

**В.Я. Самарик, М.А. Андрусак, С.А. Воронов, Б.А. Тершак**  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра органічної хімії  
Науково-дослідний проектний інститут ВАТ “Укрнафта”,  
відділ бурових розчинів та технол. рідин, Івано-Франківськ

## **ГІДРОГЕЛЕВА РІДИНА ІЗОЛЯЦІЇ ВОДОНОСНИХ ПЛАСТІВ В ГАЗОНАФТОДОБУВНИХ СВЕРДЛОВИНАХ НА ОСНОВІ РЕАКЦІЙНОЗДАТНИХ ПОХІДНИХ ПОЛІАКРИЛАМІДУ**

© Самарик В.Я., Андрусак М.А., Воронов С.А., Тершак Б.А., 2010

**Описані дослідження, що націлені на створення рідини для ізоляції водоносних пластів на основі реакційноздатних форполімерів поліакриламід та полі-N-гідрокси-метилакриламід.**

**Investigation of the aquifer isolation fluid based on the reactive prepolymers of acrylamide and poly-N-hydroxymethylacrylamide are described.**

**Постановка проблеми.** У будівництві (спорудженні) нафтогазовидобувних свердловин є актуальним вирішення проблеми розмежування близько розташованих різнонапірних водоносних і продуктивних горизонтів. Міжпластові заклонні перетікання флюїдів особливо характерними є для свердловин на родовищах Дніпровсько-Донецької западини (ДДЗ), зокрема на Анастасівському та Перекопівському родовищах.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Для ізоляційних робіт у свердловинах акрилатні сполуки використовують безпосередньо або у композиціях, що виконують функції в'язучих матеріалів. Для полімеризації і сополімеризації найчастіше беруть акриламід. Полімеризація може не відбуватися впродовж певного часу внаслідок індукційного періоду. Після закінчення індукційного періоду відбувається швидке зростання в'язкості з утворенням полімеру. Однак, варто враховувати, що тривалість індукційного періоду залежить від багатьох факторів: концентрації мономера в системі, рН середовища, температури, природи і концентрації домішок тощо. Тому здійснення операцій, пов'язаних з утворенням ізоляційного полімерного прошарку, потребує ретельно організованої роботи за контролем полімеризації. Проведення полімеризації в пластовому середовищі завжди супроводжується неоднозначністю її перебігу. Не завжди вдається досягнути необхідної конверсії і ступеня полімеризації. У результаті цього важко забезпечити однозначну ефективність ізоляції пласта.

Тому значно більший обсяг використання в промислових умовах отримали композиції на основі розчинів полімерів, передусім, поліакрилатів. Так, частково гідролізований поліакриламід (ПАА) може забезпечити 2 – 8-кратне і більше зниження проникності порід для води. Для досягнення максимального зниження водопроникності відновлювати фільтрацію пластової води рекомендують не раніше, ніж через 24 – 28 год після запоповування розчину ПАА. Вважають, що механізм зниження проникності пов'язаний з адсорбцією полімеру, його висолуванням пластовою водою і механічним защемленням у поровому просторі. Однак за наявності гідрофобної поверхні ефект ізоляції зменшується. Крім того, для ефективного блокування необхідно використовувати розчини полімерів з високою молекулярною масою, що істотно утруднює його проникнення в пори пласта, що ізолюється.

**Мета роботи.** Метою роботи є створення ізолювальної гідрогелевої композиції на основі реакційноздатних форполімерів. Структурування – утворення перехресно-зшитого полімерного каркасу гідрогелю – цієї композиції повинно відбуватись після закачування її в горизонт, що ізолюється.

