

## АННОТАЦИЯ

Диссертационной работы на тему:

### **«Синтез и характеристика полиамфолитов на основе акриламида для повышения нефтеотдачи, бурения скважин и трассерных исследований»**,

представленной на соискание степени доктора философии (Ph.D) по специальности  
6D073900 – Нефтехимия

**Мухаметгазы Нурбатыра**

#### **Описание работы.**

В этом исследовании полиамфолиты на основе акриламида были синтезированы, охарактеризованы и испытаны в качестве добавок к жидкостям для добычи нефти, буровым растворам и индикаторным жидкостям.

#### **Актуальность исследования.**

Воду обычно используют для вытеснения нефти из основных пород. Однако из-за нестабильности фронта вытеснения из-за разницы вязкостей нефти и воды, а также неоднородности пород матрикса дебиты нефти часто снижаются, сопровождаясь увеличением добычи воды.

Закачка растворов полимеров в скважины является одним из наиболее эффективных процессов в нефтедобыче. В мировой практике гидролизированный полиакриламид (ГПА) нашел самое широкое применение благодаря своей дешевизне и коммерческой доступности. Однако основным недостатком ГПА является его непереносимость к высокой солености нефтяного пласта. С увеличением солености цепи ГПА имеют тенденцию скручиваться, поскольку электростатическое отталкивание между отрицательно заряженными карбоксильными группами экранируется добавленными солями. Более того, двухвалентные катионы ( $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ ), присутствующие в соленой воде, могут связывать ионы карбоновых кислот в ГПА, эффективно сжимая макромолекулы, приводя к осаждению. Фактически, относительно высокая вязкость нефти и соленость рассолов – обычное явление для казахстанских нефтяных пластов. Например, вязкость нефти месторождения Каражанбас может превышать 350 сП, а минерализация рассолов месторождений Жетибай и Молдабек может превышать 150 г/л. В связи с этим нефтяная промышленность Казахстана нуждается в солеустойчивых полимерах, способных загущать рассолы.

Способность амфотерных полиэлектролитов набухать и быть эффективными усилителями вязкости в пластах с высокой соленостью и высокими температурами играет решающую роль в процессах повышения нефтеотдачи пластов (ПНО). Сильно заряженные (или закаленные) полиамфолиты благодаря устойчивости к соли и температуре могут служить загустителями при ПНО, где требуются загустители в соляном растворе. В этом плане перспективны амфотерные полиэлектролиты – полимеры, имеющие как положительно, так и отрицательно заряженные мономеры, поскольку в высокоминерализованной воде анионы и катионы солей экранируют электростатическое притяжение между положительно и отрицательно заряженными группами полимерной цепи и увеличивают вязкость соляная вода.

Буровые растворы на водной основе (БРВО) играют важную роль в операциях по бурению нефтяных скважин, включая очистку ствола скважины, транспортировку и удержание шлама, охлаждение и смазку буровых инструментов, а также поддержание стабильности ствола скважины и пласта. Обычные полимерные добавки, такие как ГПА, полианионная целлюлоза и карбоксиметил (или этил) целлюлоза, проявляют низкую эффективность в соленой среде из-за полиэлектролитного эффекта. При расширении (или набухании) в чистой воде полиэлектролитные цепи сжимаются в солевом растворе за счет экранированного электростатического отталкивания между одномерно заряженными

макроионами (полиэлектrolитный эффект) и принимают конформацию клубка. Это, в свою очередь, приводит к худшему сохранению гидратной дисперсии, что приводит к ухудшению характеристик и даже нерастворимости. Чтобы преодолеть эту проблему, для скважин с высокой минерализацией был разработан БРВО, содержащий солеустойчивый полиамфолит, бентонит и неорганическую соль NaCl.

Многие межскважинные трассеры широко используются для получения информации о взаимодействии добывающих и нагнетательных скважин, оценки межскважинных и межпластовых связей, а также неоднородностей нефтяных пластов. Технология флуоресцентного детектирования вызывает значительный интерес в нефтепромыслах благодаря многим преимуществам перед радиоактивными изотопами, ионными и органическими индикаторами. Для оценки межскважинной проницаемости и пористости использовали флуоресцентные полиакриламидные микросферы, которые флуоресцируют под действием ультрафиолетового излучения. Однако некоторые части флуоресцентных индикаторов на полимерной основе, в том числе микросферы, абсорбируются поверхностью пород пласта, и их точное обнаружение затруднительно. В рамках данной диссертации в состав ранее разработанного закаленного полиамфолита было введено незначительное количество флуоресцентного мономера – акриламида нильского голубого (1 мол.%) для получения глобулярных и полностью электронейтральных макромолекулярных цепочек с целью минимизации или исключения его адсорбции на породе. Преимущество предлагаемого подхода состоит в том, что закаленный полиамфолит эквимолярного состава, содержащий флуоресцентный краситель – нильский синий, нерастворим в нефти, но водорастворим, солеустойчив, обнаруживается в очень низких концентрациях и не адсорбируется на породе или глинистых минералах. Тройной полиамфолит на основе производных акриламида был продемонстрирован в образце керна для мониторинга межскважинных связей.

