сшивающего агента 0,1 масс. % добавление графита не привело к визуальному изменению прочностных характеристик геля. По шкале Сайданска оба образца продемонстрировали идентичные результаты (рис. 8 (А), (Б)) – код прочности «G» (средне деформируемый нетекучий гель), что свидетельствует об отсутствии существенного влияния графита на наглядную структурную устойчивость гелевой системы в данных условиях. Но в случае с гелем концентрации сшивающего агента 0,2 масс. % результат получился более наглядный. По шкале Сайданска гель без графита (рис. 9 (В)) имеет прочность с кодом «Н» (слабо деформируемый нетекучий гель), в свою очередь гель с графитом (рис. 9 (Г)) вообще не показал какую-либо деформацию, ему можно присвоить код «I» (жесткий гель).

Таким образом можно сделать вывод, что графит в виде армирующего элемента благоприятно влияет на прочностные характеристики гелей данного состава.

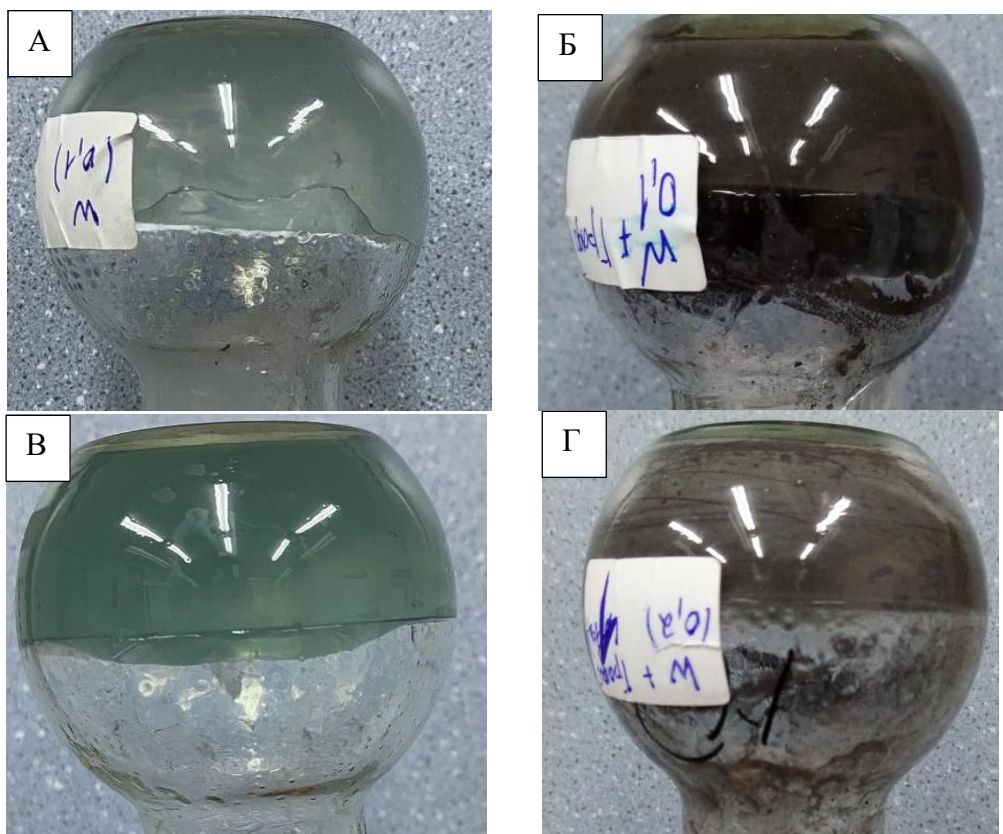


Рисунок 9 – пробирочный тест, показывающий влияние графита на прочность полимерного геля. Концентрации сшивающего агента и графита в гелях: А) 0,1 масс. % ацетат хрома; Б) 0,1 масс. % ацетат хрома + 1 масс. % графит; В) 0,2 масс. % ацетат хрома; Г) 0,2 масс. % ацетат хрома + 1 масс. % графит.

3.3 Влияние армирующего элемента на стабильность гелей при длительной выдержке в условиях близких к пластовым

Для оценки стабильности гелевых систем было проведено исследование, в ходе которого гели с добавлением графита и без него подвергались длительной выдержке при температуре 45 °С. Этот температурный режим был выбран для моделирования условий, близких к пластовым.

Для изучения влияния графита на стабильность полимерного геля были приготовлены растворы с концентрацией ацетата хрома 0,1 масс. % и с повышенным содержанием ацетата хрома — 0,2 масс. %.

Ацетат хрома, выполняя роль сшивающего агента, формирует трёхмерную сетчатую структуру за счёт связывания полимерных цепей. Увеличение концентрации сшивателя для увеличения прочности геля приводит к образованию более плотной и жёсткой сети, что, в свою очередь, снижает способность геля удерживать воду, вызывая её выдавливание из структуры. Однако использование графита в составе геля позволяет решить проблему водоотделения, так как графитовые частицы за счёт эффекта композиционного материала способствуют удержанию воды в матрице геля, предотвращая его деградацию.