**Експериментальна частина.** Поліакриламід з різним значення молекулярної маси отримували в водному розчині з використанням в якості ініціатора Red-Ox системи на основі персульфата калію та тіосульфату натрію. В якості регулятора молекулярної маси використовували ізопропіловий спирт. Методика синтезу описана в роботі [1]. Молекулярну масу зразків полімеру визначали візкозиметрично за відомими коефіцієнтами [2]. Полі-N-гідроксиметилакриламід отримували полімер аналогічними перетвореннями із зразків поліакриламід з відомими молекулярними масами за методикою, описаною в [3]. Рідину блокування пласта готували змішуванням водних розчинів поліакриламід та полі-N-гідроксиметилакриламід з заданими концентраціями. Необхідне значення водневого показника середовища створювали 23 %-м водним розчином сульфатної кислоти. Для проведення структурування рідини зразки термостатували в температурному діапазоні 40–70 °С в термостаті. Процес структурування контролювали шляхом визначення гель-фракції за методикою, описаною в роботі [4]. Реологічні характеристики розчинів полімерів визначали на ротаційному 8-швидкісному візкозиметрі OFFITE. Досліди з прокачування через зразки породи (керни) проводили на фільтраційній установці УДПК-1М у модельованих пластових умовах: тиск гідравлічного обтискування кернів 12,0 МПа; температура робочої зони – 80 °С; перепад робочого тиску на кернах – 1,5–3,0 МПа; пористість – 13.3 %. Відновлення фазової проникності кернів проводили шляхом зворотної фільтрації пластової води (20 порових об'ємів) протягом 1 год.

**Результати і обговорення.** При створенні рідини блокування доводиться враховувати два, на перший погляд, протилежних чинники. З одного боку, реологічні характеристики блокувальної композиції повинні бути значними для того, щоб забезпечити істотне зменшення проникності породи горизонту після попадання в нього блокатора. З другого боку – реологічні характеристики рідини повинні дозволяти її проникнення в породи горизонту на значну відстань при визначених баротермальних умовах за обмежений період часу. Інакше кажучи, під час закачування найкраще, щоб рідина блокування мала невисокі реологічні характеристики. Отже, за першою умовою, потрібно використовувати розчини полімерів з гранично високими значеннями молекулярної маси, для виконання другої умови найвигіднішим є закачування в пласт суміші мономерів та ініціатора з тим, що б полімер утворювався уже в середовищі пласта. І перший і другий шлях реалізується з притаманними для кожного з них обмеженнями і недоліками. Так закачування високов'язких розчинів полімерів з високою молекулярною масою в низькопористі пласти є істотно утрудненими, а закачування мономерної суміші і перебіг процесу полімеризації в середовищі пласта приводить до неоднозначності результату і здебільшого може мати екологічну небезпеку. Альтернативним шляхом може бути створення рідини блокування на основі реакційноздатних форполімерів, структурування яких, і, як результат скачкоподібне збільшення реологічних характеристик, відбувається за конденсаційним механізмом. Реалізацію цього шляху можна побачити в створенні рідин блокування на основі епоксидних, фенолформальденідних та сечовино-формальденідних смол. Використання цих рідин приводить до успішного блокування пластів, але роботи з їх використанням мають високу собівартість. Значною мірою, як за реологічними характеристиками, так і з погляду собівартості проведення робіт з блокування, задовольнити вимоги може рідина блокування, рецептура якої побудована на основі поліакриламід та його реакційноздатних похідних. Так, в роботі [5] запропоновано конструювати полімерний каркас гідрогелю на основі поліакриламід(ПАА) та полі-N-гідроксиметилакриламід(ПАА-ГМ). Структурування, утворення тривимірного полімерного каркасу гідрогелю, відбувається за конденсаційним механізмом та може бути відображено схемою:

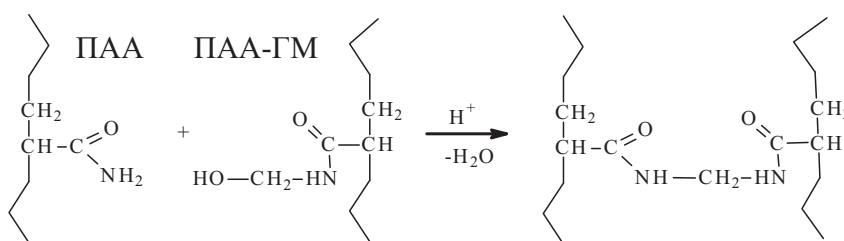


Схема 1

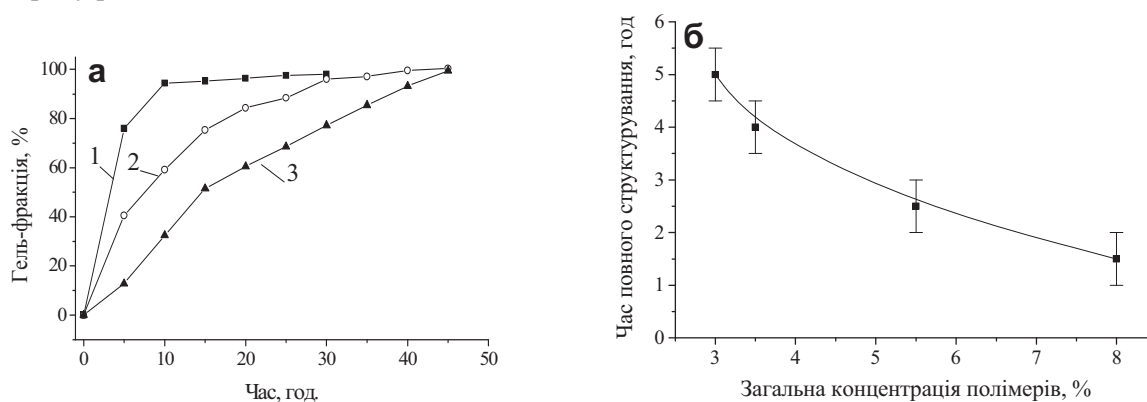
Фізико-механічні властивості, а як наслідок – спроможність до блокування, гідрогелю, що утворюється за цією схемою, залежить від молярного співвідношення ПАА та ПАА-ГМ та загальної концентрації форполімерів у розчині. У табл. 1 наведені дослідження залежності фізико-механічних властивостей гідрогелів залежно від мольного співвідношення форполімерів. До того ж варто відмітити, що максимальні значення фізико-механічних показників спостерігаються при еквімолярному (в перерахунку на функційні групи) співвідношенні форполімерів, тобто між ПАА і ПАА-ГМ. За порівняно малого вмісту ПАА-ГМ (зразки 8, 9, 10) фізико-механічні властивості гелю незадовільні вже при досягненні 50 % ступеня набухання від максимального. Очевидно, що ступінь структурування зразків (8, 9, 10) є недостатнім. Отже, механічні властивості одержаних гідрогелів легко регулюються співвідношенням ПАА/ПАА-ГМ. Також, цікавою і важливою є залежність ступеня набухання від величини молекулярної маси ПАА-ГМ. Практично у всіх зразків спостерігається оптимум залежності фізико-механічних властивостей від величини молекулярної маси. Тобто, максимальне значення набухання та механічної міцності спостерігається для гелів, які сформовані при використанні ПАА-ГМ з молекулярною масою  $780 \cdot 10^3$  г/моль.

Таблиця 1

Умови формування перехреснозшитого гідрогелю поліакриламід (молекулярна маса  $130 \cdot 10^3$  г/моль) та його основні характеристики

№	Умови одержання			Молекулярна маса ПАА-ГМ, $\cdot 10^3$ г/моль	Максимальне набухання у воді, %	Комплексний модуль пружності $G^*$ , Па
	Концентрація, %		Співвідношення ПАА/ПАА-ГМ, (в моль)			
	ПАА	ПАА-ГМ				
1	4	5,6	1	1800	445	1904
2	4	4	0,71	180	1125	334
3	4	4	0,71	780	1371	916
4	4	4	0,71	1800	577	736
5	4	2,4	0,43	180	1106	146
6	4	2,4	0,43	780	2138	279
7	4	2,4	0,43	1800	1866	233
8	4	0,8	0,14	180	1829	Зруйнувався
9	4	0,8	0,14	780	1989	Зруйнувався
10	4	0,8	0,14	1800	--	Зруйнувався

Швидкість структурування гідрогелевої композиції на основі ПАА і ПАА-ГМ залежить від температури, водневого показника середовища, та загальної концентрації гелеутворювальних полімерів у розчині.