#### **Цели и задачи исследований.**

Целью этой диссертации является синтез и характеристика сильнозаряженных линейных полиамфолитов на основе неионного мономера акриламида (ААм), анионного мономера 2-акриламидо-2-метил-1-пропансульфоновой кислоты (АМПС) и катионного мономера (3-акриламидопропила) триметиламмоний хлорид (АПТАХ)-[ААм:АМПС:АПТАХ]; Эти полиамфолиты предназначены для использования в нефтяной промышленности в качестве повышения нефтеотдачи (ПНО), бурового раствора и трассерного агента. Для этого были поставлены следующие задачи:

1. Синтез и характеристика высокомолекулярных водорастворимых тройных полиамфолитов, обладающих высокой вязкостью в рассоле высокой солености (200-300 г/л) и температуре.

2. Исследование реологических характеристики выбранного полиамфолита в рассоле высокой солености при 25 °С и 60 °С.

3. Проведение лабораторных экспериментов по вытеснению нефти через модель песчаной пачки и образцы керна с использованием водных растворов ТПА для оценки потенциального применения технологии полимерного заводнения в повышения нефтеотдачи.

4. Сравнение эффективности повышения нефтеотдачи высокомолекулярных ТПА с ГПА, традиционно используемым полимерным агентом заводнения на месторождениях Казахстана.

5. Изучение ТПА как добавки, улучшающей реологические свойства, и добавки, снижающей водоотдачу, для приготовления солеустойчивых буровых растворов на водной основе (БРВО).

6. Синтез и характеристика флуоресцентно меченного нового тройного полиамфолита (АМПС-со-АПТАХ-со-АНС=50:49:1 моль.%) для тестирования в качестве трассерного агента в экспериментах по заводнению керна.

**Объекты исследования:** синтез и характеристика сильнозаряженных линейных полиамфолитов на основе акриламида (ААм-со-АМПС-со-АПТАХ), состоящих из

неионогенного мономера - акриламида (ААм), анионного мономера - 2-акриламидо-2-метил-1-пропансульфоновая кислота (АМПС) и катионный мономер - хлорид (3-акриламидопропил)триметиламмония (АПТАХ). А также флуоресцентно меченный новый тройной полиамфолит (АМПС-*co*-АПТАХ-*co*-АНС), содержащий флуоресцентный краситель Акриламид-Нильский Синий (АНС).

**Предмет исследования:** определение оптимального молярного состава полиамфолитов на основе акриламида с наибольшим значением вязкости в широком диапазоне рассолов и температур для использования при нефтедобыче, бурении нефтяных скважин и в качестве трассерного агента.

#### **Методы исследования.**

В диссертационной работе представлен новый высокомолекулярный тройной полиамфолит (ТПА), синтезированный методом традиционной свободнорадикальной сополимеризации в водном растворе. Для всесторонней характеристики использовались различные аналитические методы:

1. ИК-Фурье-спектроскопия
2.  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  - ЯМР спектроскопия.
3. УФ-ВИД и флуоресцентная спектроскопия.
4. Динамическое рассеяние света (ДРС) и измерения дзета-потенциала.
5. Гель-проницаемая хроматография (ГПХ).
6. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) и термогравиметрический анализ (ТГА).
7. Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) и просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ).
8. Химический анализ (XRF)
9. Элементный анализ (C,H,S,N)
10. Реологическое исследование
11. Измерения проницаемости и пористости песчаной упаковки и образцов керна.
12. Эксперименты по заводнению керна и песчаной модели
13. Приготовление бентонит/водной и бентонит/полимерной дисперсии.
14. Испытания на водоотдачу.
15. Проницаемость фильтрационной корки и анализ СЭМ.

