

## METHODOLOGICAL APPROACHES TO JUSTIFICATION OF RESERVOIR OIL PROPERTIES FOR ESTIMATION OF RESERVES

P.A. Guzhikov, K.M. Kunzharikova, Y.Y. Uteubayeva

*Traditional approaches for justification the properties of reservoir oil, used in calculating reserves often lead to errors in estimation of reserves and the impossibility of high-quality modeling and forecasts of hydrocarbon production.*

*The article gives examples where the method of averaging the properties of reservoir oil has led to errors in estimating the reserves of reservoir oil and dissolved gas. To qualitatively substantiate the properties of reservoir oil, methods based on physical parameter correlations should be used. Article also provides criteria for dividing the fluid into regions, which must be taken into account when analyzing the data, as well as tools for checking the quality of the received parameters.*

*Keywords: properties of reservoir oil, justification of estimated parameters, PVT.*

### Информация об авторах

**Гужиков Павел Анатольевич** – консультант, [guzhikov@pvt.expert](mailto:guzhikov@pvt.expert).

DeGolyer & MacNaughton, филиал в Республике Казахстан, г. Нур-Султан

**Кунжарикова Клара Мырзахановна** – начальник отдела исследований пластовых флюидов, [k.kunzharikova@kmg.kz](mailto:k.kunzharikova@kmg.kz).

**Утеубаева Ельдана Ельмуратовна** – инженер отдела исследований пластовых флюидов, [y.uteubayeva@kmg.kz](mailto:y.uteubayeva@kmg.kz).

ТОО «КМГ Инжиниринг», г. Нур-Султан, Казахстан

УДК 541.64:678.745 (088.8)

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НОВОГО СОПОЛИМЕРА, ПРИМЕНЯЕМОГО В КАЧЕСТВЕ ФЛОКУЛЯНТА, СТРУКТУРООБРАЗОВАТЕЛЯ И БИОЦИДНОГО МАТЕРИАЛА

Н.С. Тельманова, А.Г. Габдуллин, Б.Б. Кусаимов

*В настоящее время перспективным направлением в области синтеза полимеров является получение водорастворимых высокомолекулярных соединений, которые могут быть использованы в качестве флокулянта для очистки сточных вод, а также в качестве биоцидных материалов для подавления роста коррозионно-опасных микроорганизмов, в частности, против сульфатредуцирующих бактерий. Объектом исследования является синтезированное полимерное поверхностно-активное вещество (поли-ПАВ) – сополимер N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида с N-[(3-триметиламино)пропил]метакриламидом (ДМДААХ–ТМАПМА) с различным мольным составом. Мольный состав и структура синтезированных сополимеров установлены методами кондуктометрического титрования, ИК- и ЯМР- спектроскопии.*

*Ключевые слова: радикальная сополимеризация, сополимер, флокулянт, структурообразователь, биоцидный материал.*

### Актуальность проблемы

Водорастворимые полимеры находят широкое применение в различных областях промышленности, сельском хозяйстве, медицине. Их использование в процессах водоподготовки, очистки промышленных сточных вод, фармацевти-

ческой промышленности и др. связано с решением проблем синтеза новых полифункциональных полимеров с комплексом заданных свойств. В этом плане особый интерес представляет получение полимеров на основе выпускаемого в промышленности N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида (ДМДААХ). К настоящему времени изучена сополимеризация ДМДААХ

с мономерами, содержащими различные функциональные группы – акриламидом, акриловой, итаконовой, малеиновой кислотами, N-винилпирролидоном.

Кроме того, исследование реакций сополимеризации мономеров, содержащих функциональные группы, представляет не только практическую ценность, но и важно с теоретической точки зрения, т.к. позволяет проводить оценку сравнительной реакционной активности функциональных мономеров и радикалов и находить подходы к выяснению механизмов радикальных процессов при формировании полимерной цепи.

С развитием нефтяной и нефтеперерабатывающей промышленности возникла проблема защиты рек, озер, морей и подземных вод от загрязнений нефтепродуктами. В водной среде нефтепродукты ввиду общей и специфической токсичности, частичной растворимости и способности к аккумуляции представляют исключительно большую опасность для водоемов. В этой связи проблема очистки природных и сточных вод приобретает особо важное значение.

