

УДК 541.64:532.77

МРНТИ 31.25.15

DOI: <https://doi.org/10.54859/kjogi108622>

Получена: 06.10.2022.

Одобрена: 06.12.2022.

Опубликована: 27.12.2022.

Оригинальное исследование

Синтетические полиамфолиты на основе производных акриламида – новый класс полимерных реагентов для увеличения нефтеотдачи пластов

И.Ш. Гусенов, А.В. Шахворостов, Н. Мухаметгазы, С.Е. Кудайбергенов

Институт полимерных материалов и технологий, г. Алматы, Казахстан

АННОТАЦИЯ

Обоснование. Благодаря высокой эффективности полимерное заводнение получило широкое применение на месторождениях Казахстана. Однако в условиях высокой минерализации воды для обеспечения проектной вязкости растворов нужны высокие концентрации полимеров, поэтому необходимы полимеры, которые при концентрациях не выше 0,1–0,2% позволят увеличить вязкость воды до 20–50 сП при минерализации пластовых вод выше 200 г/л.

Цель. Целью данной работы является исследование соле- и термостойких свойств линейного полиамфолита на основе акриламида, анионного мономера – натриевой соли 2-акриламидо-2-метил-1-пропансульфоновой кислоты – и катионного мономера (3-акриламидопропил) триметиламмоний хлорида и обоснование его применимости в нефтедобыче.

Материалы и методы. В работе использовались воды с минерализацией 200–300 г/л, а также нефти с вязкостями 60, 138 и 420 сП. Для имитации пористой среды были выбраны насыпные песчаные модели и газобетон с большой пористостью. В качестве полимеров использовались гидролизованный полиакриламид с молекулярной массой 17 млн Да и тройной полиамфолит с молекулярной массой 2,9 млн Да. Для сравнения эффективности данных полимеров в условиях высокой минерализации были проведены опыты по замеру динамической вязкости и коэффициента вытеснения нефти.

Результаты. Показано, что закачка 0,25% раствора тройного полиамфолита, растворенного в воде с минерализацией 200 г/л, в песчаные модели увеличивает коэффициент вытеснения нефти на 23–28% по сравнению с закачкой пластовой воды. В идентичных условиях закачка раствора гидролизованного полиакриламида привела к увеличению коэффициента вытеснения нефти только на 18%.

Заключение. Тройной полиамфолит на основе производных акриламида имеет превосходную нефтевытесняющую способность по сравнению с гидролизованным полиакриламидом в коллекторах с высокой минерализацией. Результаты лабораторных экспериментов могут привлечь внимание специалистов нефтегазовой отрасли и нефтепользователей к новым разработкам сотрудников Института полимерных материалов и технологий в плане масштабирования синтетических полиамфолитов и проведения опытно-промышленных испытаний.

Ключевые слова: *тройные полиамфолиты, производные акриламида, соле- и термостойкость, вязкость, песчаная модель, коэффициент вытеснения нефти.*

Как цитировать:

Гусенов И.Ш., Шахворостов А.В., Мухаметгазы Н., Кудайбергенов С.Е. Синтетические полиамфолиты на основе производных акриламида – новый класс полимерных реагентов для увеличения нефтеотдачи пластов // *Вестник нефтегазовой отрасли Казахстана*. 2022. Том 4, №4. С. 104–116. DOI: <https://doi.org/10.54859/kjogi108622>.

UDC 541.64:532.77

CSCSTI 31.25.15

DOI: <https://doi.org/10.54859/kjogi108622>

Received: 06.10.2022.

Accepted: 06.12.2022.

Published: 27.12.2022.

Original article

Synthetic polyampholytes based on acrylamide derivatives – new polymer for enhanced oil recovery

Iskander Sh. Gussenov, Alexey V. Shakhvorostov, Nurbatyr Mukhametgazy, Sarkyt Y. Kudaibergenov

Institute of Polymer Materials and Technologies, Almaty, Kazakhstan

ABSTRACT

Background: Due to its high efficiency, polymer flooding has been widely used in the fields of Kazakhstan. However, under conditions of high water salinity, high concentrations of polymers are needed to ensure the design viscosity of the solutions, therefore, polymers are needed that, at concentrations not exceeding 0.1–0.2%, will increase the viscosity of water up to 20–50 cP when the formation water salinity is above 200 g/l.

Aim: The purpose of this work is to study the salt- and heat-resistant properties of a linear polyampholyte based on acrylamide, an anionic monomer – sodium salt of 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid - and a cationic monomer (3-acrylamidopropyl) trimethylammonium chloride and substantiate its applicability in oil production.

Materials and methods: We used water with a salinity of 200–300 g/l, as well as oils with viscosities of 60, 138, and 420 cP. To simulate a porous medium, bulk sand models and aerated concrete with high porosity were chosen. Hydrolyzed polyacrylamide with a molecular weight of 17 million Da and a ternary polyampholyte with a molecular weight of 2.9 million Da were used as polymers. To compare the effectiveness of these polymers under conditions of high salinity, experiments were carried out to measure the dynamic viscosity and oil displacement efficiency.

Results: It is shown that the injection of a 0.25% solution of triple polyampholyte dissolved in water with a salinity of 200 g/l into sand models increases the oil displacement efficiency by 23–28% compared to the injection of formation water. Under identical conditions, the injection of a hydrolyzed polyacrylamide solution resulted in an increase in the oil displacement efficiency by only 18%.

Conclusion: Triple polyampholyte based on acrylamide derivatives has superior oil displacement properties compared to hydrolyzed polyacrylamide in high salinity reservoirs. The results of laboratory experiments can draw the attention of oil and gas industry specialists and subsoil users to new developments by the staff of the Institute of Polymer Materials and Technologies in terms of scaling up synthetic polyampholytes and conducting pilot tests.

Keywords: *ternary polyampholytes, acrylamide derivatives, salt and heat resistance, viscosity, bulk model, oil displacement efficiency.*

To cite this article:

Gussenov IS, Shakhvorostov AV, Mukhametgazy N, Kudaibergenov SY. Synthetic polyampholytes based on acrylamide derivatives – new polymer for enhanced oil recovery. *Kazakhstan journal for oil & gas industry*. 2022;4(4):104–116. DOI: <https://doi.org/10.54859/kjogi108622>

ӨОЖ 541.64:532.77

ГТАХР 31.25.15

DOI: <https://doi.org/10.54859/kjogi108622>

Қабылданды: 06.10.2022.