Для оценки влияния графитовых частиц в качестве армирующего элемента на стабильность полученных ранее гелевых составов синтезировали два типа гелей по два образца, с графитом и без. Первый имел концентрацию ацетата хрома 0,1 масс. %, второй 0,2 масс. %. Далее все образцы выдерживались в течение длительного времени при температуре 45°C, периодически выливая вытесненную воду из пробирки, взвешивая образцы и высчитывая количество утерянной воды.

Результат данного эксперимента наглядно виден на рисунке 10 и кумулятивных графиках (рис. 11). Добавление графита в состав полимерного геля значительно уменьшило эффект водоотдачи в обоих случаях, что говорит о благоприятном воздействии графитовых частиц на стабильность гелевых систем. Данный эффект можно объяснить физико-химическим взаимодействием графитовых частиц с полимерной сетью. Графит, благодаря своей высокой поверхностной энергии, способствует формированию дополнительных точек удержания воды в матрице геля. Это препятствует её вытеснению даже при воздействии температуры и фактора высокой минерализации пластовой воды, используемой для эксперимента.

Таким образом, графит выполняет стабилизирующую функцию, поддерживая гомогенность гелевой структуры и предотвращая её разрушение и дегидратацию в около пластовых условиях.

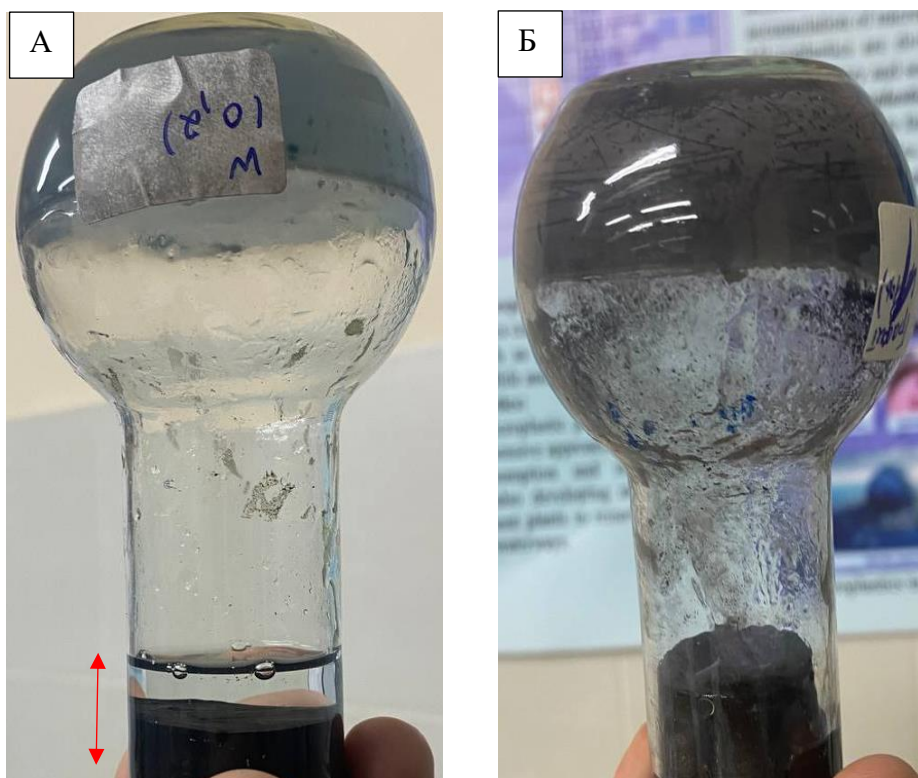


Рисунок 10 – Стабильность гелевой системы состава Floram AN905 SH 0,3 масс. % + ксантан 0.3 масс. %: А) Гель без графита; Б) Гель с добавлением графита

