



УДК 622.24.06

## ПОВЫШЕНИЕ ИНГИБИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ БУРОВЫХ РАСТВОРОВ РЕАГЕНТАМИ НА ОСНОВЕ НЕОМЫЛЕННОГО ТАЛЛОВОГО ПЕКА

### INCREASE IN THE INHIBITORY ABILITY OF DRILLING FLUIDS WITH REAGENTS BASED ON UNSAPONIFIED TALLOW PITCH

**Царьков Александр Юрьевич**

Заместитель коммерческого директора по технологиям,  
ООО «Сервисный Центр СБМ»  
autsarkov@gmail.com

**Tsarkov Aleksandr Yurievich**

Deputy Commercial Director for Technology,  
LLC «Service Center SBM»  
autsarkov@gmail.com

**Аннотация.** В статье рассматриваются вопросы получения реагентов комплексного действия для строительства нефтяных и газовых скважин на основе таллового пека. Обосновано теоретически возможность применения и на основе экспериментальных данных доказана эффективность разработанных продуктов в качестве ингибиторов глинистых пород и неустойчивых сланцев.

**Annotation.** The article deals with the issues of obtaining complex action reagents for the construction of oil and gas wells based on tall pitch. It is theoretically possible to use and, based on experimental data, the effectiveness of the developed products as inhibitors of clay rocks and unstable shales has been proved.

**Ключевые слова:** бурение скважин, ингибирование, талловый пек, стабильность ствола скважины, полифункциональный компонент.

**Keywords:** well drilling, inhibition, tallow pitch, wellbore stability, polyfunctional component.

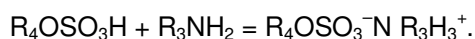
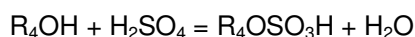
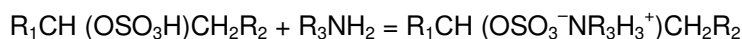
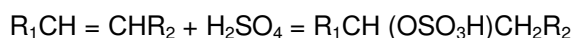
Глинистые породы являются самыми распространёнными в геологическом разрезе месторождений нефти и газа. Едва ли не самая главная проблема при бурении глинистых отложений – увлажнение пород фильтратом бурового раствора (БР) следствием которого является их разупрочнение и потеря деформационной устойчивости ствола скважины. Сопутствующим явлением является диспергирование бурового шлама в процессе его гидротранспорта по стволу шлама, приводящее к наработке избыточных объемов БР, увеличению расхода химреагентов на его обработку, дополнительным работам по удалению из БР избыточной твёрдой фазы, а в итоге к снижению экологической и экономической эффективности бурения, повышению его ресурсоёмкости.

Основным способом предотвращения разупрочнения глинистых пород и диспергирования бурового шлама является физико-химический путём применения ингибирующих разупрочнение и недиспергирующих БР. Теория и практика накопили богатый опыт разработки, исследования и применения таких БР [1–8]. Сложность же их применения, заключается, прежде всего, в том, что глинистые породы чрезвычайно разнообразны по минералогическому составу, структуре, текстуре, физико-химическим свойствам. Поэтому в настоящее время основная задача применения ингибирующих разупрочнение и недиспергирующих БР заключается в оценке их соответствия конкретным условиям бурения [9–12]. Эта задача предполагает необходимость разработки широкой номенклатуры ингибирующих реагентов, в том числе, на основе отходов и остаточных (многотоннажных) продуктов химических производств и их производных. В этом случае параллельно будет решаться важная социально-экономическая задача утилизации отходов и сохранения экологического равновесия природной среды. Одним из вариантов решения этих проблем является использование многотоннажного продукта сульфатцеллюлозного производства – неомыленного таллового пека (НТП).

С этой целью разработан способ модификации НТП, состоящий из следующих стадий:

а) сульфирование соединений НТП серной кислотой кислого гудрона (смоляные и жирные кислоты, углеводороды – по двойной связи и спирты – по гидроксильной группе) с образованием моносульфатов;

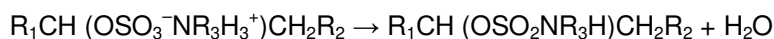
б) нейтрализация полученной сульфомассы соединениями, содержащими аминогруппу (этанолламины и полиэтиленполиамин) с образованием солей четверичного аммония, что можно представить упрощенными схемами:



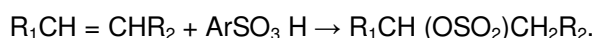


В качестве побочных протекают реакции:

- образования сульфамидов (под влиянием повышенной температуры)



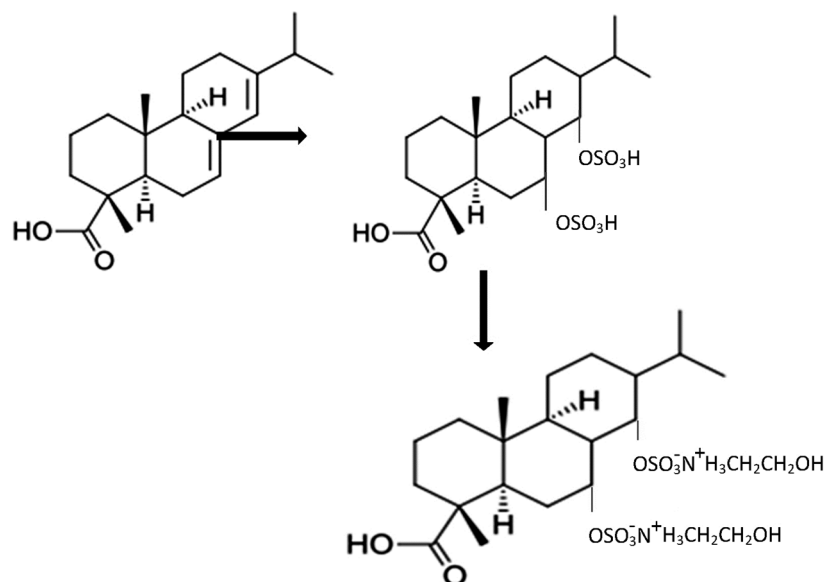
- сульфатов с участием сульфокислот кислого гудрона:



При постоянной отгонке воды и температуре реакции не ниже 160 °С в реакцию вступает до 97 % серной кислоты. Для смоляных кислот схема реакций приведена на рисунке 1 на примере типичного представителя смоляных кислот – абиетиновой кислоты.

Получение потенциального полифункционального компонента БР, совмещающего свойства ингибитора набухания глинистых пород, эмульгатора и бактерицида, осуществляли направленным синтезом, т.е. построением сложной молекулы, содержащей в своей структуре химические функции, ответственные за указанные свойства. Предполагалось, что такая структура будет водорастворима, а добавки в БР не изменят её агрегатное состояние (рис. 1).

Структурные группы, обращенные в водную фазу  $[-OSO_3^-N^+H_3CH_2CH_2OH]$ ,  $[-OSO_3^-N^+H_2(CH_2CH_2OH)_2]$ ,  $[-OSO_3^-N^+H(CH_2CH_2OH)_3]$ , закроются как «зонтом» объемным экраном, составленным из трех циклогексановых колец, что ослабит процесс набухания глин при гидратации. Для того, чтобы быть носителем свойств эмульгатора, соединение должно обладать не только определенной геометрической формой, но и уравновешенным балансом между гидрофильной и гидрофобной ее частями. Известно, например, применение в производстве синтетического каучука канифольных мыл с натриевыми солями жирных кислот, применение которых объясняется тем, что индивидуально соли смоляных кислот плохо растворимы в воде. Видно, что молекула абиетиновой кислоты содержит объемную гидрофобную углеводородную составляющую и только одну небольшую карбоксильную, частично экранированную с учетом того, что циклогексановое кольцо не является плоским. В этой связи для использования таллового пека как поверхностно-активного вещества в его состав были введены сульфогруппы для повышения гидрофильности с последующей их нейтрализацией. В качестве агента нейтрализации были использованы этаноламины и полиэтиленполиамин, с целью получить соединения с четвертичным атомом азота, известным носителем бактерицидных свойств. Таким образом, реализацией направленного синтеза, предполагалось получение соединения, обладающего свойствами ингибитора процесса набухания глин и биоцида, что подтвердилось экспериментально.



**Рисунок 1** – Схема превращений абиетиновой кислоты при сульфировании и последующей нейтрализации моноэтаноломином

Повышенная температура способствует снижению вязкости реакционной массы, повышению скорости реакции, увеличению степени превращения серной кислоты, однако увеличивает выход продуктов побочной реакции образования сульфамидов и разбавляет кислоту выделяющейся водой, т.е. повышение температуры будет снижать эмульгирующую способность образца, т.к. снижается концентрация аммонийной соли, но усиливать его биоцидность (сульфамиды – известные антибактериальные препараты).