Мақұлданды: 06.12.2022.

Жарияланды: 27.12.2022.

Түпнұсқа зерттеу

Акриламид туындыларына негізделген синтетикалық полиамфолиттер – мұнай шығымын арттыруға арналған полимерлі реагенттердің жаңа классы

И.Ш. Гусенов, А.В. Шахворостов, Н. Мұхаметғазы, С.Е. Құдайбергенов

Полимерлік материалдар және технологиялар институты, Алматы қ-сы, Қазақстан

АННОТАЦИЯ

Негіздеу. Оның жоғары тиімділігіне байланысты полимерлік айдау Қазақстанның кен орындарында кеңінен қолданылды. Алайда, судың жоғары тұздылығы жағдайында ерітінділердің жобалық тұтқырлығын қамтамасыз ету үшін полимерлердің жоғары концентрациясы қажет. Сондықтан су қоймасының тұздылығы 200 г/л ден жоғары болғанда 0,1–0,2% тен жоғары емес концентрацияда судың тұтқырлығын 20–50 сП дейін арттыратын полимерлер қажет.

Мақсат. Бұл жұмыстың мақсаты – акриламид негізіндегі, анионды мономер, 2-акриламидо-2-метил-1-пропансульфон қышқылды натрий тұзы және катиондық мономер, (3-акриламидопропил) триметиламмоний хлориді сызықты полиамфолиттің тұзға және температураға төзімділік қасиеттерін зерттеу және оның мұнай өнімділігін жоғарылатуға қолданылу мүмкіндігін көрсету.

Материалдар мен тәсілдер. Бұл ұмыста тұздылығы 200–300 г/л сулар, сонымен қатар тұтқырлығы 60, 138 және 420 сП мұнайлар пайдаланылды. Кеуекті ортаны жасау үшін құмды модельдер және кеуектілігі жоғары газобетон үлгілері таңдалды. Полимерлер ретінде молекулалық массасы 17 млн Да гидролизденген полиакриламид және молекулалық массасы 2,9 млн Да үштік полиамфолит пайдаланылды. Жоғары тұздылық жағдайында бұл полимерлердің тиімділігін салыстыру үшін динамикалық тұтқырлық пен мұнайдың ығысу тиімділігін өлшеу бойынша тәжірибелер жүргізілді.

Нәтижелер. Тұздылығы 200 г/л суда ерітілген үштік полиамфолиттің 0,25% ерітіндісін құм моделіне айдау қабат суын айдаумен салыстырғанда мұнайдың ығысу тиімділігін 23–28%-ға арттыратыны көрсетілген. Бірдей жағдайларда гидролизденген полиакриламид ерітіндісін айдау мұнайдың ығысу тиімділігін тек 18%-ға арттыруға әкелді.

Қорытынды. Зерттеудің жаңалығы акриламидты негіз етіп алынған үштік полиамфолиттің жоғары минералданған қабаттардағы гидролизденген полиакриламидпен салыстырғанда мұнайды ығыстыру қабілетінің жоғары болуы болып табылады. Зертханалық тәжірибелердің нәтижелері мұнай-газ саласы мамандары мен жер қойнауын пайдаланушылардың назарын полимерлік материалдар және технологиялар институты қызметкерлерінің синтетикалық полиамфолиттерді масштабтау және тәжірибелік сынақтар жүргізу бөлігіндегі жаңа әзірлеген жұмыстарына аударуы мүмкін.

Негізгі сөздер: үштік полиамфолиттер, акриламид туындылары, тұзға және температураға төзімділік, тұтқырлық, құм моделі, мұнайдың ығысу тиімділігі.

Дәйексөз келтіру үшін:

Гусенов И.Ш., Шахворостов А.В., Мұхаметғазы Н., Құдайбергенов С.Е. Акриламид туындыларына негізделген синтетикалық полиамфолиттер – мұнай шығымын арттыруға арналған полимерлі реагенттердің жаңа класы // *Қазақстанның мұнай-газ саласының хабаршысы*. 2022. 4 том, №4. 104–116 б. DOI: <https://doi.org/10.54859/kjogi108622>

Введение

Полиамфолиты представляют собой уникальные макромолекулы, содержащие кислотно-основные или анионно-катионные группы в основной или боковой цепях [1–5]. В соответствии с общепринятой иностранной терминологией полиамфолиты можно разделить на annealed, quenched, betainic (или zwitterionic). Если ионизация кислотно-основных групп зависит от pH среды, то такие полиамфолиты относятся к annealed, или pH-зависимые. Если макромолекулярная цепь состоит из полностью заряженных анионных и катионных групп, то их можно отнести к quenched,

или pH-независимые). «Бетаиновые», или цвиттерсионные, полиамфолиты представляют собой макромолекулы, которые содержат одинаковое количество кислотно-основных, или полностью заряженных анионно-катионных, групп в пределах одного мономерного звена [6–9]. Макромолекулы, существующие за счёт компенсации катионно-анионных мономерных пар без противоионов, также относятся к цвиттерсионным полиамфолитам (полицвиттерсионам) или полиамфолитным ионным жидкостям [10–12]. Примеры annealed, quenched, цвиттерсионных и бетаиновых полиамфолитов показаны на рис. 1.

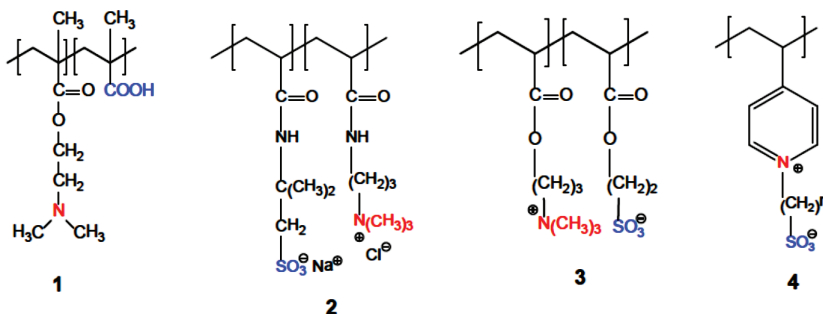


Рисунок 1. Повторяющиеся мономерные единицы annealed (1), quenched (2), цвиттерсионных (3) и бетаиновых (4) полиамфолитов
 Figure 1. Recurring monomeric units of annealed (1), quenched (2), zwitterionic (3), and betaine (4) polyampholytes

