УДК 622.244.43-032.26

НОВЫЕ РЕАГЕНТЫ-СТАБИЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ УСТОЙЧИВОСТИ БУРОВЫХ РАСТВОРОВ К ВОЗДЕЙСТВИЯМ АГРЕССИВНЫХ ФЛЮИДОВ

–––––––

A NEW REAGENT-STABILIZER FOR INCREASING OF STABILITY BORE SOLUTION TO INFLUENCE AGGRESSIVE FLYUIDS

Гаибназаров Сунатилла Боходиржонович
докторант-соискатель кафедры
бурения нефтегазовых скважин,
Ташкентский государственный
технический университет имени Беруни
bjd1962@mail.ru

Аннотация. В статье рассмотрены некоторые вопросы создания реагентов-стабилизаторов на основе сополимеризации отходов делинтации хлопковых семян и ГИПАН и вторичных сырьевых ресурсов. Показаны зависимости прикладных свойств разработанных буровых растворов от геологических и структурных свойств нефтегазовых месторождений.

Ключевые слова: бурение, водоотдача, фильтрация, бентонит, буровой раствор, отход, делинтация, семена хлопчатника, линт.

Gaibnazarov Sunatilla Bokhodirzhonovich
Doctoral candidate-applicant of department
drillings of oil and gas wells,
Tashkent state
technical university of Beruni
bjd1962@mail.ru

Annotation. In article some questions of creation of reagents stabilizators on the basis of copolymerization of waste of a delintation of cotton seeds and GIPAN and secondary raw material resources are considered. Dependences of application-oriented properties of the developed boring solutions on geological and structural properties of oil and gas fields are shown.

Keywords: boring, water recoil, filtering, bentonint, bore solution, departure, delintation, grain of the cotton plant, lint.

Поиск и разведка месторождений нефти и газа в Республике Узбекистан на новых площадях и рост глубин бурения предопределили объективную необходимость в усовершенствовании технологии бурения нефтяных и газовых скважин, а также составов буровых растворов. Как известно, свойства буровых растворов, в первую очередь, зависят от химического состава воды и активных добавок к ним, из которых они приготовлены. При этом используемая буровая промывочная жидкость должна обладать определенными реологическими и технологическими свойствами в зависимости от геологического строения разреза скважины и минерализации вскрываемых ею пластовых вод.

В настоящее время известно множество органических и синтетических реагентов для стабилизации технологических свойств буровых растворов. Однако лишь немногие из них эффективны при действии температуры и солевой агрессии. Многие типы буровых растворов, имея высокую вязкость и высокое динамическое напряжение сдвига, плохо очищают забой.

Изучение литературных источников [1–2] показывает, что существует множество химических реагентов для обработки буровых растворов и составов на их основе. Многие уже не выпускаются либо выпускаются за пределами Узбекистана. Реагенты, которые имеются в нашей республике, не дают желаемого эффекта при приготовлении бурового раствора на сильноминерализованной пластовой воде, добываемой на территории Устюртской нефтегазоносной области. Следовательно, вопрос о разработке составов буровых растворов на основе новых, доступных, дешевых реагентов продолжает оставаться актуальным.

В этом аспекте целью проводимых нами исследовании является – разработка нового полимерного водорастворимого реагента-стабилизатора для буровых растворов, с использованием сильноминерализованной воды, обладающей повышенной устойчивостью к воздействиям агрессивных флюидов. В научных исследованиях были применены эффективные и доступные методы синтеза и анализа стабилизаторов, а также буровых растворов на их основе. Такие как, реометрия для определения реологических свойств буровых растворов, пикнометрия для определения плотности компонентов раствора, визкозиметрия, для определения вязкости буровых растворов, элементный анализ, ИК- и ЯМР-спектроскопия, для идентификации состава и строения стабилизаторов и др. [3–4]. В качестве объекта исследований были применены бентонит Навбахорского месторождения КМЦ, сополимеры отходов процессов делинтации семян хлопчатника с ГИПАН, а такженекоторые отходы химических предприятий нашей республики, такие как – лигнин, целлюлозосодержащие отходы текстильных комбинатов.