Были синтезированы 4 продукта – на основе моноэтаноламина (ПСМ), диэтаноламина (ПСД), триэтаноламина (ПСТ) и смеси полиаминов (ПСП). Водорастворимыми продуктами являются все продукты за исключением продукта реакции таллового пека с полиаминами. Для дальнейших исследований использовались только водорастворимые продукты. Результаты исследования влияния концентрации (% масс.) ПСМ, ПСД, ПСТ на технологические свойства раствора на водной основе представлены в таблице 1.

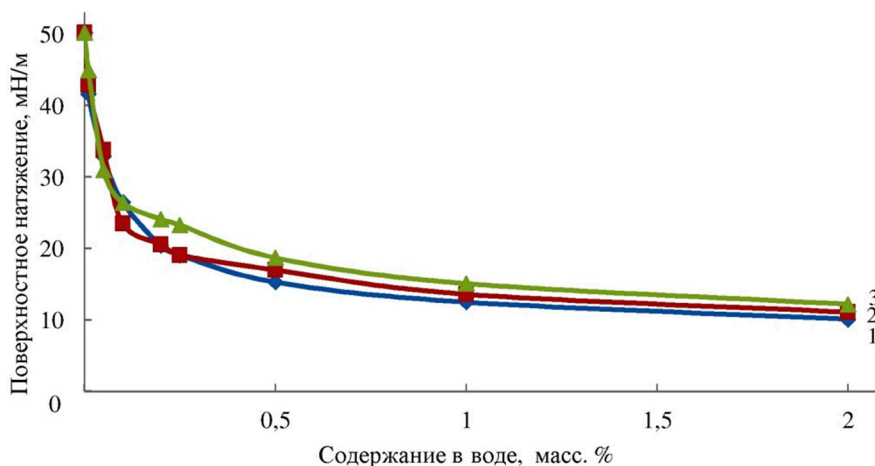
В таблице 1 используются следующие сокращения и обозначения:  $\rho$  – плотность, г/см<sup>3</sup>;  $\delta$  – пенообразующая способность, кг/м<sup>3</sup>;  $T$  – условная вязкость, с;  $CHC_{1/10}$  – статическое напряжение сдвига, дПа;  $\Phi$  – показатель статической фильтрации, см<sup>3</sup>;  $\Phi_d$  – показатель динамической фильтрации при 90 °С, см<sup>3</sup>;  $\Phi_{ск}$  – относительный коэффициент липкости на границе корка-сталь, отн. ед.;  $\Phi_{тр}$  – относительный коэффициент трения на границе сталь-сталь, отн. ед.;  $\eta$  – пластическая вязкость, МПа×с;  $ПН_\phi$  – поверхностное натяжения фильтрата, мН/м.

**Таблица 1** – Влияние синтезированных реагентов на технологические свойства БР на водной основе

Буровой раствор	Технологические параметры									
	$\rho$	$T$	$CHC_{1/10}$	$\Phi$	$\Phi_{ск}$	$\eta$	$\Phi_{тр}$	$\delta$	$ПН_\phi$	$\Phi_d$
Базовый БР (ББР)	1,03	22,0	57,5/71,8	15,0	1,00	5,5	1,00	0	36,5	42
ББР + 3 % ПСМ	1,02	26,8	64,9/77,2	8,8	0,30	6,2	0,51	263	16,1	20
ББР + 3 % ПСД	1,03	26,0	65,5/79,9	8,0	0,29	6,1	0,44	252	16,9	18
ББР + 3 % ПСТ	1,02	26,6	66,8/81,1	8,6	0,36	6,4	0,50	244	17,0	21

Из таблицы 1 следует, что разработанные продукты обладают повышенными смазочными свойствами, оказывают минимальное воздействие на реологические параметры, снижают фильтрацию. Оптимальной является добавка в концентрации от 1 до 3 % масс. Необходимо отметить, что ввод реагентов в базовый раствор на водной основе приводит к пенообразованию и повышению кислотности. В связи с этим необходима дополнительная его обработка пеногасящим и щелочным реагентами.