Данная проблема еще сильнее усугубляется, если в сточные воды попадают болезнетворные и сульфатовосстанавливающие микроорганизмы. Последние способны превратить сульфат- и сульфит-ионы в сероводород, который обладает сильным корродирующим действием на металлические изделия и конструкции, находящиеся в жидкой среде. Согласно литературным сведениям, около 80–85% коррозионных поражений скважин связано именно с деятельностью сульфатовосстанавливающих бактерий.

Большинство способов очистки природных и производственных сточных вод, а также способов уплотнения и обезвоживания осадков различного типа основано на применении химических реагентов. В последние десятилетия в качестве реагентов для очистки сточных вод от различных загрязнений все чаще применяют водорастворимые высокомолекулярные поверхностно-активные вещества – флокулянты [1]–[4]. Их применение позволяет улучшить качество очищенной воды и повысить производительность очистных сооружений. Это в свою очередь стимулирует исследования в области синтеза новых, более эффективных полимеров – флокулянтов. Кроме того, флокуляционный способ очистки характеризуется низкими капитальными и эксплуатационными за-

тратами по сравнению с другими методами водоочистки. Особое место среди флокулянтов занимают вещества, обладающие биоцидными свойствами.

Биоциды – химические вещества, способные подавлять жизнедеятельность биологических объектов, которые могут оказать неблагоприятное влияние на потребительские характеристики продукта [5]–[7].

### **Экспериментальная часть** **Материалы**

Для синтеза сополимеров необходимы следующие реагенты: мономер ДМДААХ (65% масс. водного раствора, плотность – 1,183 г/см<sup>3</sup>), мономер ТМАПМА (50% масс. водного раствора, плотность – 1,053 г/см<sup>3</sup>) производства компании «SigmaAldrich» использованы без дополнительной очистки, инициатор для реакции персульфат аммония (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (чистота – 99,7% масс.), которые были предоставлены ООО «LaborPharma» (Казахстан).

Ацетон (чистота 99,9% масс., плотность – 0,7899 г/см<sup>3</sup>) и другие органические вещества для промывки были приобретены у ООО «Labchimprom» (Казахстан). Аргон с чистотой 99,995% масс. был приобретен у ООО «Ikhsan» (Казахстан). Для исследования флокуляции бентонитового порошка была использована бентонитовая глина с месторождения Таганрог (Восточно-Казахстанская область). Его плотность составляет 1,04 г/см<sup>3</sup>, а содержание песка в бентоните – менее 1% по весу; влажность глинопорошка – около 14%, условная вязкость – 25 сек. Нитрат серебра использовался в целях определения состава сополимера методом кондуктометрического титрования хлорид ионов. Дистиллированная вода с электропроводностью 0,005 мСм/см при 20°С была использована во всех экспериментах.

### **Сополимеризация**

Сополимер ДМДААХ–ТМАПМА с различным составом мономеров синтезирован методом радикальной сополимеризации ТМАПМА с ДМДААХ в воде в присутствии персульфата аммония (0,03–0,05% масс. от массы мономеров) в качестве инициатора.

Реакцию радикальной сополимеризации проводили следующим образом: ТМАПМА растворяли в воде и после этого к смеси добавляли расчетное количество водного раствора ДМДААХ и инициатор. Затем полученную реакционную смесь

помещали в ампулу, продували инертным газом, аргонном, в течение 20 мин и запаивали. Далее ампулу со смесью нагревали при 64°C в течение 3–5 ч.

Полученный сополимер высаживали из реакционной среды и неоднократно очищали ацетоном, а затем сополимер высушивали при 64°C в вакууме до постоянной массы.

Сополимер ДМДААХ–ТМАПМА – порошкообразное желтое вещество, хорошо растворяется в воде (рис. 1).

Мольные составы синтезированных сополимеров определяли методом ИК-спектроскопии и кондуктометрического титрования ионов Cl<sup>-</sup> раствором AgNO<sub>3</sub>.