Для достижения поставленной цели, были изучены влияния нового сополимерного реагента из отходов делинтации хлопковых семян и ГИПАН на реологические и технологические свойства промывочных жидкостей на основе сильноминерализованных пластовых вод.

В лабораторных условиях приготовленный глинистый раствор на воде, завезеннойсо скважины Восточный Бердах, не поддавался обработке широко применяемыми в бурении реагентами – УЩР, КМЦ, К-4. Водоотдачу раствора не удавалось снизить ниже 17–19 см^3/30 мин. По этой причине во многих разбуриваемых скважинах нашего региона, в полевых условиях для приготовления бурового

раствора будут вынуждены привозить техническую воду в автоцистернах. Часто не успевают вовремя доставить воду на буровые, которые были вынуждены простаивать. При этом скважины осложнялись от вынужденного простоя [5].

В поисках реагентов для регулирования свойств буровых растворов в сложных условиях глубокого бурения большое значение имеет знание закономерностей в изменении растворимости, соле- и термостойкости полимерных веществ, применяемых в качестве стабилизаторов или понизителей вязкости. Общеизвестно, что в направленном синтезе полимерных веществ, пригодных для регулирования свойств буровых растворов необходимо принимать во внимание накопление в макромолекуле полимера и группировок атомов (функциональных групп) с высокой степенью полярности, оцениваемой величиной и направлением дипольного момента. Это может быть достигнуто полимер аналогичными превращениями, приводящими к накоплению в макромолекуле веществ карбоксильных, гидроксильных групп и других полярных заместителей.

Стабилизирующая способность полимерных веществ зависит, в основном, от молекулярного веса, прочности связей между отдельными атомами и их группами.

Разработка термосолестойких реагентов осложняется необходимостью удовлетворения разнообразных, зачастую даже противоречивых требований. Так, благоприятные для повышения растворимости и солеустойчивости накопления полярных групп ухудшают термостойкость вещества, так как с ростом температуры частички с большим отрицательным зарядом легче отталкиваются друг от друга и отщепляются в виде воды, хлористого водорода, аммиака, спирта и т.д.

Решение задачи заключается в создании устойчивого реагента к высокой забойной температуре, что не всегда сочетается с разработкой мер повышения его солестойкости.

Поэтому при синтезе реагента особую важность приобретает учет всех факторов, влияющих на его свойства. Весьма важны правильный выбор исходного продукта и определение путей для накопления в макромолекуле соответствующих функциональных групп, наиболее полным образом отвечающих условиям использования вещества.

Известно [6], что наиболее эффективными понизителями водоотдачи минерализованных буровых растворов являются реагенты, относящиеся к классу высокомолекулярных соединений природного и синтетического характера, обладающие поверхностно-активными свойствами. Их свойства зависят от химического строения, молекулярной массы и соотношения в них функциональных групп.

Из органических высокомолекулярных соединений большой практический интерес представляют целлюлоза и ее водорастворимые производные, однако препарат КМЦ эффективен и в нейтральных, и в слабощелочных средах. В кислых средах КМЦ образует труднорастворимую форму.

Эффективными стабилизаторами буровых растворов считаются реагенты, получаемые на основе ПАН, ГИПАН, К-4, К-5, К-7, К-9 и др. Однако эти реагенты устойчивы к солевым воздействиям, то они не устойчивы к высокой температуре. Кроме того, для получения этих реагентов сырье завозится из-зарубежа за валюту. ПАН очень дорогой и труднодоступен.

В лабораторных условиях нами были предприняты попытки синтезировать полимерный реагент, сочетающий специфические свойства КМЦ и ГИПАН. Для этой цели мы проводили привитую сополимеризацию отходов делинтации хлопковых семян с ГИПАН.

Реакцию сополимеризацию проводили в среде различных полярных растворителей таких как, изопропиловый спирт, диметилсульфооксид, демитилформамид, этанол, в широком диапазоне температуры в присутствии перекисных инициаторов полимеризации.