**Основные результаты исследования (доказанные научные гипотезы и другие выводы, являющиеся новыми знаниями), выносимые на защиту:**

1. Динамическая вязкость тройных полиамфолитов (ААм-*co*-АМПС-*co*-АПТАХ) в воде зависит от состава терполимеров и увеличивается в следующем ряду: 80:10:10 > 60:20:20 > 70:15:15 > 50:25:25 > 90:5:5 мол.%. В связи с этим для комплексного изучения поведения ТПА в солевых растворах был выбран оптимальный состав [ААм]:[АМПС]:[АПТАХ] = 80:10:10 мол.%. Первоначально закачка раствора низкомолекулярной ТПА во время испытаний на заводнение керна привела к увеличению коэффициента нефтеотдачи (УКН) на 4,8-5%.

2. Реологические исследования растворов высокомолекулярной ТПА (ААм-*co*-АМПС-*co*-АПТАХ) в соотношении 80:10:10 показали улучшение загущающих свойств в рассоле высокой солености (200-300 г/л). при температуре 24 и 60 °С.

3. Закачка 0,25 %-ного амфотерного терполимера и растворов ГПА, приготовленных в рассоле концентрацией 200 г/л, в песчаные пачки 0,62 и 1,77 Дарси привела к увеличению коэффициента нефтеотдачи на 28 и 18 % соответственно. Дополнительная нефтеотдача на 10% с помощью ААм-*co*-АМПС-*co*-АПТАХ подтверждает, что амфотерный терполимер обладает более высокой способностью вытеснять нефть, чем ГПА.

4. Добавление ТПА не только улучшило реологические свойства и снизило водоотдачу WBDF, но также увеличило солестойкость буровых растворов и прочность геля, обеспечивая

превосходные характеристики в широком диапазоне рассолов с высокой соленостью и скоростей сдвига в геотермальных условиях при комнатной температуре.

5. Новый тройной полиамфолит (АМПС-*co*-АПТАХ-*co*-АНС =50:49:1 моль. %) как в воде, так и в солевых растворах эффективно снижает адсорбцию породы, что приводит к коэффициенту извлечения 90 % при закачке 0,1 мас. % раствора в ядро.

#### **Научная новизна.**

Новизна PhD диссертации заключается в том, что высокомолекулярные тройные полиамфолиты (ТПА) на основе ААм-*co*-АМПС-*co*-АПТАХ синтезированы впервые и обладают превосходной нефтewытесняющей способностью в высокосоленых коллекторах по сравнению с гидролизованной полиакриламид (ГПА), традиционно используемый в повышении нефтеотдачи.

Кроме того, для приготовления бурового раствора на водной основе был применен солеустойчивый тройной полиамфолит ААм-*co*-АМПС-*co*-АПТАХ. Новый амфотерный терполимер позволил не только повысить солеустойчивость, но и улучшить характеристики бурового раствора (вязкость и фильтрационные свойства) в геотермических условиях с более низкими температурами.

Впервые в состав сополимера АМПС-*co*-АПТАХ введено незначительное количество флуоресцентного мономера – Акриламида Нильского Синего (АНС). В результате был получен новый тройной полиамфолит [ААм]:[АМПС]:[АНС] = 50:49:1 мол.%, имеющий глобулярную структуру и полностью электронейтральные макромолекулярные цепи, позволяющий минимизировать или предотвратить его адсорбцию на поверхности камень.

#### **Практическая значимость диссертации.**

ТПА становится новой альтернативой ГПА для применения в целях повышения нефтеотдачи в условиях высокой солености в Казахстане. Он также служит важной полимерной добавкой, улучшающей реологические свойства солеустойчивого бурового раствора на водной основе и сводящей к минимуму потери жидкости. Кроме того, его применение распространяется на межскважинные соединения посредством анализа керна с использованием технологии обнаружения флуоресценции при мониторинге нефтяных скважин. Его важная роль в качестве трассерного агента в испытаниях на заводнение полимеров еще раз подчеркивает значимость и практическую значимость этого исследования.

**Валидность и достоверность результатов.** полученные данные были подтверждены с использованием выборочных, точных и современных методов анализа, а также научных методов. Для обеспечения надежности и воспроизводимости все эксперименты проводились в нескольких параллелях.