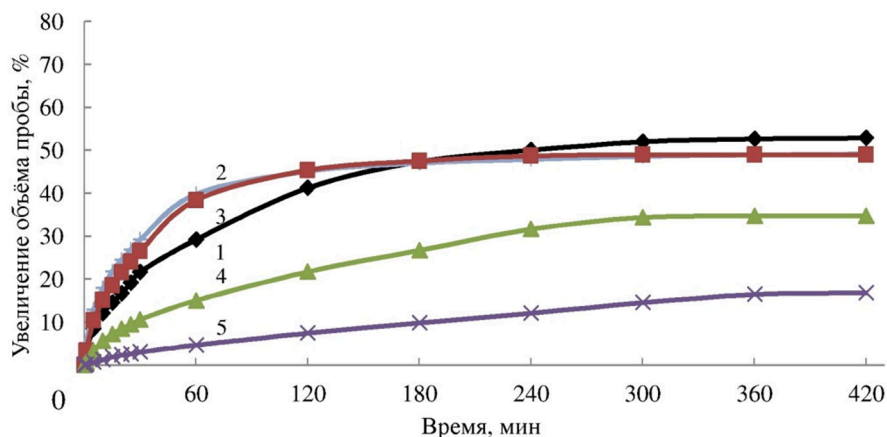
Для оценки степени загрязнения продуктивных пластов при использовании разработанных продуктов проведено исследование поверхностного натяжения водных растворов с добавками ПСМ, ПСД, ПСТ различных концентраций (рис. 2). Из этих данных следует, что все три продукта дают почти равное снижение поверхностного натяжения. Наиболее эффективное снижение поверхностного натяжения (от 47,3 % до 69,5 %) происходит при содержании добавки в воде от 0,1 до 0,5 % масс. На основании проведённых исследований можно сделать вывод, что синтезированные реагенты можно использовать при бурении продуктивных горизонтов.



**Рисунок 2** – Зависимость поверхностного натяжения на поверхности керосин-вода от содержания в воде различных концентраций: 1 – ПСМ; 2 – ПСД; 3 – ПСТ

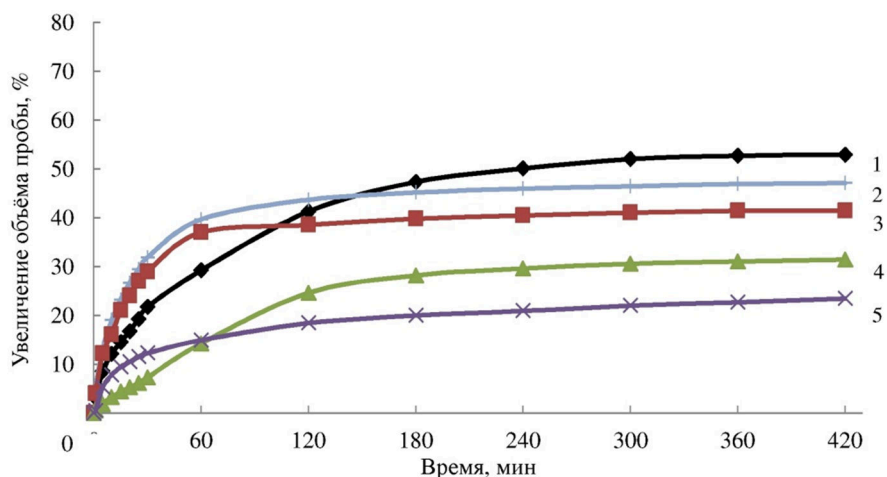
Известно, что ОТП является ингибитором набухания глинистых пород [13-14]. Для оценки ингибирующих свойств образцы были протестированы на линейном тестере набухания в динамических условиях при двух температурах: 25 °С и 80 °С. Исследована динамика набухания глинистой породы в условиях малых глубин бурения при 25 °С. Постоянная циркуляция раствора в ячейке тестера продольного набухания имитирует условия воздействия на БР породы при циркуляции в скважине.

Для исследований при 25 °С (рис. 3, 4, 5) использованы вода и водные БР с концентрациями реагентов 0,5; 1,0; 3,0 и 10,0 %. Дополнительно проведено исследование влияния более широкого диапазона концентраций ПСМ в воде на процесс набухания богандинского глинопорошка.



**Рисунок 3** – Динамика набухания богандинского глинопорошка при 25°С в водных растворах, с массовым содержанием ПСМ: 1 – дистиллированная вода; 2 – 0,5 %; 3 – 1,0 %; 4 – 3,0 %; 5 – 10,0 %

При увеличении концентрации реагентов более 1,0 % в дистиллированной воде происходит изменение типа набухания глинопорошка. При более высоких концентрациях раствора ПСД угол наклона касательных к кривым набухания имеет меньший угол по сравнению с водой. Пик набухания приходится на 180–220 минут. Далее происходит стабилизация системы и объемное набухание глинопорошка в течение следующих 200–240 минут не превышает 2,5 %.