### Определение состава сополимеров с помощью ИК-спектроскопии

ИК-спектры образцов сополимеров были получены на спектрометре «Avatar 370 CsJ FTIR spectrometer» в спектральном диапазоне 4000–400 см<sup>-1</sup>, при снятии спектров использовали таблетки, полученные прессованием 2 мг образца с 200 мг KBr. Префикс для эксперимента: передача E.S.P. На ИК-спектре сополимера ДМДААХ–ТМАПМА (рис. 2), полученного из эквимольной смеси мономеров, присутствует широкая полоса при 3313 см<sup>-1</sup>, характерная для NH-группы вторичного амида ТМАПМА, а также для четвертичной аммониевой группы ДМДААХ и третичной аминогруппы ТМАПМА. В области 1628 см<sup>-1</sup> обнаруживается полоса поглощения, характерная для карбонильной группы C=O мономера ТМАПМА. Полосы поглощения в области 1500–500 см<sup>-1</sup> можно отнести к валентным колебаниям простых C-C связей и к деформационным колебаниям простых C-H и N-H связей [5].

### Определение состава сополимеров с помощью ЯМР-спектроскопии

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C снимали на спектрометре JNM-ECA Jeol 400 (часто-

та 399,78 и 100,53 МГц соответственно) с использованием растворителя D<sub>2</sub>O. Химические сдвиги измерены относительно сигналов остаточных протонов дейтерированного растворителя.

Для идентификации состава сополимера ДМДААХ–ТМАПМА (50–50% мол.) были сняты спектры <sup>1</sup>H ЯМР гомополимера ДМДААХ (рис. 3) и гомополимера ТМАПМА (рис. 4). Для определения процентного мольного состава полученного сополимера в спектре ДМДААХ–ТМАПМА (рис. 5) были выбраны полосы поглощения, которые принадлежат структурным звеньям ДМДААХ и ТМАПМА. В спектре сополимера ДМДААХ–ТМАПМА за содержание функциональных структурных звеньев ДМДААХ была выбрана полоса поглощения при 2,85 м.д. (рис. 5), которая ответственна за содержание протонов H-4, 4<sup>1</sup> в сополимере.

В исходном гомополимере DMDAAX данный протон проявляется при 2,82 м.д. (рис. 3).

Исходя из полученных данных, характерным для гомополимера ТМАПМА (рис. 4) является сигнал при 3,22 м.д., соответствующий метиленовым протонам структурного звена.

В спектре сополимера ДМДААХ–ТМАПМА за содержание функциональных структурных звеньев ТМАПМА ответственна полоса поглощения при 3,00 м.д. протонов H-8'', 8'', 8'' (рис. 5). В спектре <sup>1</sup>H ЯМР гомополимера ТМАПМА данные протоны проявились приблизительно в той же области (3,00 м.д.).

Интегральная протонная интенсивность протонов H-4, 4<sup>1</sup> в сополимере равна 4,90H, а интегральная протонная интенсивность протонов H-8'', 8'', 8'' равна в сополимере 57,68H.

С помощью ЯМР-спектроскопии определили, что прошла реакция сополимеризации. Таким образом, метод ЯМР-спектроскопии позволил нам доказать,

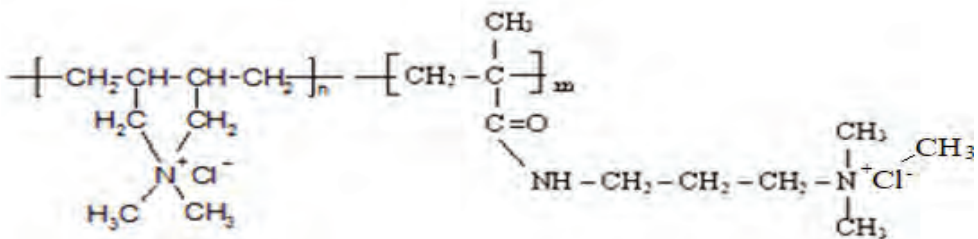
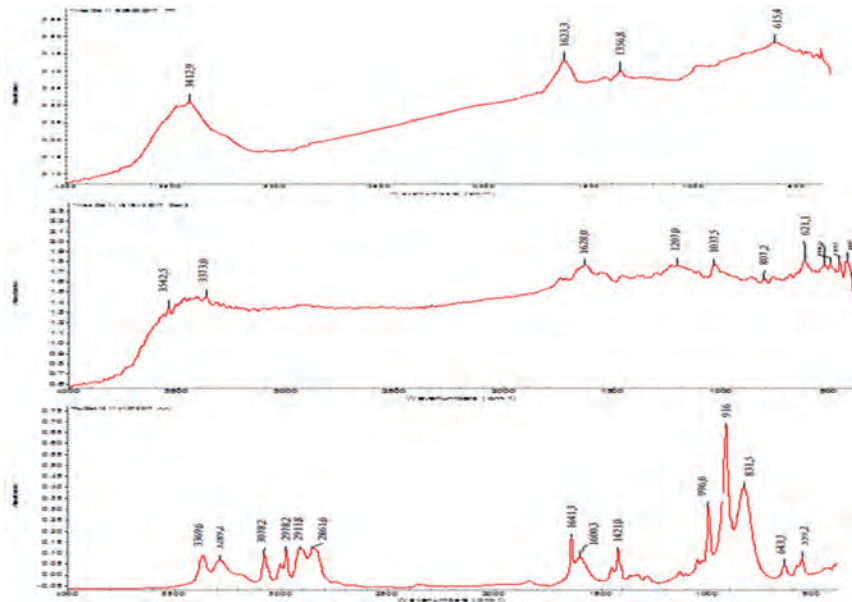


