



УДК 622.48.01

ВЯЗКОСТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ ПРИМЕНЯЕМЫХ В БУРОВЫХ РАСТВОРАХ

THE PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERISTIC POLYMER APPLICABLE IN BORE SOLUTION

Хасанова Ойдин Ташпулатовна

старший преподаватель кафедры «БЖД»,
Ташкентский государственный технический университет
id.yug2016@gmail.com

Chasanova Oydin Tashpulatovna

Senior Teacher of health
and safety department,
Tashkent state technical university
id.yug2016@gmail.com

Аннотация. Исследованы физико-химические свойства новых сополимеров полученных на основе ГИПАН и лигнофосфата, и сополимеров с различными четвертичными солями. Исследование вязкостных характеристик водных растворов сополимеров показало, что они являются типичными полиэлектролитами.

Annotation. Explored physic-chemical characteristic new copolymers got on base GI-PAN and lignophosphat, and copolymers with different quaternairing salt. The study velocity features water solution copolymers has shown that they are a typical polyelectrolyte.

Ключевые слова: стабилизатор, буровой раствор, удельная вязкость, плотность, дисперсность, взвешенное состояние, глобула, фибриллярная структура.

Keywords: stabilizer bore solution, specific viscosity, density, dispersing, condition, globule, fibrillating structure.

Основной функцией бурового раствора является также очистка забоя от разрушенной долотом породы и вынос шлама из скважины. Чем быстрее удаляются потоком бурового раствора осколки породы с забоя, тем эффективнее работает долото. Требование удалять шлам с забоя – обязательное, так как в противном случае невозможно обеспечить углубление ствола скважины. Для улучшения очистки забоя на практике увеличивают вязкость бурового раствора или его подачу к забою через насадки долота. Наиболее предпочтителен второй метод, так как увеличение вязкости раствора сопровождается снижением скорости бурения и ростом энергетических затрат. Однако и второй метод в каждом конкретном случае требует технико-экономического обоснования, так как при повышении скорости циркуляции интенсифицируется размыв стенок ствола, в результате чего увеличивается количество шлама в буровом растворе, растет каверзность ствола [1]. Эти отрицательные явления приводят к снижению эффективности работы оборудования для очистки буровых растворов, увеличению затрат на ремонт насосов и вертлюгов, перерасходу материалов на приготовление и обработку буровых растворов, излишним энергетическим затратам, ухудшению качества крепления скважин. Таким образом, величина подачи бурового раствора к забою скважины должна иметь технико-экономическое обоснование в соответствии с конкретными геолого-техническими условиями бурения и выбираться в оптимальных пределах. Обязательное требование к процессу промывки скважин – выполнение функции транспортирования шлама на дневную поверхность. Очевидно, чем выше скорость циркуляции, плотность и вязкость бурового раствора, тем более интенсивно осуществляется гидротранспорт шлама от забоя на дневную поверхность. Поэтому регулировать скорость выноса шлама из скважины можно, изменяя подачу насосов, плотность и вязкость бурового раствора. Но с увеличением вязкости и плотности раствора ухудшаются условия работы долота, возрастает гидростатическое и гидродинамическое давление на пласты, что может привести к поглощениям бурового раствора, другим осложнениям и даже авариям. Несколько безопасней интенсифицировать гидротранспорт шлама на дневную поверхность, повышая скорость циркуляции в кольцевом пространстве. Однако и скорость циркуляции должна быть ограничена сверху, чтобы избежать размыва ствола, больших потерь напора, значительного превышения гидродинамического давления в скважине над гидростатическим.

Поэтому в нефтегазовой промышленности большой проблемой является регулирование структурно-механических, реологических и фильтрационных свойств буровых растворов, используемых при разбуривании нефтегазовых скважин [1]. В свете вышесказанного, в настоящее время остро стоит проблема создания новых, высокоэффективных и доступных буровых растворов, т.к. буровые растворы выполняют функции, которые определяют не только успешность и скорость бурения, но и ввод скважины в эксплуатацию с максимальной продуктивностью. При этом на эксплуатационные свойства буровых растворов большое влияние оказывают применяемые полимеры. Поэтому представляло определенный интерес исследование физико-химических свойств новых полимеров, рекомендованных нами для применения в качестве стабилизаторов буровых растворов. Как известно, большинство применяемых для этой цели полимеры представляют собой полиэлектролиты, полианионного, поли-



катионного или амфотерного характера. Степень диссоциации водных растворов полиэлектролитов связана с ионной силой раствора. С изменением последней, изменяется и форма макромолекул полиэлектролитов. Следовательно, должны меняться и их эксплуатационные, например, структурообразующие, коагулирующие свойства.