**Рисунок 4** – Динамика набухания богандинского глинопорошка при 25 °С в водных растворах, с содержанием ПСД: 1 – дистиллированная вода; 2 – 0,5 %; 3 – 1,0 %; 4 – 3,0 %; 5 – 10,0 %

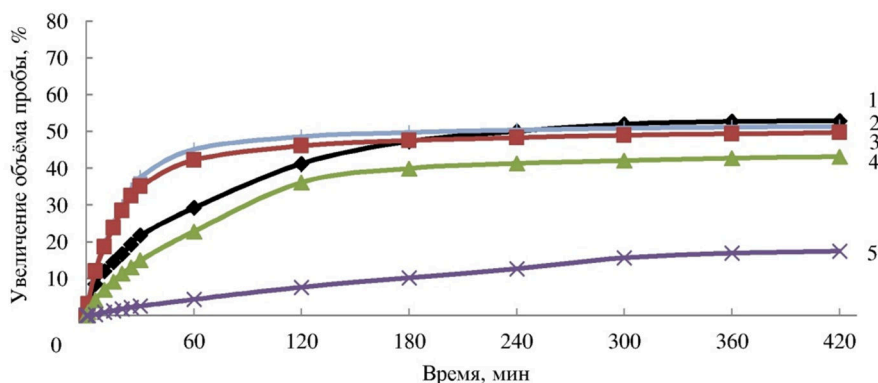
Снижение набухания глинопорошка при 25°С в растворах с содержанием ПСД 3,0 % и 10,0 % относительно набухания глинопорошка в дистиллированной воде отмечено в 1,67 и 2,31 раза соответственно.

По данным рисунка 4 следует, что наиболее эффективными являются добавки ПСД от 1,0 до 10,0 %.

В сравнении с дистиллированной водой, при длительности проведения эксперимента более 250 часов, растворы с различной концентрацией ПСТ снижают величину объемного набухания глинопорошка. В первые часы набухания растворы при содержании ПСТ в дистиллированной воде менее 3,0 % имеют аналогичный или больший угол наклона кривых набухания, что указывает на то, что данные растворы в начальный период набухания действуют в качестве смачивателей и способствуют быстрому проникновению флюида в образец глинопорошка по микротрещинам и свободным поровым каналам.

По данным рисунка 5 следует, что наиболее эффективными являются добавки ПСТ от 3,0 до 10,0 %.

По полученным данным можно сделать вывод о том, что эффективной можно считать добавку порядка 1,0 %. Добавки в дистиллированную воду в количестве 0,10; 0,25; 0,50 и 1,00 % снижают набухание глинопорошка в 1,067; 1,070; 1,075 и 1,080 раз соответственно. При добавке 3,0 % и 10,0 % отмечается снижение в 1,523 и 3,139 раза соответственно.



**Рисунок 5** – Динамика набухания богандинского глинопорошка при 25 °С в водных растворах, с массовым содержанием ПСТ: 1 – дистиллированная вода; 2 – 0,5 %; 3 – 1,0 %; 4 – 3,0 %; 5 – 10,0 %

Результаты исследований свидетельствуют, что синтезированные продукты обладают высоким ингибирующим эффектом. Их использование в БР на водной основе позволит снизить вероятность возникновения аварийных ситуаций при разбурировании глинистых пород, уменьшить расход реагентов, улучшить смазочные свойства БР, понизить их показатель фильтрации и предотвратить загрязнение продуктивных пластов фильтратом бурового раствора.