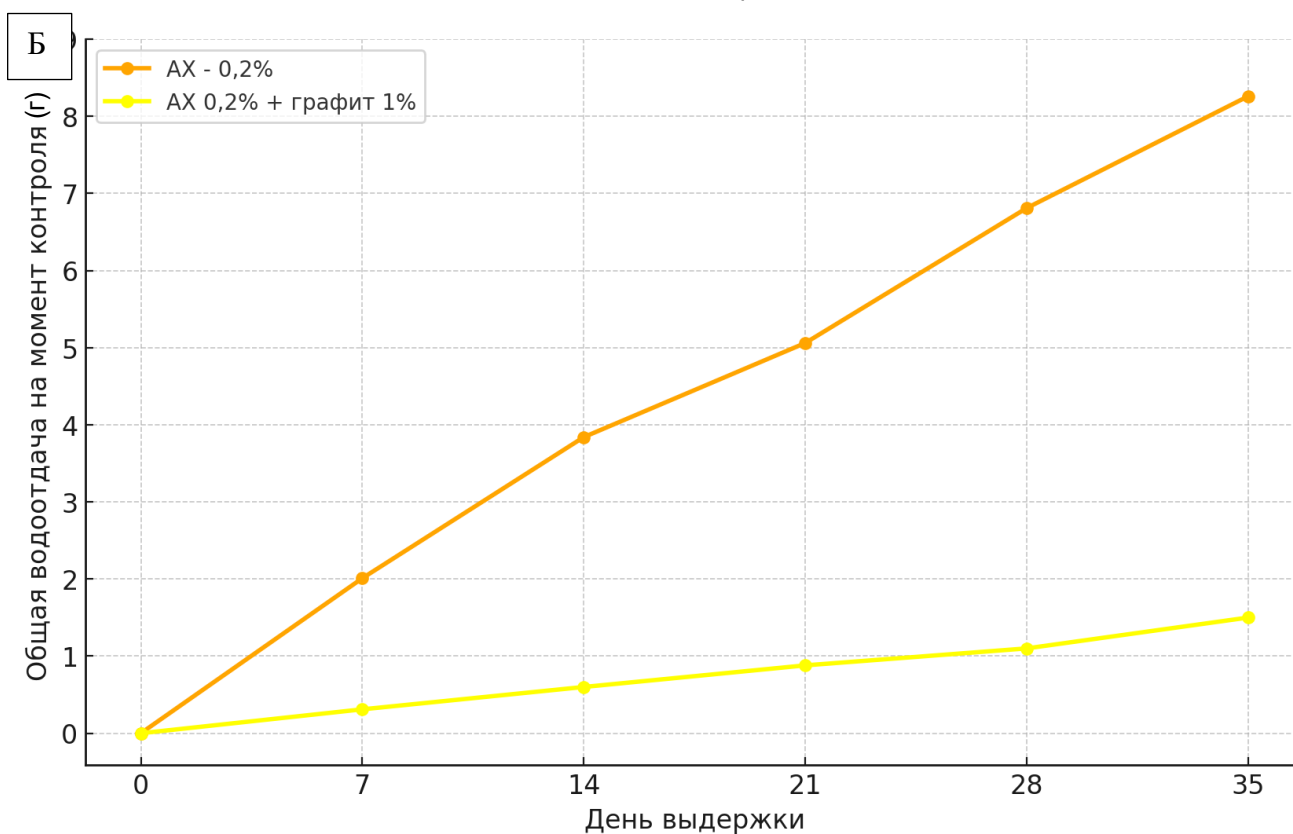
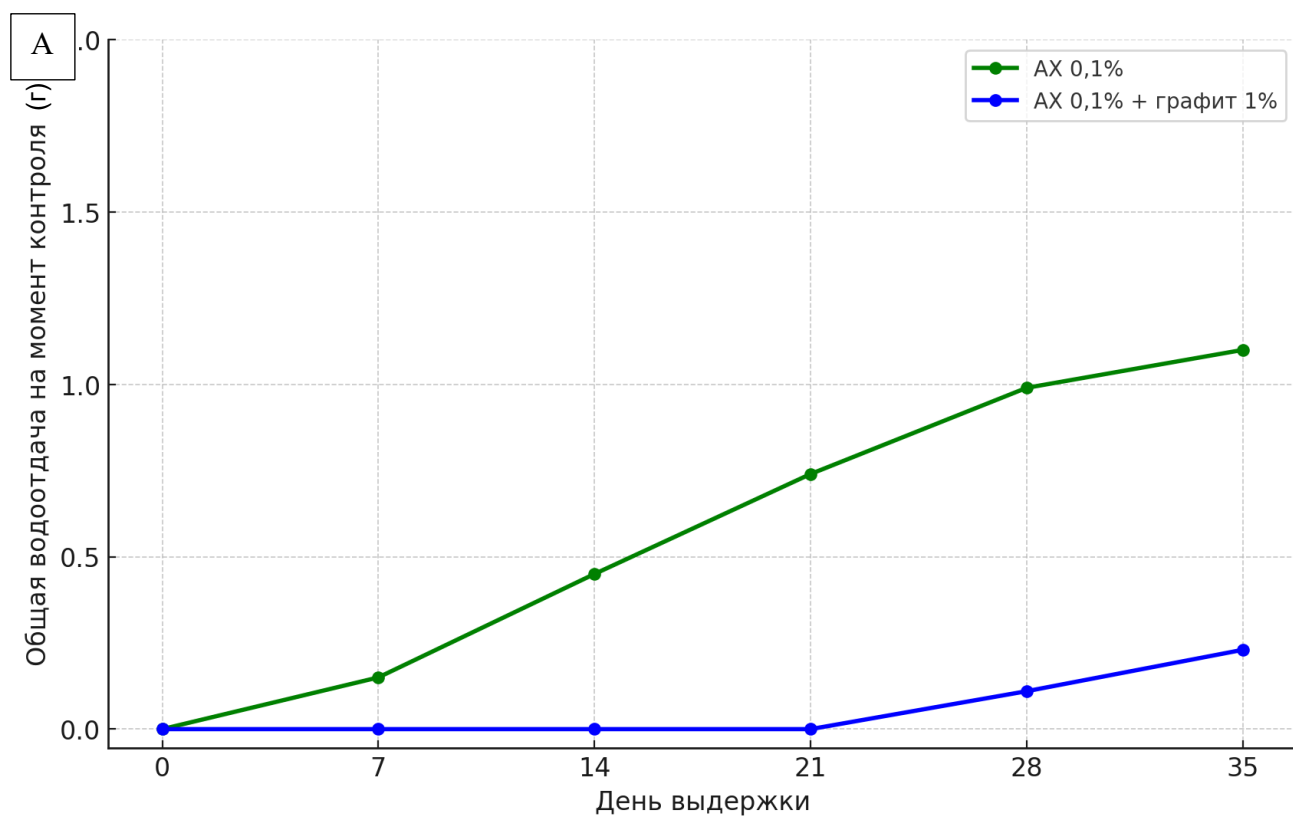