Рисунок 1. Формула сополимера ДМДААХ- ТМАПМА



**Рисунок 2. ИК-спектры поли-TMAPMA (1), сополимер ДМДААХ-TMAPMA (2) и поли-ДМДААХ (3)**

что реакция сополимеризации имеет место быть, и в результате соотношение структурных звеньев составляет 6,02 : 93,98% мол.

Данные кондуктометрического титрования указывают, что в реакции радикальной сополимеризации мономер TMAPMA более активен, чем ДМДААХ. По этой причине содержание мономера TMAPMA всегда выше, чем исходное его содержание в смеси мономеров ДМДААХ-TMAPMA.

#### **Исследование влияния различных факторов на кинетику и выход реакции сополимеризации ДМДААХ с TMAPMA**

На скорость и эффективность процесса флокуляции существенное влияние оказывают многие факторы: концентрация частиц и свойства их поверхности, растворенные в воде примеси, перемешивание, последовательность введения коагулянтов и флокулянтов. Расход флокулянта зависит от суммарной удельной поверхности частиц дисперсной фазы.

При неизменном размере частиц сохраняется пропорциональная зависимость между оптимальной дозой флокулянта и концентрацией твердых частиц.

Значительное возрастание степени дисперсности обуславливает увеличение стерических затруднений, снижающих эффективность флокуляции.

Таким образом, можно заключить, что оптимальным расходом флокулянта- сопо-

лимера (далее – СП) ДМДААХ-TMAPMA является 100 г/м<sup>3</sup> суспензии.

Ниже на рис. 6 представлены условия синтеза и результаты исследования влияния концентрации СП ДМДААХ-TMAPMA на кинетику флокуляции.

Исследование влияния концентрации СП ДМДААХ-TMAPMA (рис. 6) при T=70°C показало, что с ростом концентрации мономеров увеличивается скорость реакции сополимеризации, и оптимальной концентрацией СП для реакции сополимеризации ДМДААХ с TMAPMA является 2,5 моль/л. С увеличением концентрации флокулянта степень очистки суспензии растёт. Максимальный выход сополимера составляет примерно 60%.

Таким образом, можно заключить, что оптимальными условиями реакции сополимеризации ДМДААХ с TMAPMA являются: C((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) = 0,5% мас.; T = 65°C; C (сополимера) = 2,5 моль/л и продолжительность реакции – 60 мин.

При оптимальном количестве добавленного флокулянта образуются несвязанные между собой агрегаты, способные к быстрому осаждению. При очень малых и больших количествах полимера может наблюдаться не флокуляция, а наоборот стабилизация дисперсной системы. Ниже на рис. 7 представлены зависимость длины отстаивания от концентрации сополимера ДМДААХ-TMAPMA при различных