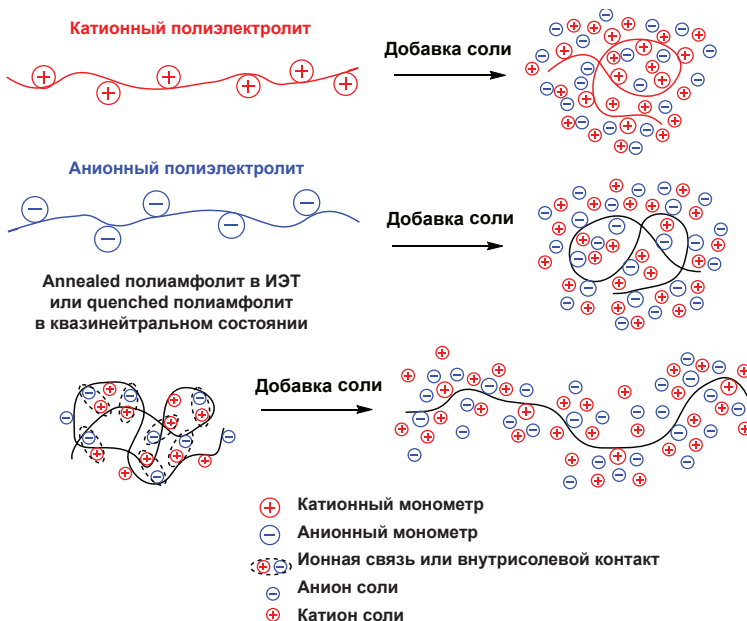


Рисунок 2. Схематическая иллюстрация поведения полиэлектролитов и полиамфолитов в водно-солевых растворах
 Figure 2. Schematic illustration of the behavior of polyelectrolytes and polyampholytes in aqueous salt solutions

Основное различие между полиэлектролитами и полиамфолитами связано с их поведением в водно-солевом растворе [5]. Развёрнутые в чистой воде макромолекулярные цепи анионных и катионных полиэлектролитов в солевом растворе сворачиваются за счёт экранирования электростатического отталкивания между одноименно заряженными макроионами (полиэлектролитный эффект). Свёрнутые в водном растворе *appealed* полиамфолиты в изoeлектрической точке и/или *quenched* полиамфолиты со сбалансированным зарядом в квазинейтральном состоянии, включая полимерные бетаины, разворачиваются в солевом растворе за счёт экранирования электростатического притяжения между противоположно заряженными мономерами («антиполиэлектролитный» эффект). Различие между полиэлектролитным и «антиполиэлектролитным» эффектами в присутствии низкомолекулярной соли схематично показано на рис. 2.

Способность полиамфолитов набухать в коллекторах с высокой минерализацией и тем самым эффективно загущать воду играет решающую роль в технологии повышения нефтеотдачи пластов (далее – ПНП) [13]. Эти вопросы широко обсуждаются в литературе, включая патентные исследования [14–20].

Ранее нами синтезированы тройные полиамфолиты (далее – ТПА) на основе [ААм]:[АМПС]:[АПТАХ] различного состава (50 : 25 : 25, 60 : 20 : 20, 70 : 15 : 15, 80 : 10 : 10 и 90 : 5 : 5 мол.%) и протестирована их эффективность для ПНП [21]. Установлено, что в пластовых условиях (минерализация 163 г/л и температура 60°C) только образец состава 80 : 10 : 10 мол.% увеличивает добычу нефти на 4,8–5%. Низкое значение нефтедобычи объяснялось низкой молекулярной массой образцов ААм-АМПС-АПТАХ порядка ~10⁵ Да. В связи с этим нами был синтезирован и охарактеризован различными физико-химическими методами высокомолекулярный полиамфолит [ААм]:[АМПС]:[АПТАХ] состава 80 : 10 : 10 мол.% со средневесовой молекулярной массой (*M_w*) 2,9·10⁶ Да и среднечисленной молекулярной массой (*M_n*) 2,1·10⁶ Да [22]. Установлено, что динамическая и приведённая вязкости ТПА увеличиваются в соленой воде за счёт антиполиэлектролитного эффекта, механизм которого подробно описан выше. Закачка

0,25 мас.% раствора ТПА, приготовленного в солевом растворе с минерализацией 200 г/л, привела к увеличению прироста нефтеотдачи на 28 и 23% в насыпных моделях с проницаемостью 0,62 и 1,8 Д соответственно. Однако в этой работе не проводилось сравнения эффективности нефтеизвлечения между ТПА и высокомолекулярным гидролизованым полиакриламидом (далее – ГПАА), который является наиболее изученным и используемым полимером для увеличения нефтеотдачи.

В настоящей статье сравнивается эффективность увеличения вязкости ТПА и ГПАА при высокой минерализации, моделирующей пластовые условия и нефтевытеснение при полимерном заводнении в насыпную модель. Основное различие между ГПАА и ТПА заключается в том, что первый является анионным полиэлектролитом, вязкость которого резко снижается в солевом растворе, тогда как второй – полиамфолитом, вязкость которого увеличивается в соленой воде за счёт антиполиэлектролитного эффекта. Новизна данного исследования заключается в том, что ТПА на основе ААм-АМПС-АПТАХ обладает превосходной нефтевытесняющей способностью по сравнению с ГПАА в коллекторах с высокой минерализацией. Результаты наших предварительных экспериментов могут привлечь внимание нефтепользователей в плане коммерциализации синтетических полиамфолитов для проведения опытно-промышленных испытаний.

Экспериментальная часть

Материалы. В качестве полимеров использованы ТПА на основе ААм-АМПС-АПТАХ и ГПАА, структурные формулы которых приведены на рис. 3.

Синтез ААм-АМПС-АПТАХ подробно описан в работе [22], а ГПАА представлял собой коммерческий продукт *Floraam* 3630 S с молекулярной массой 17,2·10⁶ Да и степенью гидролиза 30 мол.%. В качестве насыпной модели использовали образцы с диаметром и длиной 3 х 5 см и 4,3 х 8 см соответственно. Размер зёрен песка – 0,25–0,5 мм. Для имитации горной породы выбран газобетон с большой пористостью и проницаемостью (рис. 4).

Общая минерализация и химический состав модельной воды, использованной для приготовления растворов полимеров, приведены в табл. 1. Для некоторых

фильтрационных тестов на кернах и насыпных моделях использовалась вода месторождения Восточный Молдабек с минерализацией 100 и 163 г/л.