Рисунок 11 – кумулятивный график водоотдачи гелевых систем относительно времени выдержки: А) 0,1 масс. % ацетата хрома; Б) 0,2 масс. % ацетата хрома

3.4 Влияние графита в качестве армирующего компонента на реологические свойства гелей с разной прочностью.

Для изучения влияния графита на реологические свойства полимерных гелей был проведён последовательный эксперимент. На первом этапе были синтезированы гели с концентрацией ацетата хрома 0,1% по массе, а также их аналоги с добавлением графита 0,5 масс. % и 1 масс. %. Результаты исследования на ротационном вискозиметре показали, что добавление графита не привело к увеличению вязкости, а наоборот, вызвало её снижение. Однако структура этих гелей оказалась чрезвычайно прочной, что сделало их неподходящими для изучения на ротационном вискозиметре (рис. 12).

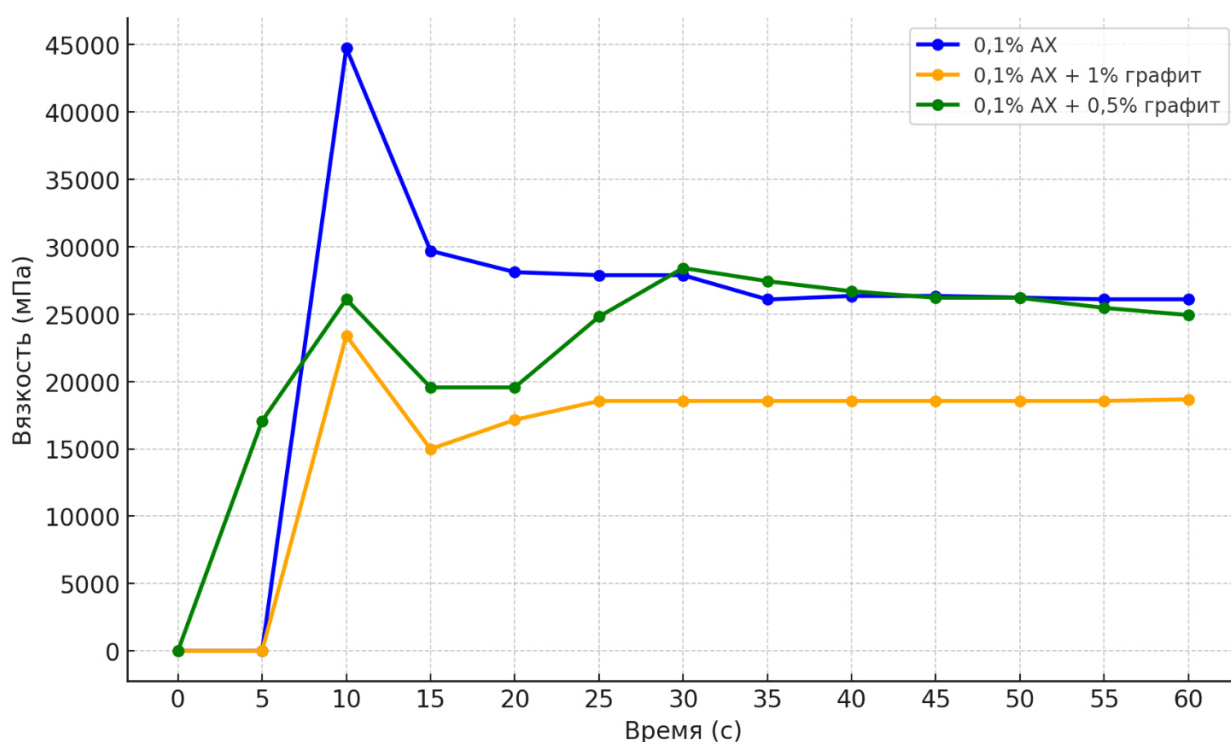


Рисунок 12 – зависимость вязкости от времени исследования полимерных гелей. Концентрация ацетата хрома 0,1 масс. %

Основной проблемой при использовании ротационного вискозиметра для столь прочных гелей является невозможность равномерного распределения геля вокруг шпинделя. Высокая прочность материала приводит к тому, что прибор регистрирует нагрузку, связанную не с реологическими свойствами геля, а, в начале с его сопротивлением механическому воздействию шпинделя (резкое повышение вязкости в начале), после чего гель теряет целостность и показания вязкости ведут себя непредсказуемо.