В ходе экспериментов выявлено, что влияние растворителя на скорость процесса сополимеризации зависит и от полярности сомономеров. Наиболее значительное влияние среды обнаруживается при сополимеризации отхода делинтации хлопковых семян (ОДХС) и ГИПАН, в растворителеях, содержащих гетероатомы с неподеленной парой электронов, а также способных участвовать в образовании водородных связей. Кроме комплексообразования и сольватации молекулами растворителя возможно протонирование этих исследованных мономеровв спиртовых растворах. Вышеуказанная зависимость скорости процесса сополимеризации от природы растворителя, по-видимому, обусловлено не только ассоциацией мономерных молекул, но и изменением степени ионизации системы, а также различным конформационным состоянием молекул мономеров в этих средах.

В рассмотренных работах [7], посвященных вопросам комплексообразования иприививтой полимеризации вышеуказанных мономеров, практически отсутствуют сведения относительно возможности осуществления этих реакции с участием отходов делинтации хлопковых семян. Решение таких практически важных вопросов представляет огромный научный интерес в плане нахождения оптимальных условий полимеризации мономеров и модификации свойств полимеров на их основе.

Полученный сополимер проявляет очень узкий сигнал ЭПР с шириной 6–8 Гс. Все спектры ЭПР обнаруживаются при резонирующем магнитном поле Нох = 34000 Гс и резонирующей частоте сверхвысокочастотного поля (СВЧ = 9,5 Гс). Рассчитанная величина g-фактора (g = 2,0056 ± 0,0003, ширина линии сигнала ΔH = 4,2) позволяет предположить, что неспаренный электрон, ответственный за парамагнетизм образцов, скорее всего локализован на атоме углерода. Синтезированный таким образом сополимер, представляет собой целлюлозосодержащий продукт светло коричневого света, устойчивый при длительном хранений, хорошо растворяется в воде и во многих органических раство-

рителях. Уравнение сополимеризации можно выразить не через концентрации, а через мольные доли. Если f_1 и f_2 – мольные доли мономеров M_1 и M_2 в исходной смеси, а F_1 и F_2 – мольные доли M_1 и M_2 в сополимере, тогда

$$f_1 = 1 - f_2 = [M_1] / [M_1] + [M_2] \quad (1)$$

и

$$F_1 = 1 - F_2 = d\,[M_1] / d\,[M_1] + d\,[M_2]. \quad (2)$$

Комбинация уравнений (1) и (2) с уравнением состава сополимера (уравнение Майо и Льюиса, а также Алфрей и Голдфингера) дает

$$F_1 = r_1 f_{12} + f_1 f_2 / 2 f_1 f_2 + r_2 f_{22}. \quad (3)$$

Уравнение (3) выражает состав сополимера как мольную долю мономера M_1 в сополимере и часто им бывает более удобно пользоваться, чем классическим уравнением состава сополимера. Полученные уравнения позволяют вывести уравнение состава сополимера, не прибегая к представлениям об установлении в реакционной системе квазистационарного состояния. Таким образом, составы синтезированных сополимеров были вычислены методом Файнемана и Росса.

Особо следует отметить тот факт, что вычисленные значения константы сополимеризации, составы сополимеров, а также внутримолекулярное распределение мономерных звеньев хорошо согласуются с данными, полученными обычными методами, это дает качественное представление о характере распределения мономерных звеньев в цепи сополимера и получить по значениям констант сополимеризации. С помощью же статистических методов, используя r_1 и r_2, можно дать и количественную оценку распределения. Функцию распределения отрезков цепи по числу звеньев при условии глубоких конверсий находили следующим образом. Вероятность образования диад M_1M_1 и M_1M_2 определяются уравнениями:

$$P_{11} = \frac{K_{11}[M_1][M]}{K_{11}[M_1][M_1] + K_{12}[M_1]} = 1/\left(1 + 1/\, r_1[M_1]/[M_2]\right), \quad (4)$$

$$P_{12} = 1 - P_{11} = 1/(1 + r_1[M_1]/[M_2]). \quad (5)$$

Проводя некоторые преобразования в решении линейных алгебраических уравнений, получим:

$$Q_1 = n\left[r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]}\right]^{n-1} / \left[1 + \frac{[M_1]}{[M_2]}\right]^{n+1}. \quad (6)$$

Полученные уравнения позволяют вывести уравнения состава сополимера, не прибегая к представлениям об установлении в реакционной системе квазистационарного состояния. Располагая экспериментальными данными по внутримолекулярному распределению мономерных звеньев, можно таким образом решить обратную задачу – определить константы сополимеризации.