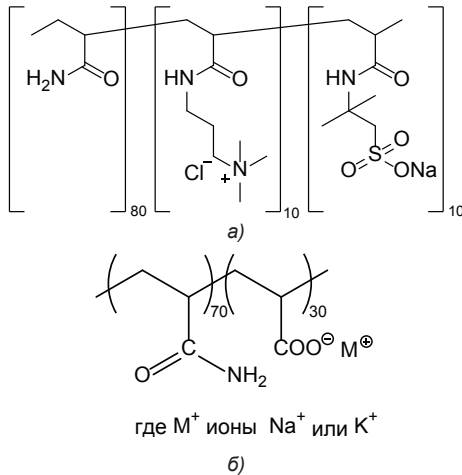


Рисунок 3. Повторяющиеся мономерные звенья тройного полиамфолита ААм-АМПС-АПТАХ и ГПАА

Figure 3. Recurring monomer units of the triple polyampholyte AAm-AMPS-APTAC and HPAM

а) ААм-АМПС-АПТАХ / AAm-AMPS-APTAC;
б) ГПАА / HPAM

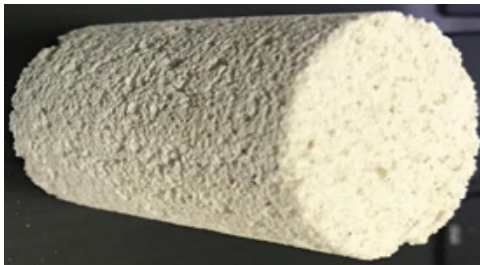


Рисунок 4. Образец ячеистого газобетона
Figure 4. Sample of cellular aerated concrete

Таблица 1. Минерализация и состав воды
Table 1. Mineralization and composition of water

Минерализация, г/л Mineralization, g/l	Концентрация, г/л Concentration, g/l		
	NaCl	CaCl ₂	MgCl ₂
200	180	10	10
232	208,8	11,6	11,6
250	225	12,5	12,5
300	270	15	15

Для фильтрационных экспериментов были выбраны два типа нефти: 1) нефть месторождения Восточный Молдабек (скважина 2027) плотностью 0,89 г/см³ и вязкостью 138,8 сП при температуре

25°С; 2) нефть месторождения Каражанбас (скважина 1913) плотностью 0,93 и 0,907 г/см³ при температуре 30 и 60°С. Вязкость данной нефти равнялась 420 и 64 сП при температуре 30 и 60°С.

Методы. Вязкость растворов полимеров измеряли с помощью вискозиметра Brookfield (Spindle-0) при скорости сдвига 7,32 сек⁻¹ и температуре 24 и 60°С. Вязкость фильтрата полимерного раствора после фильтрационного эксперимента на насыпной модели длиной 8,6 см измеряли на вискозиметре Anton Paar Rheolab QC. Фильтрационные эксперименты на насыпных моделях и кернах проводили на кернодержателе Hassler, снабженном поршневым насосом и датчиком давления, в следующем порядке:

1. Вакуумирование модели в течение 10 мин.
2. Насыщение модели водой.
3. Вытеснение воды нефтью до достижения неснижаемой водонасыщенности.
4. Закачка в модель одного порового объёма (далее – ПО), а в некоторых случаях и большего количества воды для вытеснения нефти.
5. Закачка нескольких ПО раствора полимера.

Результаты и обсуждение

Изменение вязкости 0,25% раствора ТПА и ГПАА в зависимости от температуры и минерализации воды (в пределах от 200 до 300 г/л) показано на рис. 5.

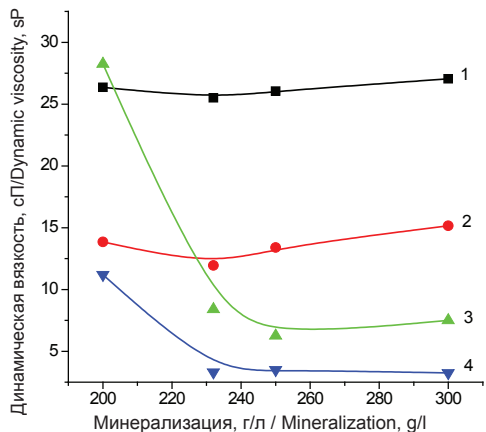


Рисунок 5. Изменение динамической вязкости 0,25% раствора ТПА (1, 2) и ГПАА (3, 4) в минерализованной воде при 24 (1, 3) и 60°С (2, 4)

Figure 5. Dynamic viscosity change of a 0,25% TPA solution (1, 2) and HPAM (3, 4) in mineralized water at 24 (1, 3) and 60°С (2, 4)

Видно, что в условиях высокой минерализации вязкость ТПА остаётся довольно высокой и изменяется в незначительной степени, тогда как вязкость ГПАА резко снижается, в особенности, начиная с концентрации соли 200–220 г/л. Это, по-видимому, объясняется различием в химической структуре и поведении двух полимеров в отношении к ионным составляющим солей. Макромолекулы ГПАА, относящиеся к анионным полиэлектролитам, в присутствии низкомолекулярных солей сворачиваются в клубкообразное состояние за счёт подавления полиэлектролитного эффекта. Кроме того, двухвалентные катионы (Ca^{2+} и Mg^{2+}) образуют внутри- и межмакромолекулярные комплексы с карбоксильными

группами ГПАА, расположенными в пределах одной макромолекулы или нескольких макромолекул (рис. 6) [23]. При этом при низких концентрациях двухвалентных катионов преобладает внутри-макромолекулярное комплексообразование, приводящее преимущественно к свиванию единичных макромолекул. При средних концентрациях происходит как внутри-, так и межмакромолекулярное комплексообразование. При больших концентрациях двухвалентных катионов преимущественно образуются межмакромолекулярные агрегаты, которые часто приводят к осаждению ГПАА. В совокупности это приводит к уменьшению гидродинамического объёма макромолекул ГПАА и снижению вязкости.