Для того чтобы создать необходимые условия проведения исследования на ротационном вискозиметре, на следующем этапе эксперимента, концентрация ацетата хрома была уменьшена до 0,0125% по массе. Для каждого состава также были приготовлены гели с добавлением графита. Эти

менее прочные системы имели более жидкую консистенцию, что позволило провести корректное измерение реологических характеристик на ротационном вискозиметре.

Результаты показали, что максимальное значение вязкости гелей с добавлением графита было в четыре раза выше, чем у аналогичного геля без графита (рис. 13).

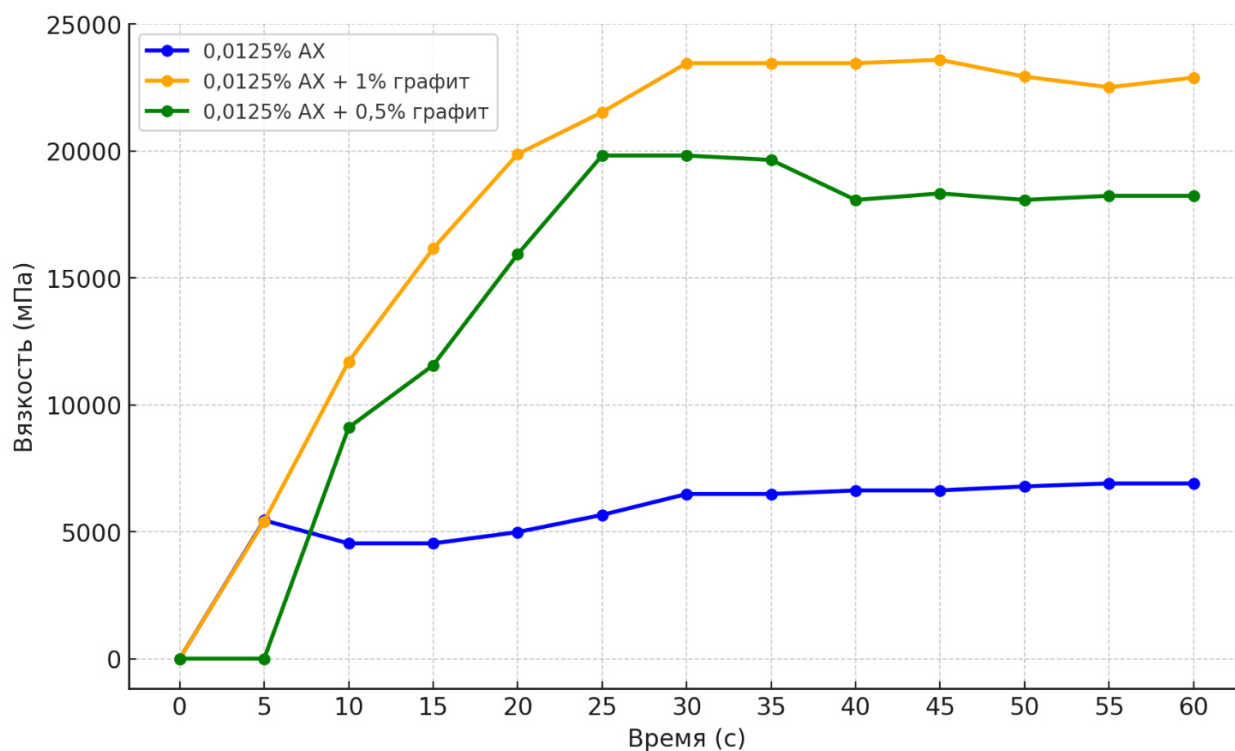


Рисунок 13 – зависимость вязкости от времени исследования полимерных гелей. Концентрация ацетата хрома 0,0125 масс. %

В данном случае значения вязкости геля без добавления графита ниже по сравнению с композитными гелями на 300% (с добавлением 0,5 масс. % графита) и на 400 % (с добавлением 1 масс. % графита). Во-первых, результаты указывают на положительное влияние добавления порошкового графита в качестве армирующего элемента гелевой системы. Во-вторых, повышение содержание графита в гелевой системе увеличивает вязкость не линейно, повышение концентрации графита в 2 раза увеличило вязкость всего на 15 %.

Таким образом графит оказывает значительное влияние на реологические свойства полимерных систем в условиях умеренной степени сшивки, создавая дополнительные точки взаимодействия внутри геля. Однако в высокопрочных системах, ротационный вискозиметр оказался неприменимым, что требует использования других методов для анализа гелей высокой прочности. Увеличение концентрации графита коррелирует с повышением вязкости не линейно, что закладывает почву для проведения аналогичных экспериментов с различными концентрациями порошкового графита в матрице гелей.

4. ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ СОСТАВЛЯЮЩАЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПОЛИАКРИЛАМИДОВ И КСАНТАНА ВНУТРИ НЕФТЯНЫХ ПЛАСТОВ

Закачка гелей в нефтяные пласты как технология повышения нефтеотдачи обладает двойственным воздействием на окружающую среду. С одной стороны, она позволяет значительно увеличить эффективность добычи углеводородов, минимизируя негативное влияние на экосистемы, но с другой стороны, требует строгого контроля над потенциальными рисками, связанными с её реализацией.

Одним из положительных эффектов использования гелевых систем является снижение объёма попутной воды, извлекаемой вместе с нефтью. Это уменьшает нагрузку на инфраструктуру по очистке и утилизации воды, а также снижает вероятность загрязнения окружающей среды. Кроме того, закачка гелей укрепляет породы и изолирует зоны с высоким водопритоком, что снижает риск аварийных выбросов нефти или газа. Таким образом, технология способствует повышению устойчивости разработки месторождений и позволяет извлекать больше нефти без необходимости бурения дополнительных скважин, что минимизирует разрушение природных экосистем.

Тем не менее, закачка гелей сопровождается рядом экологических рисков. Во-первых, использование полиакриламида и других полимеров в составе гелей связано с вероятным наличием остаточных мономеров, таких как акриламид [29], который является токсичным для водных организмов. Некачественная изоляция при закачке может привести к проникновению гелевых систем или их компонентов в водоносные горизонты, что представляет серьёзную угрозу для качества подземных вод. В то же время химические компоненты гелей могут изменять микробиологическое равновесие в пласте, нарушая естественные процессы деградации углеводородов.

Отходы, образующиеся при использовании гелей, также представляют экологическую проблему. Утилизация жидкостей, содержащих химические добавки, увеличивает нагрузку на очистные сооружения и требует дополнительных мер по переработке или безопасному хранению. Кроме того, производство и транспортировка реагентов для гелевых систем сопровождаются значительными выбросами углекислого газа, что увеличивает углеродный след добычи нефти.

Для минимизации негативного воздействия данной технологии разрабатываются методы, направленные на повышение экологической безопасности. Применение биоразлагаемых полимеров, таких как ксантановая камедь, позволяет значительно снизить токсическое воздействие на окружающую среду. Совершенствование методов закачки, включающее точный контроль за местом и объёмом введения гелей, минимизирует риск утечек. Мониторинг состояния подземных вод в зонах добычи нефти

становится важным элементом контроля, позволяющим своевременно выявлять загрязнения и предотвращать их распространение. Повторное использование отработанных растворов и развитие технологий их переработки также являются перспективными мерами, направленными на снижение экологической нагрузки.

Таким образом, экологические аспекты закачки гелей в нефтяные пласты требуют комплексного подхода, включающего внедрение инновационных материалов, совершенствование технологических процессов и соблюдение строгих норм экологического мониторинга. Только такой подход позволяет сбалансировать преимущества увеличения нефтеотдачи с необходимостью сохранения природных ресурсов и экосистем.

5. ЭКОНОМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ

Согласно работе 30 в условиях высокой минерализации хорошо показал себя гель состава 2,5 НРАМ + 0,2 % АХ. В данной работе так же использовалась вода из месторождения Айранколь с уровнем минерализации 222 г/л.

Был проведен экономический расчет стоимости по 1 кг гелей состава исследуемого в работе 30 и в данной магистерской диссертации с последующем сравнением

Состав гелей

Первый гель

- Ацетат хрома: 0,1% от веса (на 1 кг геля – 1 г).
- Полиакриламид: 0,3% (на 1 кг – 3 г).
- Ксантан: 0,3% (на 1 кг – 3 г).
- Графит: 1% (на 1 кг – 10 г).

Второй гель

- Полиакриламид: 2,5% (на 1 кг геля – 25 г).
- Ацетат хрома: 0,2% (на 1 кг – 2 г).

Проведем расчёт стоимости обоих составов полимерных гелей:

Исходные цены на компоненты

- Ацетат хрома: 2075 тг/кг.
- Полиакриламид: 1650 тг/кг.
- Ксантан: 2100 тг/кг.
- Графит: 256 тг/кг.

Расчёт для первого геля

1. Ацетат хрома: $1 \text{ г} \times 2075 \text{ тг/кг} = 2,075 \text{ тг}$.
2. Полиакриламид: $3 \text{ г} \times 1650 \text{ тг/кг} = 4,95 \text{ тг}$.
3. Ксантан: $3 \text{ г} \times 2100 \text{ тг/кг} = 6,3 \text{ тг}$.
4. Графит: $10 \text{ г} \times 256 \text{ тг/кг} = 2,56 \text{ тг}$.

Итого для 1 кг первого геля: $2,075 + 4,95 + 6,3 + 2,56 = 15,885$ тенге

Расчёт для второго геля

1. Полиакриламид: $25 \text{ г} \times 1650 \text{ тг/кг} = 41,25 \text{ тг}$.
2. Ацетат хрома: $2 \text{ г} \times 2075 \text{ тг/кг} = 4,15 \text{ тг}$.