**Литература:**

1. Зинченко О.Д. Промывочные жидкости для бурения в глинисто-солевых отложениях // Управление качеством в нефтегазовом комплексе. – 2013. – № 3. – С. 58–60.
2. Исследование ингибирующих свойств реагентов для обработки буровых растворов при бурении глинистых пород на НГКМ Заполярья / Н.Г. Кашкаров [и др.] // Обзорная информация. Серия: Геология, бурение, разработка и эксплуатация газовых и газоконденсатных месторождений. – М. : ООО «Газпром экспо», 2010. – 144 с.
3. Курдюков А.В., Ядгаров Х.А. Предупреждение разупрочнения глинистых пород // Управление качеством в нефтегазовом комплексе. – 2017. – № 3. – С. 77–81.
4. Разработка мероприятий, обеспечивающих безаварийную проводку скважин в интервале залегания пород Фроловской свиты / В.И. Рассадников [и др.] // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. – 2015. – № 5. – С. 64–67.
5. Соловьев Н.В., Степанов К.В. Мембранообразующая способность полимерных БР при набухании глинодержающих горных пород // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2007. – № 10. – С. 84–93.
6. Третьяк А.Я., Савенок О.В., Рыбальченко Ю.М. Буровые промывочные жидкости / Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова. – Новочеркасск, 2014.
7. Уляшева Н.М., Вороник А.М., Михеев М.А. Буровые растворы с пониженными диспергирующими свойствами для вскрытия высококоллоидальных глинистых пород // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. – 2009. – № 9. – С. 25–28.
8. Усманов Р.А., Хузина Л.Б., Голубь С.И. Лабораторные исследования пластифицирующего, высокоингибируемого бурового раствора для кыновских аргиллитов // Территория Нефтегаз. – 2015. – № 9. – С. 14–18.
9. Балаба В.И. Оценка соответствия при строительстве скважин // Управление качеством в нефтегазовом комплексе. – 2010. – № 1. – С. 41–46.
10. Беленко Е.В. Общие технологические принципы промывки скважин // Вестник Ассоциации буровых подрядчиков. – 2010. – № 3. – С. 2–7.
11. Растегаев Б.А. Современный подход к проектированию ингибирующих свойств буровых растворов для проводки скважин в сложных геолого-технических условиях // Территория Нефтегаз. – 2009. – № 6. – С. 14–17.
12. Пуля Ю.А., Егорова Е.В. Теоретические предпосылки применения ингибирующей добавки к буровым растворам на основе талового пека // Вестник СевКавГТУ. – 2007. – № 4 (13). – С. 61–63.
13. Применение таллового масла и его производных в нефтегазовой отрасли / А.Ю. Царьков [и др.] // Экспозиция Нефть Газ. – 2012. – № 2 (20). – С. 8–10.

**References:**

1. Zinchenko O.D. Flushing liquids for drilling in clay and salt deposits // Management of quality in an oil and gas complex. – 2013. – № 3. – P. 58–60.
2. A research of the inhibiting properties of reagents for processing of boring solutions when drilling clay breeds on the OGCF of the Polar region / N.G. Kashkarov [etc.] // Survey information. Series: Geology, drilling, development and operation of gas and gas-condensate fields. – M. : LLC Gazprom of an Expo, 2010. – 144 p.
3. Kurdyukov A.V., Yadgarov H.A. Prevention of a razuprochneniye of clay breeds//Management of quality in an oil and gas complex. – 2017. – № 3. – P. 77–81.



4. Development of the actions providing accident-free conducting of wells in the range of bedding of breeds of Frolovsky suite / V.I. Rassadnikov [etc.] // News of higher educational institutions. Oil and gas. – 2015. – № 5. – P. 64–67.
5. Soloviev N.V., Stepanov K.V. Membranoobrazuyushchaya ability of polymeric BR when swelling clay-containing rocks/the Mountain information and analytical bulletin (the scientific and technical magazine). – 2007. – № 10. – P. 84–93.
6. Tretiak A.Ya., Savenok O.V., Rybalchenko Yu.M. Boring flushing liquids / Southern Russian state polytechnical university (NPI) of M.I. Platov. – Novocherkassk, 2014.
7. Ulyasheva N.M., Voronik A.M., Mikheyev M.A. Boring solutions with the lowered dispersing properties for opening of high-colloid clay breeds // Construction of oil and gas wells by land and by sea. – 2009. – № 9. – P. 25–28.
8. Usmanov R.A., Huzina L.B., Golub S.I. Laboratory researches of the plasticizing, high-inhibited drilling mud fluid for kynovsky soapstones // Territory Neftegaz. – 2015. – № 9. – P. 14–18.
9. Balaba V.I. Compliance assessment at construction of wells // Quality management in an oil and gas complex. – 2010. – № 1. – P. 41–46.
10. Belenko E.V. General technological principles of washing of wells//Bulletin of Association of boring contractors. – 2010. – № 3. – P. 2–7.
11. Rastegayev B.A. Modern approach to design of the inhibiting properties of boring solutions for conducting of wells in difficult geological specifications // Territory Neftegaz. – 2009. – № 6. – P. 14–17.
12. Pulya Yu.A., Egorov E.V. Theoretical prerequisites of use of the inhibiting additive to boring solutions on the basis of tall pitch // Messenger of SEVKAVGTU. – 2007. – № 4 (13). – P. 61–63.
13. Use of tall oil and its derivatives in oil and gas branch / A.Yu. Tsarkov [etc.] // Exposition Oil Gas. – 2012. – № 2 (20). – P. 8–10.