Для этой цели были изучены физико-химические свойства разработанных реагентов-стабилизаторов, на основе сополимеризации гидролизованного полиакрилонитрила (ГИПАН) с лигнофосфатами, а также мономерными четвертичными аммониевыми (ЧАС) и фосфониевыми (ЧФС) солями, полученными на основе отходов химической промышленности.

Установлено, что с увеличением числа кинетических единиц в растворе в результате диссоциации и изменения формы макромолекулы полимера приводят к изменению его гидродинамических свойств. Это явление характерно для неорганических полимеров [2], для некоторых типов координационных полимеров [3] и органических полиэлектролитов [4].

Изучению физико-химические свойства водных растворов полимеров посвящено огромное количество работ. Наиболее распространенным методом является определение вязкости растворов полимеров. Она зависит, прежде всего, от объема, занимаемого макромолекулой в растворе, величины молекулярной массы, характера взаимодействия растворителя с полимером, строения полимера и концентрации раствора.

При исследовании вязкости сильно разбавленных растворов синтезированного нами сополимера обнаружено, что разработанные сополимеры, начиная с некоторой критической концентрации, показывают отклонение приведенной вязкости от линейной зависимости. Обычно в этих случаях на кривых появляются экстремумы, причина которой объясняется тем, что при больших разбавленных растворах степень ионизации макромолекул повышается. Благодаря этому макромолекулярные клубки распрямляются, становятся более рыхлыми, что ведет к увеличению вязкости.

Таблица 1 – Изменение удельной вязкости и pH растворов в зависимости от концентрации

Концентрация растворов сополимеров, %	ГИПАН+лигнофосфат		ГИПАН+ЧАС		ГИПАН+ЧФС	
	pH	η , г/л	pH	η , г/л	pH	η , г/л
0,001	7,1	0,03	6,9	0,03	6,9	0,06
0,01	7,2	0,06	6,6	0,07	7,2	0,12
0,05	7,3	0,09	6,2	0,09	7,5	0,18
0,1	7,4	0,12	6,1	0,14	7,8	0,22
0,5	–	0,15	6,0	0,19	8,0	0,24
1,0	–	0,19	5,8	0,22	8,2	0,28

В.Г. Альдошин и С.Я. Френкель [5] отмечают, что полимеры на основе полиакриламида в водном растворе постепенно гидролизуются до аммониевой соли полиакриловой кислоты и превращается в полиэлектролит. Установлено, что в разбавленных растворах синтезированные сополимеры ионизированы полностью, но из-за сравнительного небольшого количества свободных карбоксильных групп в его составе эффект ионизации не слишком выражен. Изучение зависимости вязкости от pH и концентрации растворов сополимеров показало, что ростом концентрации сополимера в растворе значение pH изменяется незначительно (табл. 1). Несколько сильнее концентрация отражается на значениях pH сополимера на основе гидролизованного полиакрилонитрила (ГИПАН) с мономерными четвертичными солями, что по-видимому, связано с различной методикой их синтеза.

Характер изменения зависимости η , уд от концентрации в растворах оказался одинаковым. Однако резкое структурирование в растворе ГИПАН+лигнофосфат по сравнению с другими сополимерами ГИПАНА происходит в области больших концентрации, что вызвано, по-видимому, различиями в функциональном составе и величинах молекулярных масс сополимеров. Электронно-микроскопическими исследованиями установлено, что для растворов свежее синтезированных сополимеров характерен свернутый тип структуры в виде бесформенных агрегатов, изменяющихся в зависимости от концентрации сополимеров, система в этом случае является гомогенной. Со временем (в течение более 10 часов) в системе происходит ориентация, особенно в концентрированных растворах. При дальнейшем старении (более 1 месяца) раствора возникает второй тип структуры – фибриллярные надмолекулярные образования. Благодаря чему гомогенная система становится микрогетерогенной. Процессы старения с образованием фибриллярной структуры имеют место также в порошкообразных сополимерах ГИПАНА с лигнофосфатом. По-видимому, глобулярный тип структуры обуславливается незначительной степенью электролитической диссоциации групп $-\text{CON}^+\text{H}_3$ и низкой их гидратацией.