Итого для 1 кг второго геля: $41,25 + 4,15 = 45,4$ тенге

Таким образом вариант разработанного в данной диссертации геля нового состава, с использованием ксантановой камеди для синергетического эффекта с полиакриламидом, а также графита в качестве армирующего компонента имеет экономическую выгоду относительно геля, синтезированного в похожих условиях в том числе с экстремально высоким уровнем минерализации пластовых вод.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1 Благодаря пробирочным тестам был синтезирован оптимальный состав полимерного геля для условий близких к пластовым. В синтезе геля участвовали полиакриламиды разных марок, полисахарид в виде пищевой ксантановой камеди и сшивающий агент в виде ацетата хрома.

2 Полученный состав полимерного геля был усовершенствован армированием в него порошкового графита. Для наглядности результатов исследования приготовлены образцы с концентрацией сшивающего агента 0,1 масс. % и 0,2 масс. %.

3 Изучены прочностные и реологические характеристики полученных гелевых составов с помощью прочностной шкалы Сайданска и ротационной вискозиметрии соответственно. Так же проведена оценка эффекта композиционного материала на стабильность гелевых систем, в том числе на водоотдачу во время выдержки при высокой температуре в течение тридцати пяти дней.

4 Результаты пробирочных тестов и оценка по шкале Сайданска показали следующее: 1) Оптимальный состав геля для полимерного заводнения в условиях высокой минерализации и умеренной концентрации химикатов (в целях экономии) является гель состава: 0,3 масс. % Flopan AN905 SH, 0,3 масс. % ксантановой камеди и 0,1 масс. % AX; 2) Графитовые частицы в качестве армирующего элемента улучшают прочностные характеристики геля способствуя его упрочнению.

5 Ротационная вискозиметрия в качестве метода оценки реологических свойств для чрезмерно прочных гелевых систем не показательна. Однако снизив степень сшивки полимерного геля до текучего состояния позволяет провести подобную оценку. Результат показывает, что графитовые частицы кратно увеличивают вязкость геля, относительно контрольного образца без использования армирующего компонента. Для образца содержанием 0,5 масс. % графита вязкость увеличена.

6. Технология закачки гелей в нефтяные пласты, несмотря на ее высокую эффективность в повышении нефтеотдачи и значительный потенциал снижения воздействия на инфраструктуру добычи, требует тщательного учета экологических факторов. Ее реализация сопряжена с рядом экологических рисков, включая возможность загрязнения подземных вод, изменения микробиологического баланса пластов и увеличения углеродного следа.

7. Вариант разработанного в данной диссертации геля нового состава, с использованием ксантановой камеди для синергетического эффекта с полиакриламидом и графита в качестве армирующего компонента имеет экономическую выгоду для использования в условиях с экстремально высоким уровнем минерализации пластовых вод.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Owens W.D., Suter V.E. Steam Stimulation – Newest Form of Secondary Petroleum Recovery // Oil and Gas J. – 1965. – P. 82-87, 90.
- 2 Butler R.M. A New Approach to the Modeling of Steam-Assisted Gravity Drainage // J. Can. Petrol. Technol. – 1985. – P. 42-50.
- 3 Chu Cheih. State-of-the-Art Review of Fireflood Field Projects, paper SPE 9772 // J. Petrol. Technol. – 1982. – P. 19-32.
- 4 Nguyen T.A., Farouq Ali S.M. Effect of Nitrogen on the Solubility and Diffusivity of Carbon Dioxide into Oil and Oil Recovery by the Immiscible WAG Process // J. Can. Petrol. Technol. – 1988. – Vol. 37, No. 2. – P. 24-31.
- 5 Sanchez L., Astudillo A., Rodriguez F., Morales J., Rodriguez A. Nitrogen Injection in the Cantarell Complex: Results after Four Years of Operation, SPE 97385 // Proceedings of the Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference. – Rio de Janeiro, Brazil, June 20-23, 2005.
- 6 Hitzman D.O., Sperl G.T. A New Microbial Technology for Enhanced Oil Recovery and Sulphide Prevention and Reduction, SPE/DOE 27752 // Proceedings of the SPE/DOE ninth Symposium on Improved Oil Recovery. – Tulsa, OK, USA, April 17-20, 1994. – P. 171-179.
- 7 Thomas S., Farouq Ali S.M. Status and Assessment of Chemical Oil Recovery Methods // Energy Sources. – 1999. – Vol. 21. – P. 177-189.
- 8 Chang H.L. Polymer Flooding Technology – Yesterday, Today and Tomorrow, SPE 7043 // J. Petrol. Technol. – 1978. – Vol. 30, No. 8. – P. 1113-1128.
- 9 Krumrine P.H., Falcone Jr. J.S. Surfactant, Polymer and Alkali Interactions in Chemical Flooding Processes, paper SPE 11778 // Proceeding of the SPE International Symposium on Oilfield and Geothermal Chemistry. – Denver, CO, June 1-3, 1983. – P. 79-86.
- 10 Froning H.R., Leach R.O. Determination of Chemical Requirement and Applicability of Wettability Alteration Flooding // J. Petrol. Technol. – 1967. – P. 839-843.
- 11 Абрамова Л.И., Байбурдов Т.А., Григорян Э.П., Зильберман Е.Н., Куренков В.Ф., Мягченков В.А. Полиакриламид / Под ред. В.Ф. Куренкова. – М.: Химия, 1992. – 192 с. – ISBN 5-7245-0684-X.
- 12 Hasankhani G.M., Madani M., Esmaeilzadeh F., Mowla D. Experimental investigation of asphaltene-augmented gel polymer performance for water shut-off and enhancing oil recovery in fractured oil reservoirs // Journal of Molecular Liquids. – 2018. – DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.11.012>.
- 13 Sastry N.V., Dave P.N., Valand M.K. Properties and applications of polyacrylamide hydrogels // European Polymer Journal. – 1999. – Vol. 35, No. 5. – P. 517-525.
- 14 Nasiru Salahu Muhammed et al. Comparative Study of Green and Synthetic Polymers for Enhanced Oil Recovery // Polymers. – 2020. – Vol. 12, No. 10. – P. 2429.