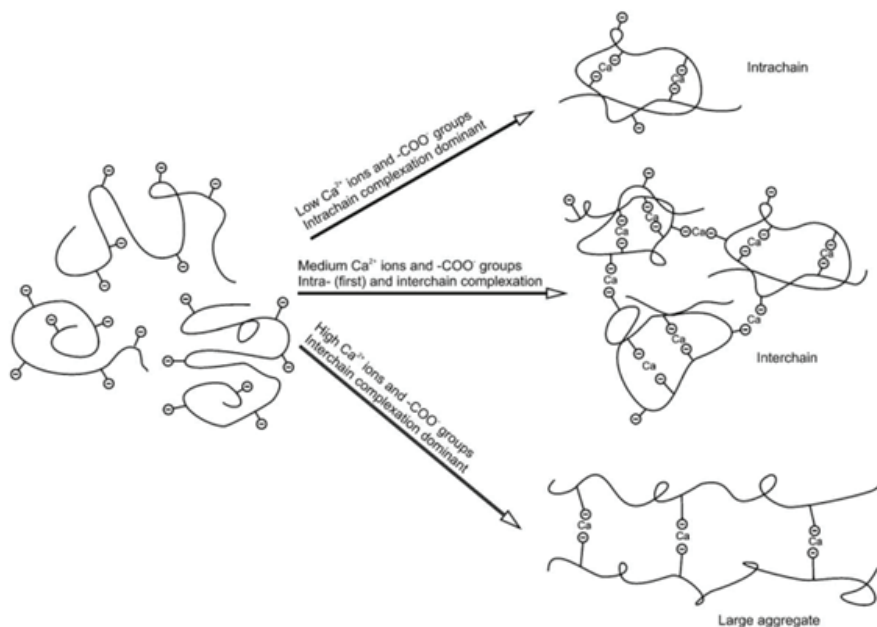


Рисунок 6. Комплексообразование ГПАА с ионами двухвалентных катионов на примере Ca^{2+} [23]

Figure 6. Complex formation of HPAM with ions of bivalent cations using Ca^{2+} as an example [23]

В отличие от ГПАА, макромолекулы ТПА в присутствии одно- и двухвалентных ионов солей имеют тенденцию к увеличению гидродинамического объёма за счёт экранирования электростатического притяжения между положительно и отрицательно заряженными звеньями макромолекул, как показано на рис. 2. При этом нейтральные фрагменты акриламида (80 мол.%) в составе ТПА остаются индифферентными к солям, т.к. они не содержат карбоксильных групп, приводящих к образованию внутри- и межмакромолекулярных ком-

плексов с ионами Ca^{2+} и Mg^{2+} . Таким образом, ГПАА в солевом растворе ведёт себя как типичный анионный полиэлектролит, а ТПА обладает антиполиэлектролитным эффектом. Следует отметить, что вязкость 0,25% раствора ГПАА в воде с минерализацией 200 г/л уменьшается на 27,5% в течение 15 дней, в то время как вязкость раствора ТПА за такой же промежуток времени уменьшается только на 18,2% (рис. 7). Это свидетельствует о высокой солестойкости ТПА.

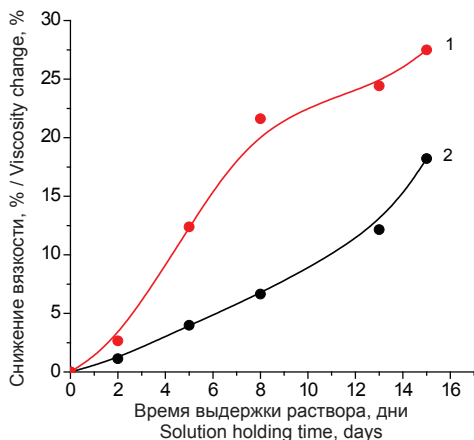


Рисунок 7. Изменение вязкости 0,25% раствора ГПАА (1) ТПА (2) в зависимости от времени выдержки в солевом растворе с минерализацией 200 г/л при 24°C
Figure 7. Viscosity change of 0,25% solution of HPAM (1) TPA (2) depending on the exposure time in a saline solution with a salinity of 200 g/l at 24°C

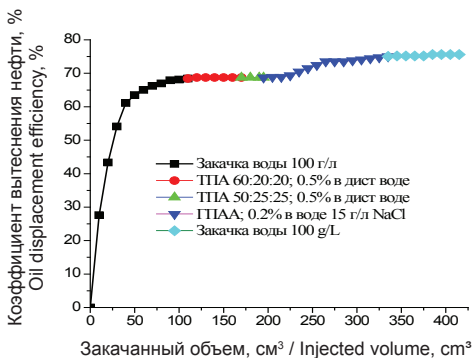


Рисунок 8. Коэффициент вытеснения нефти в зависимости от закачанного объема воды, ГПАА и ТПА

Figure 8. Oil displacement efficiency depending on the injected volume of water, HPAM and TPA

1 ПО = 64 см³. Расход закачки 0,1 см³/мин
 1 PO = 64 cm³. Injection rate 0.1 cm³/min

Фильтрационный эксперимент, проведенный на насыпной модели длиной 8,6 см и проницаемостью 15,8 Д, насыщенной пластовой водой месторождения Восточный Молдабек (минерализация 100 г/л), при комнатной температуре, показал, что 0,2% раствор ГПАА в воде с минерализацией 15 г/л NaCl с начальной вязкостью 31 сП при 14,7 сек⁻¹ увеличивает коэффициент вытеснения нефти на 5–6%. Это происходит после закачки в модель

1,7 ПО воды (100 г/л) и 1,3 ПО растворов ТПА различного химического состава [ААМ]:[АМПС]:[АПТАХ] = 60 : 20 : 20 мол.% и 50 : 25 : 25 мол.% (рис. 8). Таким образом, перед закачкой ГПАА модель была промыта 3 ПО жидкости.

Этот результат примечателен тем, что в однородной насыпной модели закачка 3 ПО жидкости приводит к снижению нефтенасыщенности до значений близких к неснижаемой (остаточной). Увеличение коэффициента вытеснения нефти на 5–6% указывает на предпочтительное применение ГПАА для пластов с небольшой минерализацией воды. Кроме того, анализ фильтрата, полученного на выходе из модели, показал, что после закачки 1 и 2 ПО ГПАА вязкость раствора составила 28,5 и 29,8 сП. Это соответствует снижению вязкости на 8 и 3,8%, что демонстрирует способность ГПАА хорошо фильтроваться через высокопроницаемую насыпную модель (рис. 9).