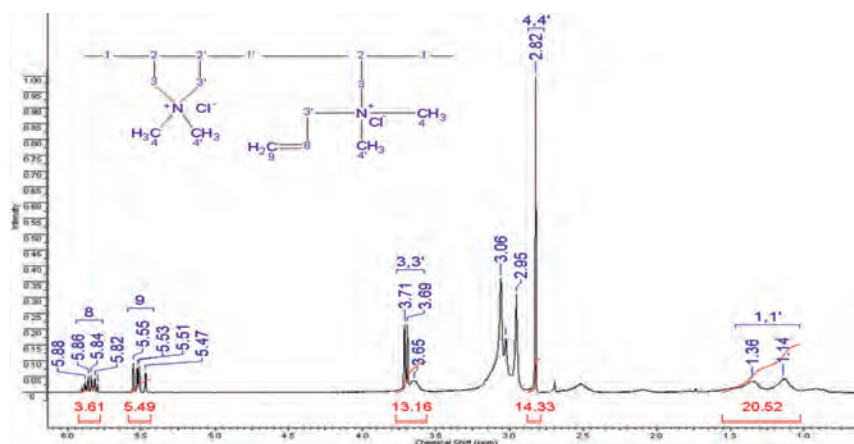


Рисунок 3.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр поли-ДМДААХ

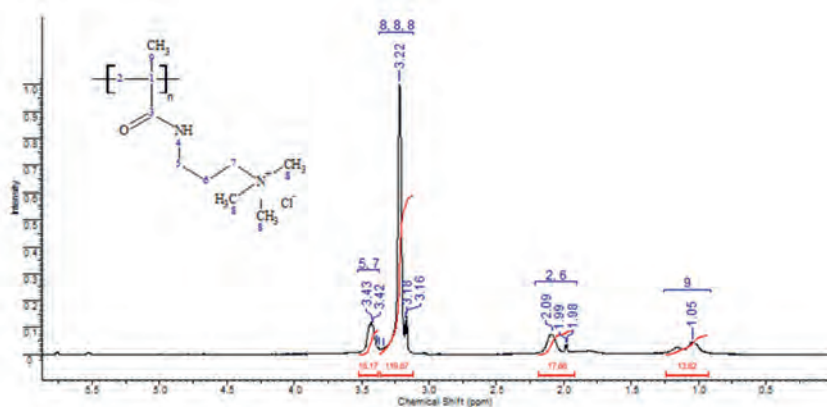


Рисунок 4.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр поли-ТМАГМА

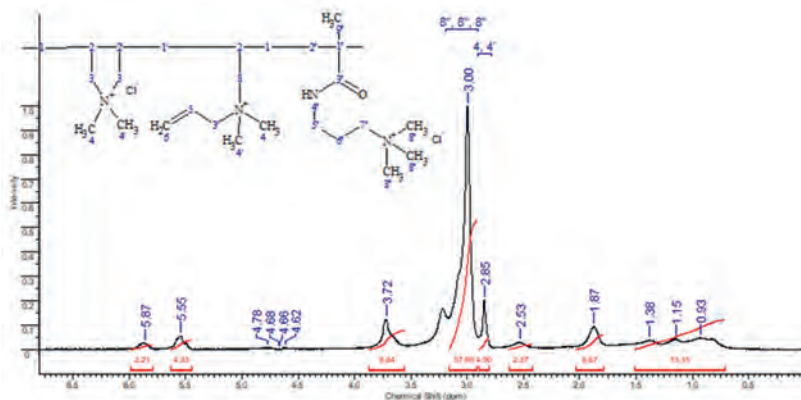


Рисунок 5.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр сополимера ДМДААХ–ТМАГМА, полученного из эквимольярной смеси мономеров

### Определение состава сополимеров кондуктометрическим титрованием

Кондуктометрическое титрование водных растворов сополимера ДМДААХ–ТМАПМА раствором  $\text{AgNO}_3$  осуществлялось на модульном кондуктометре Metrohm 856 Conductivity

Module при комнатной температуре (табл. 1). Как видно из табличных данных, в реакции радикальной сополимеризации в смеси ДМДААХ с ТМАПМА наиболее активным является мономер ТМАПМА, и по этой причине получаемый сополимер всегда обогащен мономером ТМАПМА.