15 Seright R. Краткое введение в полимерное заводнение и гелеобразование и характеристики инъективности полимеров для повышения нефтеотдачи // SPE 115142, New Mexico Tech, 2009.

16 Zhang P., Bai S., Chen S. et al. Preparation, solution characteristics and displacement performances of a novel acrylamide copolymer for enhanced oil recovery (EOR) // Polym. Bull. – 2018. – Vol. 75. – P. 1001–1011.

17 Поиск новых бактериальных экзополисахаридов для нефтегазового комплекса / Т.С. Сохань, Д. Чжан, И.В. Ботвинко, А.И. Нетрусов // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2008. – № 5. – С. 62–64.

18 Хисаметдинов М.Р., Ганеева З.М., Нуриев Д.В., Каримова А.Р. Определение перспективности применения полисахаридов для увеличения нефтеотдачи пластов // ТатНИПИнефть. – 2020. – С. 176–181.

19 Р.Р. Ибатуллин, И.Ф. Глумов, М.Р. Хисаметдинов, С.Г. Уваров // Биополимеры-полисахариды для увеличения нефтеотдачи пластов // Нефтяное хозяйство. – 2006. – № 3. – С. 46–47.

20 Hasankhani, G. M., Madani, M., Esmaeilzadeh, F., & Mowla, D. Experimental investigation of asphaltene-augmented gel polymer performance for water shut-off and enhancing oil recovery in fractured oil reservoirs. Journal of Molecular Liquids, 2018.

21 Шамилов В.М., Бабаев Е.Р. Разработка многофункциональных композиционных смесей на основе водорастворимых ПАВ, полимеров и металлических нанопорошков в качестве агентов вытеснения нефти // Территория Нефтегаз. – 2016. – № 6. – С. 60–63.

22 Suleimanov B.A., Ismailov F.S., Veliyev E.F. Nanofluid for enhanced oil recovery // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2011. – No. 78. – P. 431–437.

23 Neikov O.D., Naboychenko S.S., Murashova I.V., Gopienko V.G., Frishberg I.V., Lotsko D.V. Handbook of Non-Ferrous Metal Powders: Technologies and Applications. – Elsevier, 2009. – 621 p.

24 Murzgaleyev T.M., Vosmerikov A.V., Golovko A.K., Fedushchak T.A., Ogorodnikov V.D. Крекинг тяжелой нефти в присутствии нанопорошка никеля // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2011. – № 4. – С. 11–13.

25 Adel M. Salem Ragab. Investigating the Potential of Nanomaterials for Enhanced Oil Recovery: State of Art // Journal of Science and Technology. – 2014. – Vol. 6, Iss. 1. – P. 25–40.

26 Kelly B.T. Physics of Graphite. – London: Applied Science, 1981. – 477 p. – ISBN 0-85334-960-6.

27 Sengupta R., Bhattacharya M., Bandyopadhyay S., Bhowmick A.K. A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites // Progress in Polymer Science. – 2011. – Vol. 36. – P. 638–670.

28 Liu H., Wu J., Zhang Y., Wang W., Chen Y., Lang Q., Gao X., Song J., Pei X. Rheological Properties of Xanthan Gum and Polyacrylamide Mixture in

Inorganic Salt Solutions // International Journal of Heat and Technology. – 2021. – Vol. 39, No. 4.

29 В. О. Шефтель. Токсические свойства акриламида: обзор // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 1990. – Vol. 12(4). – P. 56–63.

30 Tileuberdi N., Nassibullin B., et al. Challenges of Gel Treatment Application for Conformance Control // Engineered Science. – 2024. – No. 31. – P. 1238. – DOI: <https://dx.doi.org/10.30919/es1238>.