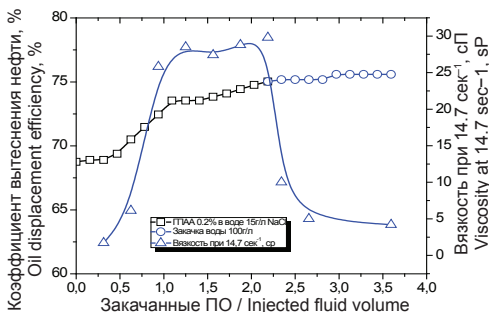


Рисунок 9. Вязкость фильтрата и коэффициент вытеснения нефти в зависимости от закачанного объема жидкости
Figure 9. Filtrate Viscosity and Oil Displacement Efficiency vs. Injected Fluid Volume

0,2% ГПАА имеет начальную вязкость 31 сП при 14,7 сек⁻¹
 0.2% HPAM has an initial viscosity of 31 cP at 14.7 sec⁻¹

Последующие серии экспериментов проводились с образцами керна из газобетона диаметром 2,9 см и длиной 4,4–4,5 см. В первом и втором тестах пористость и проницаемость образцов варьировалась в пределах 83–85% и 4,72–5,06 Д. Использовались 0,5% растворы ТПА и ГПАА в воде с минерализацией 163 г/л. Тесты проводились при температуре 60°C при расходе закачки 1 см³/мин. Керна были насыщены нефтью месторождения Каражанбас.

Перед закачкой полимера керны предварительно промывались 1 ПО воды для моделирования процесса заводнения. Как

видно из рис. 10, ГПАА в точке максимума вытесняет в 3 раза больше нефти, чем ТПА.

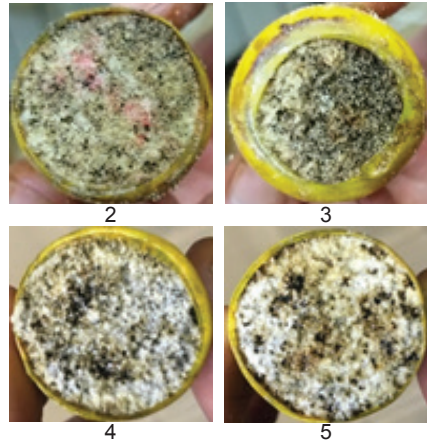
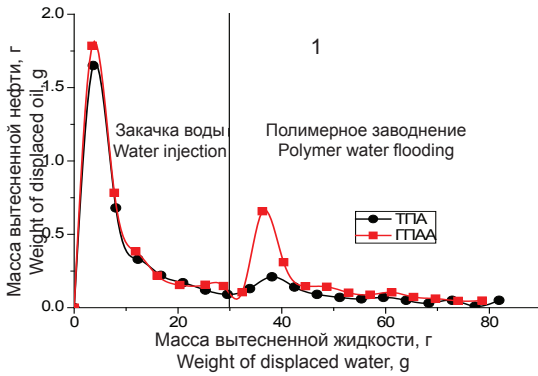


Рисунок 10. Масса вытесненной нефти в процессе закачки воды и полимеров (1); лицевая (2) и выходная (3) стороны керна после теста с ТПА; лицевая (4) и выходная (5) стороны керна после теста с ГПАА

Figure 10. Mass of displaced oil during water and polymer injection (1); front (2) and exit (3) sides of the core after the test with TPA; front (4) and exit (5) sides of the core after the test with HPAM

Как свидетельствуют данные на рис. 11, закачка воды в двух тестах характеризуется близкими значениями давления. Однако при закачке полимеров большие

значения давления были зарегистрированы для ГПАА, что указывает на большую вязкость данного полимера и объясняет результаты, приведенные на рис. 10.

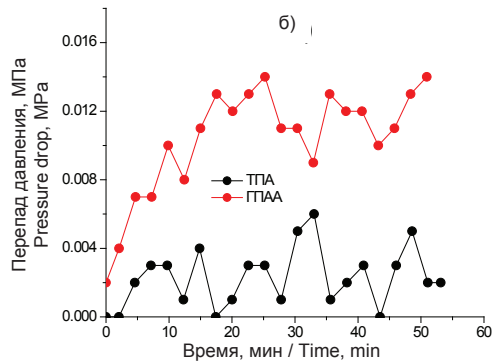
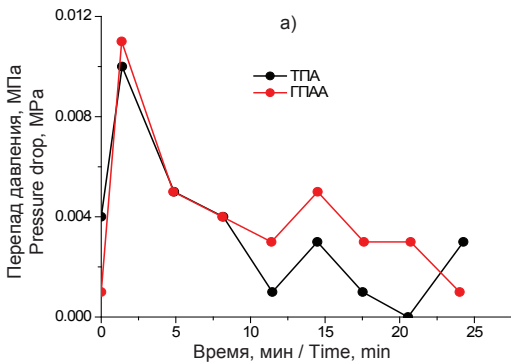


Рисунок 11. Перепад давления в зависимости от времени при закачке воды (а) и полимерных растворов (б) в образцы кернов

Figure 11. Pressure drop depending on the time during the injection of water (a) and polymer solutions (b) into core samples

Следующие тесты на насыпных моделях диаметром 3 см и длиной 5 см были проведены с минерализованной водой, содержащей 200 г/л соли. Модели насыщались нефтью месторождения Каражанбас. Эксперименты проводились при температуре 30°C и расходе закачки 0,15 см³/мин. Перед закачкой растворов полимеров модели предварительно промывались 1 ПО

воды. Как видно из рис. 12, закачка 0,25% раствора ТПА в модели показала положительные и хорошо воспроизводимые результаты в ходе двух экспериментов. Однако неоднозначные результаты получены при закачке 0,25% раствора ГПАА, причём первый тест, проведенный с ГПАА, дал отрицательный результат по сравнению с остальными. Это свидетельствует о том,

что 200 г/л является критической концен-

трацией для ГПАА и его применение при такой минерализации нецелесообразно.