**Таблица 1. Результаты кондуктометрического титрования растворов сополимера ДМДААХ–ТМАПМА**

Название сополимера	Содержание мономеров в исходной смеси, % мол.		Состав сополимера из результатов кондуктометрического титрования, % мол.	
	ДМДААХ	ТМАПМА	ДМДААХ	ТМАПМА
Сополимер 1	50	50	8	92
Сополимер 2	70	30	32	68
Сополимер 3	30	70	4	96

**Таблица 2. Влияние расхода флокулянта-сополимера ДМДААХ–ТМАПМА на степень очистки суспензии бентонитной глины и скорости флокуляции**

Масса сополимера, г	Расход флокулянта, г/м <sup>3</sup>	Степень очистки, %	Скорость флокуляции, см/мин
0,0005	33,3	50%	0,035
0,001	66,7	50–75%	0,044
0,0015	100,1	75–90%	0,052
0,002	133,3	90%	0,061
0,0025	166,7	95%	0,070

мольных соотношениях в присутствии 0,5 М NaCl в растворе.

При избыточном количестве флокулянта в воде может также образоваться густая сетка ассоциированных молекул полимера, препятствующая сближению и агрегации частиц суспензии.

Обычно флокулянты действуют в широком интервале pH воды. Ниже на рис. 8–9 представлена зависимость длины отстаивания частиц суспензии бентонита от pH среды в присутствии сополимера ДМДААХ–ТМАПМА при различных мольных соотношениях.

В средах с различным значением pH образуются неодинаковые по размерам и плотности флокулы. Так, при флокуляции угольных шламов анионным полиэлектролитом – полиакриламидом – наиболее плотные флокулы образуются при pH 5–7.

Скорость осаждения флокул при этом значении pH оказалась наибольшей, а объем осадка – наименьшим. Оптимальный диапазон pH для разных флокулянтов различен.

### Выводы

1. Проведен анализ свойств известных промышленных мономеров и подобраны следующие мономеры для синтеза нового поли-ПАВ (флокулянта), обладающего структурообразующими и биоцидными свойствами: N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорид (ДМДААХ) и N-[(3-триметиламино)пропил]метакриламид (ТМАПМА).

2. Методом радикальной сополимеризации в присутствии инициатора был синтезирован новый поли-ПАВ – сополимер ДМДААХ – ТМАПМА с различным мольным составом, обладающий флокулирующим и структурообразующим действиями.

3. Методами ИК- и <sup>1</sup>H ЯМР-спектроскопии, кондуктометрического титрования определены мольные составы и структура синтезированного сополимера ДМДААХ–ТМАПМА.

4. Установлено, что мольное содержание ТМАПМА в составах сополимеров ДМДААХ–ТМАПМА всегда больше, чем в исходных смесях мономеров. Это дает основание предполагать, что в реакции радикальной сополимеризации более активным является мономер ТМАПМА.