Различие микроструктуры при одном и том же среднем составе означает различие величин и характера композиционной неднородности. Это позволяет рассчитывать значения состава x_1 сополимера, вероятностей $P\,\{Uk\}$ различных последовательностей Uk мономерных звеньев и композиционную неоднородность при заданном составе x_1 мономерной смеси, а затем усреднять эти «мгновенные» статистические характеристики с учетом изменения x_1 в ходе процесса. Такой двухэтапный способ расчета, (при котором сначала решаются статистические, а потом динамические задачи), определяется самой спецификой процесса сополимеризации и не зависит от выбора ее кинетической модели. Последняя задает аналитические зависимости «мгновенных» статистических характеристик от x_1 и относительных активностей.

Таблица 1 – Вероятность образования различных последовательностей звеньев в макромолекулах сополимеров и средняя длина последовательностей однотипных звеньев в сополимере ОДХС + ГИПАН

$M_1 M_1$	$M_1 M_2$	$M_2 M_1$	$M_2 M_2$	$L - M_1$	$L - M_2$
ОДХС + ГИПАН					
0,09	1,96	1,94	95,97	1,04	49,89
0,95	4,04	4,04	91,45	1,10	23,54
1,83	7,94	7,94	82,56	1,23	11,34
7,09	13,89	13,89	65,10	1,51	5,68
23,86	19,27	19,27	38,18	2,20	2,98

Такие зависимости для концевой и предконцевой моделей хорошо известны, поскольку распределение звеньев в этих случаях описывается марковской статистикой [8].

На основе полученных констант сополимеризации рассчитаны интегральные кривые составов сополимеров по уравнению Лоури-Мейера, которые показывают, что экспериментально найденные значения совпадают с теоретической кривой, что доказывает протекание процессов сополимеризации по концевой модели.

Установлено, что композиционная неоднородность в обеих случаях сополимеризации описывается одинаковыми формулами. Однако значения параметров композиционного распределения – состава сополимера и индекса однородности – естественно определяются для каждой моделей поразному. Значения которых для систем, описываемых схемой Майо-Льюиса хорошо выполняется при сополимеризации МЧФС с ММА и немного хуже при сополимеризации МЧФС с АН. Состав и триадная микроструктура сополимеров были тщательно проанализированы, с целью установления кинетической схемы реакции роста цепи. Обобщение результатов бинарной сополимеризации в случае концевой модели не вызывает затруднений, поскольку микроструктура сополимера по-прежнему описывается цепью Маркова с состояниями *Si*, отвечающими мономерным звеньям *Mi*. Теория марковских цепей позволяет без труда рассчитать все необходимые статистические характеристики сополимеров с любым числом *m* мономерных звеньев.

Наличие в основной цепи полимера углеродной связи обусловливает стойкость полимера к термическим воздействиям. Солестойкость обеспечивается присутствием различных функциональных групп: $CHNH_2$, – CN, – COO и др. Полимер чувствителен к солям двух- и поливалентных металлов. Поэтому во избежание коагуляции раствора в него вводят кальцинированную соду, которая способствует удалению из раствора ионов Ca^{2+}, Mg^{2+}.

Полимерный реагент устойчив к двухвалентным катионам и отличается от К-9 содержанием персульфата аммония. Вначале набухает полимер, затем, смешиваясь с водой, образуется однородная масса в результате взаимной диффузии молекул воды и макромолекул полимера. Активные функциональные группы полимера, будучи гидрофильными, диссоциируют в водном растворе, давая положительно и отрицательно заряженные ионы.

Полученный новый реагент имеет плотность 1100–1150 кг/м^3; вязкость – 0,7–1,4 сП; водоотдачу 2,5–3,5 см^3/30 мин.; pH > 10.