#### **Связь темы с научно-исследовательскими работами и Государственными программами.**

Научно-исследовательская работа выполнялась в рамках нескольких грантовых проектов, финансируемых Министерством образования и науки Республики Казахстан. Первый проект под названием «Синтез и исследование термо- и солечувствительных полиамфолитных нано- и микрогелей» на период 2020-2022 гг. (№ AP08855552) был направлен на разработку новых материалов. Второй проект, продолжающийся с 2021 по 2023 год (№ AP09260574), был посвящен «Разработке новых термо- и солеустойчивых амфотерных терполимеров для повышения нефтеотдачи». Третий проект Комитетом науки Министерства науки и высшего образования РК предоставил финансирование для поддержки исследований в рамках проекта «Жас галым» на период 2022-2024 гг. (№ AP14972771), сосредоточив внимание на названии «Синтез и исследование новых модифицированных комплексов на основе синтетических и природных полиамфолитов для буровых растворов на водной основе». Следовательно, автор диссертации заслуживает ученую степень доктора философии (Ph.D.) по специальности 6D073900-Нефтехимия.

### **Утверждение практических результатов работы.**

Основные результаты работы были представлены на следующих международных конференциях и симпозиумах: 8-м Международном симпозиуме по специальным полимерам (Караганда, Казахстан, 23-25 августа 2019 г.); Материалы конференции AIP (доклад конференции, Scopus/WoS CiteScore 0,7 перцентиль 17%, квартал 4, том 2167, страница 020236-страницы 1–3, 19 ноября 2019 г.); VIII Всероссийская конференция «Добыча, подготовка и транспорт нефти и газа» (Томск, Россия, 1-3 октября 2019 г.); VIII Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры в стратегии научно-технологического развития Российской Федерации, Полимеры-2020» (Тверь, Россия, 20-24 сентября 2020 г.); Узбекско-Казахстанский симпозиум «Современные проблемы полимерной науки» (Ташкент, Узбекистан, 24 ноября 2020 г.); и 13-й Международный симпозиум по полиэлектролитам (Шанхай, Китай, 21-25 июня 2021 г.);

### **Публикации.**

Результаты научно-исследовательской работы опубликованы в 12 изданиях: 1 статья в международном рецензируемом научном журнале, входящем в БД Scopus/Web of Science (Q1, CiteScore-5,7 перцентиль-77%), 4 статьи в изданиях, рекомендованных Комитетом по обеспечению качества в сфере науки и высшего образования МНВО РК, 1 статья опубликована в журнале Kazakhstan journal for oil & gas industry, и 6 тезисов опубликовано на международных научно-практических конференциях.

### **Личный вклад автора, публикации и апробация практических результатов работы.**

В статье «Comparative Study of Oil Recovery Using Amphoteric Terpolymer and Hydrolyzed Polyacrylamide» (Polymers 2022, 14(15), 3095; ISSN: 2073-4360. Q1 Scopus/WoS CiteScore 5,7 Перцентиль 77%) Нурбатыр М. является соответствующим автор. Кандидат участвовал в проведении всех экспериментов, интерпретации результатов и подготовке первоначальных вариантов статьи, включая описания введения, методологии, результатов, заключения и графиков. Дополнительно он занимался форматированием статьи в соответствии с требованиями журнала и ее улучшением после каждого этапа рецензирования.

В статьях «Salt-Tolerant Acrylamide-Based Quenched Polyampholytes for Polymer Flooding» (Вестник Карагандинского университета, Серия «Химия», №4 (100)/2020, стр. 119-127) и «Oil Recovery at High Brine Salinity Conditions Using Amphoteric Terpolymer» (Вестник Карагандинского университета – Серия Химия. №3(107)/2022, стр. 141-149), первый автор – Нурбатыр М.

В этих статьях, в том числе «Synthesis and Characterization of a Novel Acrylamide-Based Ternary Polyampholyte as a Tracer Agent» (Химический вестник КазНУ, 100(1): 22-29, 2021), «Synthesis and Characterization of High Molecular Weight Amphoteric Terpolymer Based on Acrylamide, 2-Acrylamido-2-Methyl-1-Propanesulfonic Acid Sodium Salt, and (3-Acrylamidopropyl) Trimethylammonium Chloride for Oil Recovery» (Хим. Вестник КазНУ, 2021, 103, 12-20) и «Synthetic Polyampholytes Based on Acrylamide Derivatives - A New Polymer for Enhanced Oil Recovery» (Казахстанский журнал нефтегазовой промышленности, 4(4), 104-116), автор-корреспондент Нурбатыр М. Кроме того, Нурбатыр М. участвовал в оформлении статей в соответствии с требованиями журнала, подаче статей в журналы и доработке статей после каждого этапа рецензирования.

**Структура диссертации.** Диссертация включает обзор применимой литературы, объяснение методологии и обсуждение результатов, заключение и список доступных источников. Общий объем работы составляет 109 страниц, включая 67 рисунков, 14 таблиц и 206 ссылок на научные источники.