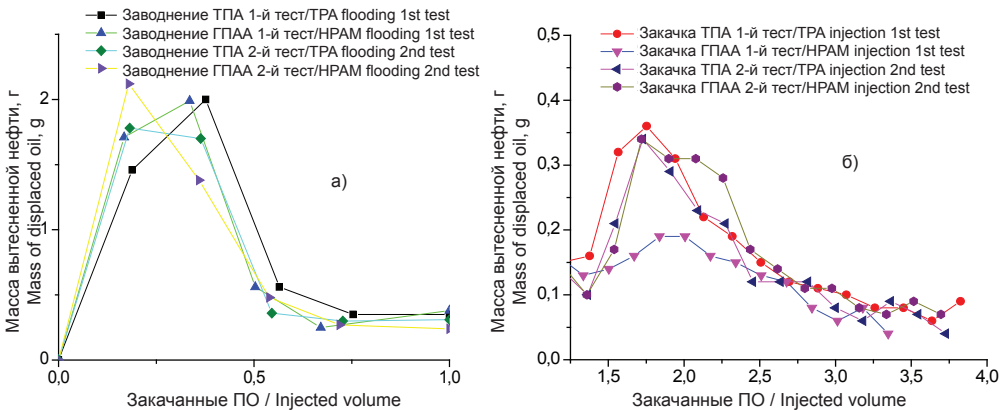


Рисунок 12. Масса вытесненной нефти в зависимости от закачанного объема воды (а) и полимерных растворов (б)

Figure 12. Mass of displaced oil depending on the injected volume of water (a) and polymer solutions (b)

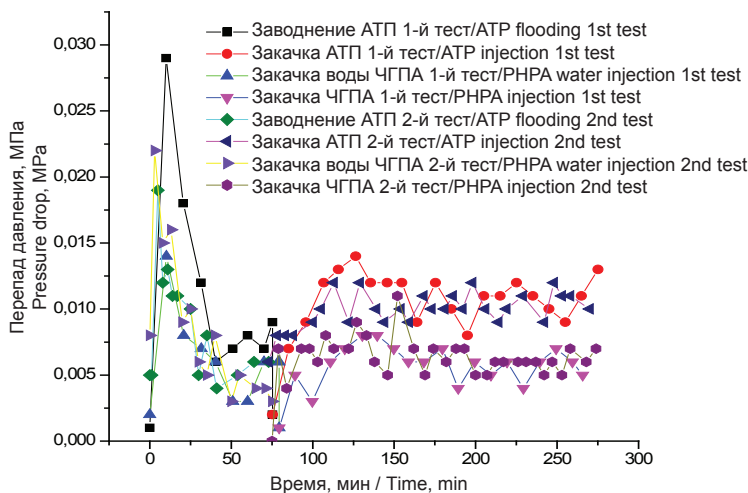


Рисунок 13. Зависимость перепада давления от времени закачки жидкости в насыпные модели длиной 5 см

Figure 13. Dependence of pressure drop on the time of fluid injection into bulk models 5 cm long
 АТП / АТР – амфотерный терполимер / amphoteric terpolymer
 ЧГПА / РНРА – частично-гидролизированный полиакриламид / partially hydrolyzed polyacrylamide

Изменение давления на насыпных моделях длиной 5 см в зависимости от времени показано на рис. 13. Видно, что во всех тестах давление закачки ТПА больше, чем давление закачки ГПАА. Это в очередной раз подтверждает то, что ТПА обладает большей вязкостью при фильтрации через пористую среду и обеспечивает более надёжный результат, чем ГПАА.

Коэффициенты вытеснения нефти, полученные в результате закачки 0,25%

растворов ТПА (1-й тест) и ГПАА (1-й тест) в насыпные модели соответственно равны 27 и 18% (рис. 14).

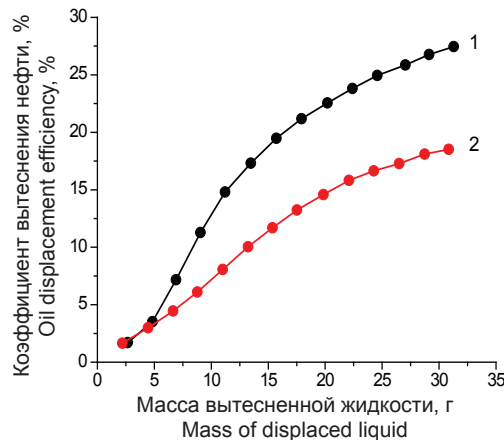


Рисунок 14. Зависимость коэффициента вытеснения нефти от массы вытесненной жидкости при закачке 0,25% растворов ТПА и ГПАА в насыпные модели длиной 5 см
Figure 14. Dependence of oil displacement efficiency on the mass of displaced liquid when 0.25% TPA and HPAM solutions are injected into bulk models 5 cm long

Выводы

Вязкость раствора ТПА в солевых растворах с высокой минерализацией (200–300 г/л) изменяется незначительно, тогда как в этих же условиях вязкость ГПАА резко снижается. Это объясняется полиэлектролитным и антиполиэлектролитным эффектами, имеющими место для ГПАА и ТПА в результате экранирования одноименно и разноименно заряженных звеньев низкомолекулярными ионами. Растворы ГПАА с молекулярной массой 17,2·10⁶ Да и степенью гидролиза 30 мол.% в воде с минерализацией 15 и 160 г/л показали высокую эффективность при вытеснении нефти из пористой среды. Вязкость растворов ГПАА в диапазоне минерализации воды 200–300 г/л значитель-

но ниже, чем ТПА. Это свидетельствует о нецелесообразности его применения в указанном диапазоне минерализации воды. Фильтрационные тесты на насыпных моделях показали, что растворы ГПАА при минерализации 200 г/л и выше не обеспечивают стабильных положительных результатов по сравнению с растворами ТПА. Амфотерные терполимеры, полученные на основе ААМ-АМПС-АПТАХ, обладают большим преимуществом в водах с минерализацией выше 200 г/л. Таким образом, данные полимеры могут найти применение на месторождениях Казахстана с высокой минерализацией воды, например, на месторождении Камышитовое Юго-Западное.

ДОПОЛНИТЕЛЬНО

Источник финансирования. Авторы выражают благодарность Комитету науки Министерства науки и образования РК за финансовую поддержку проекта AP09260574 в рамках грантового финансирования.

Конфликт интересов. Авторы декларируют отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов, связанных с публикацией настоящей статьи.

Вклад авторов. Все авторы подтверждают соответствие своего авторства международным критериям ICMJE (все авторы внесли существенный вклад в разработку концепции, проведение исследования и

подготовку статьи, прочли и одобрили финальную версию перед публикацией). Наибольший вклад распределён следующий образом: Гусенов И.Ш – проведение лабораторных тестов, составление рукописи; Шахворостов А.В. – проведение лабораторных тестов, анализ и интерпретация результатов; Мухаметгазы Н. – проведение лабораторных тестов; Кудайбергенов С.Е. – идея проекта, анализ и интерпретация результатов, корректировка рукописи.

ADDITIONAL INFORMATION

Funding source. The authors express their gratitude to the Science Committee of the Ministry of Science and Education

of the Republic of Kazakhstan for financial support of the project AP09260574 within the framework of grant funding.

Competing interests. The authors declare that they have no competing interests.