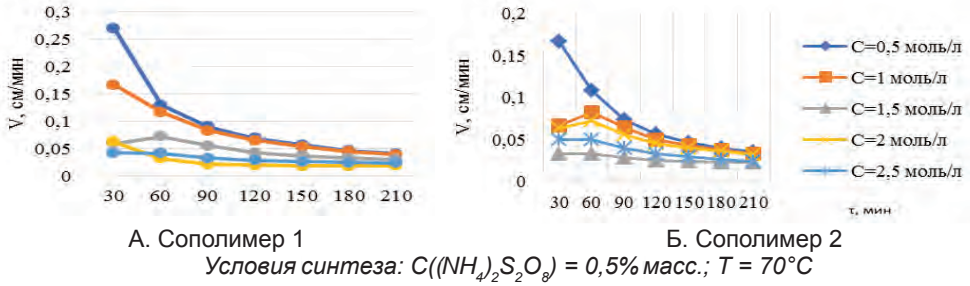


Рисунок 6. Влияние концентрации сополимеров на кинетику флокуляции

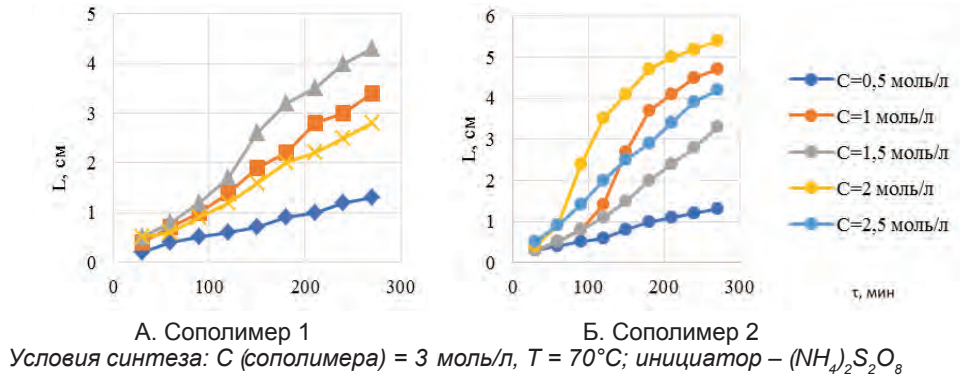


Рисунок 7. Зависимость длины отстаивания от концентрации сополимеров в присутствии 0,5 М NaCl

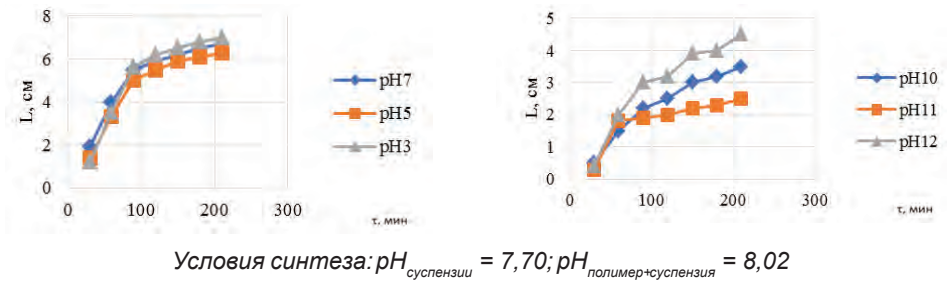


Рисунок 8. Зависимость длины отстаивания частиц суспензии бентонита от pH среды в присутствии сополимера А

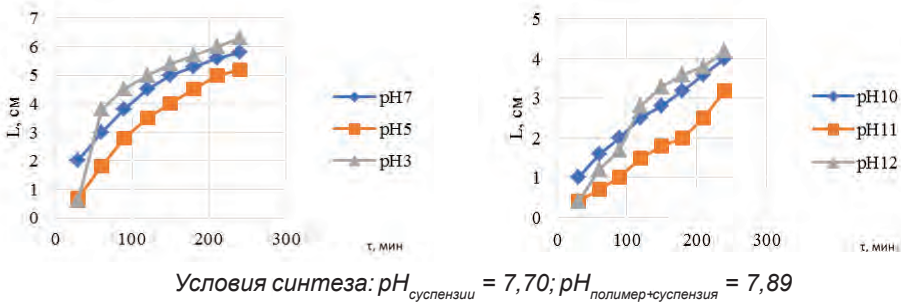


Рисунок 9. Зависимость длины отстаивания частиц суспензии бентонита от pH среды в присутствии сополимера Б

*Рекомендации по конкретному использованию результатов исследований.*

Полученные экспериментальные результаты рекомендуется использовать в качестве теоретической основы для создания новых поли-ПАВ, эффективных флокулянтов, для очистки сточных вод, загрязненных частицами бентонитных глин, хвостами процесса флотационного обогащения полиметаллических руд, утилизации использованных глинистых буровых растворов и шламов и в качестве биоцидного материала для подавления роста сульфатвосстанавливающих (сульфатредуцирующих) бактерий.

*Технико-экономический уровень в сравнении с лучшими достижениями в*

данной области обеспечивается возможностью получения новых эффективных флокулянтов, обладающих биоцидным действием на основе промышленных мономеров и возможностью регулирования их свойств путем варьирования состава исходной мономерной смеси, продолжительности реакции и концентрации инициатора и мономеров.

Высокий технико-экономический уровень обеспечивается еще и тем, что предлагаемый флокулянт будет стоить на 10–20% дешевле по сравнению с импортными аналогами, благодаря проведению реакции сополимеризации в водной среде и применению в ходе синтеза доступных промышленных мономеров.