Залежність величини гель-фракції від часу структурування під час концентрації форполімерів 2.8 % та за різних рН водного розчину полімерів (криві 1, 2, 3 відповідають рН 1.95, 2.6, 3.0 (а); залежність часу прогрівання, при якому величина гель-фракції перевищує 92 % від загальної концентрації форполімерів, при рН 2 (б))

За даними, що наведені на рисунку, можна відстежити час повного структурування гелю залежно від значення водневого показника середовища і загальної концентрації гелеутворювальних полімерів у розчині. З наведених даних можна зробити висновок, що за рахунок водневого показника середовища можна в широких межах регулювати час структурування гідрогелю при заданій температурі та вмісту гелеутворювальних полімерів у розчині. Це забезпечує можливість закачування рідини блокування в пласт.

Важливими характеристиками рідини блокування, що побудована на основі розчинів полімерів, є її реологічні параметри. Визначаються вони природою полімерних молекул, їх молекулярною масою та концентрацією. Як було наведено вище, реологічні характеристики визначають глибину проникання блокуатора в породу пласта, що підлягає ізоляції. З даних, наведених в табл. 2, можна побачити, що значення реологічних характеристик закономірно зростає при збільшенні молекулярної маси гелеутворювальних полімерів. Це відразу позначається на значенні глибини проникнення в пласт – найбільш проникною є рідина, для приготування якої використано полімери з найменшим значенням молекулярної маси (зразок 3). Разом з тим, лише глибина проникання в пласт не визначає ефективність кольтатації. Найефективніше блокування спостерігається для рідини з молекулярною масою поліакриламід 870 г/моль – при середньому проникненні в пласт досягається практично нульове значення зворотної фільтрації. Рідина блокування, що були побудовані на полімері з найбільшою молекулярною масою, не показали істотних значень ні за глибиною проникнення в пласт, ні за ефективністю блокування. Разом з тим, отримані результати потрібно оцінювати як первинні і як такі, що демонструють, що є оптимальна залежність між ефективністю блокування і молекулярною масою (реологічними характеристиками) рідини блокування. Під час тестування пластів з різними характеристиками пористості породи оптимальне значення молекулярної маси (реологічних характеристик) може змінюватись.

Таблиця 2

**Реологічні показники рідини блокування  
(при концентрації полімеру 7.2 %) та характеристики кольтатації пласта**

№	ММ*10 <sup>-3</sup> ПАА	Реологічні показники рідини			Характеристики блокування	
		Динамічний коеф. в'язкості, мПа·с	Динамічна напруга зсуву, дПа	Ефективна в'язкість	Глибина проникнення, см	Коефіцієнт відновлення фільтрації, %
1	870	41	115,2	53,0	45	~ 0%
2	1560	66	576,0	126,0	8,8	3,5%
3	205	17	14,4	18,5	60	1,8%

**Висновки.** У результаті виконаних досліджень показана принципова можливість створення ефективних рідин блокування водоносних горизонтів під час спорудження або капітального ремонту нафтогазодобувних свердловин.

1. Самарик В.Я. Модифікація полімерних поверхонь з використанням поліпероксидів: Дис. ...д-ра хім. наук: 02.00.06. – Львів, 2009. – 313 с. – Машинопис. 2. Ван Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров. – М.: Химия, 1976. – 413 с. 3. Тарнавчик І.Т. Формування гідрогелів, прищеплених до пероксидованої полімерної поверхні: Дис. ...канд. хім. наук: 02.00.06. – Львів, 2008. – 140 с. – Машинопис. 4. Анализ конденсационных полимеров. – М.: Химия, 1984. – 296 с. 5. Tarnavchuk I., Samaryk V., Varvarenko S., Nosova N., Voronov S. Hydrogels Inoculated to Peroxidized Polymer Surface // 3rd International Symposium on "Reactive Polymers in Inhomogeneous Systems, in Melts, and at Interfaces", September 23–26, Dresden, Germany. – 2007. – P. 2–14.