Буровой раствор обрабатывался разработанными нами водорастворимыми полимерными реагентами, результаты обработки раствора были удовлетворительными. Добавленный водорастворимый полимер в количестве 3 % снижал водоотдачу раствора до 12–14 см^3/30 мин.

Буровой раствор, приготовленный из Навбахорского бентонита и на пресной воде, обработанный реагентом-стабилизатором, имел удовлетворительные показатели водоотдачи.

Из приведенного анализа выяснено, что для оценки эффективности реагента понизителей водоотдачи важную роль играет изучение их кинетики, а также начальной скорости фильтрации раствора.

Таким образом, нами показаны возможности получения нового полимерного водорастворимого реагента на основе ГИПАН и отходов делинтации хлопковых семян, изученные закономерности изменения параметров и свойств буровых растворов на основе сильноминерализованных пластовых вод, обработанных новым полимерным водорастворимым реагентом, позволяют управлять реологическими и технологическими свойствами промывочных жидкостей, приготавливаемых с применением нового полимерного водорастворимого реагента в конкретных геолого-технических условиях.

Литература:

1. Ангелопуло О.К., Подгорнов В.М., Аваков В.Э. Буровые растворы для осложненных условий. – М. : Недра, 1988. – 135 с.
2. Басарыгин Ю.М., Будников В.Ф., Булатов А.И. Теория и практика предупреждения осложнений и ремонта скважин при их строительстве и эксплуатации: в 6 томах. – М. : Недра, 2000. – Т. 1. – С. 93–126.
3. Булатов М.И., Калинкин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. – Л. : Химия, 1986. – 241 с.
4. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и Масс-спектроскопии в органической химии. – М. : Издательство МГУ, 1979. – 237 с.
5. Бродский Ю., Файнштейн А. Буровые растворы на углеводородной основе // Журнал «Бурение и нефть». – М., 2006. – № 7, 8. – С. 24–26.
6. Булатов А.И., Магазов Р.Р., Шаманов С.А. Влияние показателей свойств бурового раствора и их типов на скорость бурения / сб. научных трудов научно-технического центра ООО «Кубаньгазпром». – Краснодар, 2001. – С. 92–103.
7. Базаров Ж.Т., Абдурахимов С.А., Базаров Г.Р. Получение агрегативно устойчивых и высокодисперсных буровых растворов из местных полиминеральных глин // Узбекский журнал нефти и газа. – Ташкент, 2001. – № 1. – С. 31–34.
8. Баранов В.С. Глинистые растворы в бурении. – М. : Гостоптехиздат, 1955. – 210 с.

References:

1. Angelopulo O.K., Podgornov V.M., Avakov V.E. Boring solutions for the complicated conditions. – M. : Nedra, 1988. – 135 p.
2. Basarygin Yu.M., Budnikov V.F., Bulatov A.I. The theory and practice of the prevention of complications and repair of wells at their construction and operation: in 6 volumes. – M. : Nedra, 2000. – T. 1. – P. 93–26.
3. Bulatov M.I., Kalinkin I.P. Practical guidance by photometric methods of the analysis. – L. : Chemistry, 1986. – 241 p.
4. Kazitsyna L.A., Kupletskaya N.B. Application of UF-, IK-, nuclear magnetic resonance and Mass-spectroscopy in organic chemistry. – M. : Publishing house MSU, 1979. – 237 p.
5. Brodsky Yu., Fainstein A. Boring solutions on a hydrocarbonic basis // Magazine the Drilling and oil. – M., 2006. – No. 7, 8. – P. 24–26.
6. Bulatov A.I., Magazov R.R., Shamanov S.A. Influence of indicators of properties of drilling mud fluid and their types on drilling speed / col. scientific works of LLC Kubangazprom scientific and technological center. – Krasnodar, 2001. – P. 92–103.
7. Bazarov Zh.T., Abdurakhimov S.A., Bazarov G.R. Obtaining aggregate-resistant and highly disperse drilling fluids from local polymineral clays // the Uzbek magazine of oil and gas. – Tashkent, 2001. – No. 1. – P. 31–34.
8. Baranov V.S. Clay solutions in drilling. – M. : Gostoptekhizdat, 1955. – 210 p.