Старение сополимеров и его растворов связано с омылением амидных групп, что может быть подтверждено увеличением pH водных растворов с уменьшением концентрации. Благодаря омыле-



нию амидной группы в цепи макромолекулы сополимера возникают новые функциональные группы – COONH_4 , степень диссоциации которых во много раз больше, чем амидных групп. Из-за электростатического отталкивания одноименно заряженных групп COO^- макромолекулы выпрямляются. При этом создаются благоприятные условия для возникновения связей между макромолекулами, что усиливает их взаимную ориентацию и приводят к формированию фибрилл. Нагревание оказывает на процесс структурообразования в растворах сополимеров такое же влияние, как и хранение. Так, при получасовом нагревании при $60\text{ }^\circ\text{C}$ 10 %-го свежеприготовленного раствора сополимера ГИПАНА с лигнофосфатом наблюдается такое же ускорение фибриллообразования, как при старении раствора, такое явление отсутствует при нагревании растворов сополимеров ГИПАНА с четвертичными солями. Это, по-видимому, объясняется координационным строением последних, а также наличием надмолекулярной структуры.

Электронно-микроскопическое исследование и других продуктов ГИПАНА показало, что они являются микрогетерогенными и состоят из разнообразных агрегатов макромолекул. Они соединены в агрегаты различных форм, изменяющиеся в зависимости от концентрации растворов сополимеров. В концентрированных растворах наблюдаются сгустки различной плотности, с переходом от высокой концентрации к низкой создаются благоприятные условия пленкообразования. Дальнейшее разбавление приводит к разрушению пленок. Конечным элементом этого процесса является фибриллярная структура, состоящая из ориентированных распрямленных пучков макромолекул. При старении растворов происходит упорядочение фибриллярных структурных элементов. Для продукта 26-часового гидролиза на электронной микрофотографии раствора видны волокна, состоящие из фибрилл. Появлением таких волокнистых структур, по-видимому обусловлено дальнейшим гидролизом амидных групп в щелочной среде. Исследование структурно-механических свойств растворов сополимеров показало, что при концентрации свыше 1 % они дают реологические кривые, характерные для жидкообразных гидрофильных систем.

По молекулярно-кинетической теории Ребиндера, внутреннее сцепление тел в сополимере обусловлено силами взаимодействия молекул. Внутри сополимера, эти силы уравновешены. Силы притяжения молекул, расположенных на поверхности раздела двух фаз, стабильно уравновешены. В результате избытка сил притяжения со стороны жидкости молекулы с границы раздела стремятся втянуться внутрь, поэтому поверхность раздела стремится к уменьшению. В связи с этим поверхностные молекулы на разделе фаз обладают некоторой некомпенсированной избыточной энергией, называемой поверхностной. Поверхностное натяжение, в данном случае на примере разработанного сополимера, можно представить как работу образования 1 м^2 поверхности (Дж/м^2). Таким образом, разработанные нами сополимеры на основе отхода химической промышленности, проявляет свойства ПАВ и полиэлектролитов, т.е. в определенной степени понижает поверхностное натяжение. В ходе проведенных экспериментов было выявлено, что разработанный сополимер, повышает смачиваемость дисперсных систем, что имеет большое значение в прикладных сферах буровых растворов. Смачивание, характеризующееся величиной краевого угла водного раствора сополимера твердого тела можно рассматривать как результат действия сил поверхностного натяжения.

Литература:

1. Ковалев А.Ф., Туболкин О.С. Буровые и тампонажные растворы. – М. : Недра, 1992. – 342 с.
2. Рязанов В.С. Энциклопедия буровых растворов. – М. : Бурение, 2006. – 540 с.
3. Аветисов И.А., Анципов Ю.А. Технология бурения скважин. – М. : Бурение, 2003. – 322 с.
4. Салаватов А.Н., Танатаров А.В. Буровые расворы специального назначения. – Уфа : Нефтехимик, 2004. – 260 с.
5. Альдошин В.Г., Френкель С.Я. // Высокомолекулярные соединения. – 1960. – Т. 2. – № 3. – С. 68–74.

References:

1. Kovalyova A.F., Tubolkin O.S. Boring and grouting solutions. – M. : Nedra, 1992. – 342 p.
2. Ryazanov V.S. Encyclopedia of boring solutions. – M. : Burenie, 2006. – 540 p.
3. Avetisov I.A., Antsipov Yu.A. Tekhnologiya of well-drilling. – M. : Burenie, 2003. – 322 p.
4. Salavatov A.N., Tanatarov A.V. Boring rasvor of a special purpose. – Ufa : Petrochemist, 2004. – 260 p.
5. Aldoshin V.G., Frenkel S.Ya. // High-molecular connections. – 1960. – V. 2. – № 3. – P. 68–74.