### Список использованной литературы

1. Кульский Л.А., Строкач П.П. Технология очистки природных вод. – Вища школа, Киев, 1986, 352 с.
2. Небера В.П. Флокуляция минеральных суспензий. – Недра, Москва, 1983, 288 с.
3. Вейцер Ю.И., Минц Д.М. Высокомолекулярные флокулянты в процессах очистки природных и сточных вод. – Стройиздат, 2-издание, Москва, 1984. 202 с.
4. Бектуров Е.А., Кудайбергенов С., Хамзамулина Р.Э. Катионные полимеры. – Наука, Алма-Ата, 1986, 160 с.
5. Слипенок, Т. С. Влияние полимеров на образование флокуляционных структур в суспензиях бентонитовой глины. – Коллоидный журнал, № 1, 1998, 70–72 с.
6. Bratby J. Coagulation and Flocculation in Water and wastewater Treatment. – IWA Publishing, London, Seattle, (2006), 538 p.
7. Николаев А.Ф. Охрименко Г.И. Водорастворимые полимеры. – Химия, Ленинград, 1979, 144 с.
8. Мягченков В.А., Баран А.А., Бектуров Е.А., Булидорова Г.В. Полиакриламидные флокулянты. – Казанский государственный технологический университет, Казань, 1998, 288 с.
9. Фрог Б.Н., Левченко А.П. Водоподготовка. – Под ред. Г.И. Николадзе, 1996, 680 с.

## ФЛОКУЛЯНТ, ҚҰРЫЛЫМТҮЗГІШІ ЖӘНЕ БИОЦИДТІ МАТЕРИАЛ РЕТІНДЕ ҚОЛДАНЫЛАТЫН ЖАҢА СОПОЛИМЕРДІҢ ҚАСИЕТТЕРІН СИНТЕЗДЕУ ЖӘНЕ ЗЕРТТЕУ

Н.С. Тельманова, А.Г. Габдуллин, Б.Б. Кусаимов

*Қазіргі таңда ағынды суларды тазартуда флокулянт ретінде қолдануға болатын, сонымен қатар коррозиялық қауіпті микроорганизмдердің көбеюіне қарсы биоцидті материал ретінде, яғни сульфатредукциялайтын бактерияларға қарсы қолданылатын, суда еритін жоғарымолекулалы қосылыстарды алу полимер синтезінде перспективалы бағыт болып табылады. Зерттеу нысаны болып синтездеп алынған жаңа полимерлік беттік-активті зат (поли-БАЗ)–N,N-диметил-N,N- диаллиламмоний хлоридінің N-[(3-триметиламино)пропил]метакриламидпен сополимері (ДМДААХ–ТМАПМА СП) саналады. Синтездеп алынған сополимердің мольдік құрамы мен құрылысы кондуктометрлік титрлеу, ИҚ- және ЯМР-спектроскопия әдістері көмегімен анықталды.*

*Түйінді сөздер: радикалдық сополимеризация, сополимер, флокулянт, құрылымтүзгіш, биоцидтік материал.*



## SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF PROPERTIES OF A NEW COPOLYMER USED AS A FLOCCULANT, STRUCTURE-FORMING AGENT AND BIOCIDAL MATERIAL

**N.S. Telmanova, A.G. Gabdullin, B.B. Kusaimov**

*Nowadays water-soluble polymers play a significant role in many branches of science and can be used as flocculants for wastewater treatment, as well as biocidal materials for inhibiting the growth of corrosive microorganisms, in particular against sulphate-reducing bacteria. The objects of research are synthesized new polymeric surfactants (poly-surfactants) – copolymers of N, N-dimethyl-N, N-diallylammonium chloride with N – [(3-trimethylamino) propyl]methacrylamide (DMDAAH – TMAPMA). The molar composition and structure of the synthesized copolymers were proved by methods of conductometric titration, FTIR and NMR spectroscopy.*

*Key words: radical copolymerization, copolymer, flocculate, structure creator, biocidal material.*

### **Информация об авторах**

**Тельманова Нұрлы Сағынжанқызы** – инженер департамента бурения и ремонта скважин, *telmanova.n@llpcmg.kz*.

**Габдуллин Айболат Гизатович** – заместитель директора филиала по производству, *gabdullin.a@llpcmg.kz*.

**Кусаимов Бекен Бексолтанович** – управляющий директор департамента по бурению и ремонту скважин, *kussaimov.B@llpcmg.kz*.

Атырауский филиал ТОО «КМГ Инжиниринг», г. Атырау, Казахстан