Authors' contribution. All authors made a substantial contribution to the conception of the work, acquisition, analysis, interpretation of data for the work, drafting and revising the work, final approval of the

version to be published and agree to be accountable for all aspects of the work. Iskander Sh. Gussenov — lab tests, writing up the manuscript; Alexey V. Shakhvorostov – lab tests, analysis and interpretation of the results; Nurbatyr Mukhametgazy – lab tests; Sarkyt E. Kudaibergenov – project idea; analysis and interpretation of the results; proofreading of the manuscript.

REFERENCES

1. Kudaibergenov SE. *Polyampholytes: Synthesis, Characterization and Application*. NY: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2002; 220 p.
2. Lowe AB, McCormick CL. Synthesis and solution properties of zwitterionic polymers. *Chem. Rev.* 2002;102 (11):4177–4190. doi:10.1021/cr020371t.
3. Kudaibergenov SE. Recent advances in studying of synthetic polyampholytes in solutions. *Adv Polym Sci.* 1999;144:115–197.
4. Kudaibergenov SE. Polyampholytes. In *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. John Wiley Interscience (NY): Hoboken, 2008; 1–30.
5. Kudaibergenov SE. *Polyampholytes: Past, Present, Perspectives*. Almaty, 2021; 222 p.
6. Kudaibergenov S, Jaeger W, Laschewsky A. Polymeric betaines: Synthesis, characterization and application. *Adv Polym Sci.* 2006;201:157–224.
7. Laschewsky A. Structures and synthesis of zwitterionic polymers. *Polymers.* 2014;6(5):1544–1601. doi:10.3390/polym6051544.
8. Singh Paresh K, Singh Vinay K, Singh M. Zwitterionic polyelectrolytes: A Review. *e-Polymers.* 2007;7. doi:10.1515/epoly.2007.7.1.335.
9. He XY, Zhou WR, Xu XJ, Yang W. Preparation and application of zwitterionic polymers. *Progress in Chemistry.* 2013;25(6):1023–1030.
10. Candau F, Joanny J.F. Polyampholytes (Properties in aqueous solution). In: J. C. Salamone, editor. *Polymeric Materials Encyclopedia*. New York: CRC Press Boca Raton; 1996. P:5476–5488.
11. Ohno H, Yoshizawa-Fujita M, Ogihara W. In: H. Ohno, editor. *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2011. P:433–439.
12. Fouillet CCJ, Greaves TL, Quinn JF, et al. Copolyampholytes produced from RAFT polymerization of protic ionic liquids. *Macromolecules.* 2017;50:8965.
13. Kudaibergenov SE. Application of polyampholytes in emerging technologies. *Materials Today: Proceedings.* 2022. doi:10.1016/j.matpr.2022.07.187.
14. Ezell RG, McCormick ChL. Electrolyte- and pH-responsive polyampholytes with potential as viscosity-control agents in enhanced petroleum recovery. *J Appl Polym Sci.* 2007; 104:2812–2821.
15. Rabiee A, Ershad-Langroudi A, Jamshidi, H. *Polyacrylamide-Based Polyampholytes and Their Applications*. *Rev. Chem. Eng.* 2014;30:501–519. doi:10.1515/revce-2014-0004.
16. El-hoshoudy AN, Desouky SEM, Elkady MY, et al. Investigation of optimum polymerization conditions for synthesis of cross-linked polyacrylamide-amphoteric surfer nanocomposites for polymer flooding in sandstone reservoirs. *Int. J. Polym. Sci.* 2015;1–14. doi:10.1155/2015/318708.
17. Chen Z. *Polyacrylamide and its derivatives for oil recovery* [dissertation]. Doctoral Dissertations; 2016.
18. Sherwood NS, Costello CA, Matz GF. *Use of polyampholytes to enhance oil and/or gas recovery*. United States patent US 4 484 631. 1982.
19. Chung HC, Hu YT, Tonmukayakul N, Fitzpatrick H. *Ampholyte polymers and methods of treating subterranean formations with the same*. United States patent WO 2015/138018 A1. 2015 Sept 17.
20. Патент РК № 14007 от 27.05.2002. Кудайбергенов С.Е., Кожабеков Д.Б., Геке-лер К.Е. Водорастворимые и водонабухающие полиамфолиты и методы их получения //

Kudaibergenov SE, Kozhabekov DB, Gekeler KE. *Vodorastvorimye i vodonabukhayushchiye polyamfolity I metody ikh polucheniya*. Kazakhstan patent 14007. 2002 May 05. (In russ).

21. Mukhametgazy N, Gussenov IS, Shakhvorostov AV, Kudaibergenov SE. Salt tolerant acrylamide-based quenched polyampholytes for polymer flooding. *Bull. Karaganda Univ. Chem. Ser.* 2020;100:119–127. doi:10.31489/2020Ch4/119-127.

22. Gussenov I, Mukhametgazy N, Shakhvorostov A, Kudaibergenov S. 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. *Chem. Bull. Kazakh Natl. Univ.* 2021;103:12–20. doi:10.15328/cb1243.

23. Wever DAZ, Picchioni F, Broekhuis AA. Polymers for enhanced oil recovery: A paradigm for structure–property relationship in aqueous solution. *Progress in Polymer Science.* 2011;36:1558–1628. doi:10.1016/j.progpolymsci.2011.05.006.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

***Гусенов Искандер Шахсаванович**

PhD, e-mail: iskander.gusenov@mail.ru.

<https://orcid.org/0000-0002-9820-7952>

Шахворостов Алексей Валерьевич

PhD, e-mail: alex.hv91@gmail.com.

<https://orcid.org/0000-0003-3502-6123>

Мухаметгазы Нурбатыр

e-mail: nurbatyr.kaz@gmail.com.

Кудайбергенов Саркыт Елекенович,

профессор, докт. хим. наук

e-mail: skudai@mail.ru.

AUTHOR'S INFO

***Iskander S. Gussenov**

PhD, e-mail: iskander.gusenov@mail.ru.

<https://orcid.org/0000-0002-9820-7952>

Alexey V. Shakhvorostov

PhD, e-mail: alex.hv91@gmail.com.

<https://orcid.org/0000-0003-3502-6123>

Nurbatyr Mukhametgazy

e-mail: nurbatyr.kaz@gmail.com.

Sarkyt Y. Kudaibergenov

professor, D.Sc.

e-mail: skudai@mail.ru.

*Автор, ответственный за переписку/Corresponding Author