



УДК 546

ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ ПРИМЕНЯЕМЫХ В БУРОВЫХ РАСТВОРАХ

STUDY PHYSIC-CHEMICAL CHARACTERISTIC SOME POLYMERS APPLICABLE IN BORE SOLUTION

Гаибназаров Суннатилла Баходиржонович

кандидат технических наук, доцент,
заместитель декана
горно-металлургического факультета,
ТашГТУ им. И. Каримова
bjd1962@mail.ru

Gaibnazarov Sunnatilla Bakhodirojonovich

PhD, Associate Professor,
Deputy Dean of the Mining
and Metallurgical Faculty,
Tashkent State Technical University
named after I. Karimov
bjd1962@mail.ru

Аннотация. В статье приведены результаты исследования физико-химических свойств новых сополимеров, синтезированных на основе отходов химической промышленности и местных сырьевых ресурсов. У водных растворов сополимера относительная вязкость сильно растет с увеличением концентрации, аномалия вязкости наблюдается уже в области сильно разбавленных растворов, причем для сополимера она выражена сильнее, чем для лигнина и лигносульфоната.

Annotation. In article are brought results of the study physic-chemical characteristic new copolymers synthesized on base departure to chemical industry and local raw materials resource. Beside water solution copolymer relative viscosity powerfully grows with increase the concentrations; anomaly to viscosity exists already in the field of powerfully diluted solution moreover for copolymer she denominated strong, than for lignin and lignosulphonat.

Ключевые слова: полимер, песок, почвогрунт, водорастворимый полимер, фильтрация, водоотдача, осадок, тиксотропность, вязкость, плотность.

Keywords: polymer, sand, ground, water solution polymer, filtering, water recoil, sediment, tixotroping, viscosity, density.

Поиск и разведка месторождений нефти и газа в Республике Узбекистан на новых площадях и рост глубин бурения предопределили объективную необходимость в совершенствовании составов буровых растворов. При этом используемая буровая промывочная жидкость должна обладать определенными реологическими, физико-химическими и технологическими свойствами в зависимости от геологического строения разреза скважины и минерализации вскрываемых ею пластов вод, стойкими к воздействиям агрессивных флюидов [1–3]. На прикладные свойства буровых растворов огромное влияние оказывает природа применяемых полимеров.

В этом аспекте представляло интерес изучение физико-химических свойств разработанных нами на основе отходов водорастворимых полимеров, которые как нам кажется, могут найти широкое применение в перспективе в приготовлении буровых растворов, в особенности устойчивых к воздействию агрессивных флюидов.

В качестве объекта исследований были применены сополимеры отходов процессов делинтации семян хлопчатника с ГИПАН, а также некоторые отходы химических предприятий нашей республики, такие как – лигнин, лигносульфонат и др. Продукт реакции сополимеризации отхода процессов делинтации семян хлопчатника с ГИПАН представляет собой очень вязкие неокрашенные либо окрашенные в янтарный цвет жидкости, со специфическим запахом, их физико-химические характеристики полностью идентифицированы.

Наиболее распространенным методом является определение вязкости растворов полимеров. При изучении вязкости сильно разбавленных растворов было обнаружено, что многие полимеры, начиная с некоторой «критической концентрации» показывают отклонение приведенной вязкости от линейной зависимости. Обычно в этих случаях на кривых появляются экстремумы, причины, возникновения которых заключается в электростатическом отталкивании одноименно заряженных фрагментов макромолекулы. В разбавленных растворах сополимер ионизирован почти полностью, но из-за сравнительно небольшого количества свободных карбоксильных групп в его составе эффект ионизации не слишком выражен. Изучение зависимости вязкости и pH от концентрации растворов сополимеров и природных полимеров показало, что с ростом концентрации сополимера в растворе значение pH изменяется незначительно (табл. 1). Несколько сильнее концентрация отражается на значениях pH лигнина и лигносульфоната, что по-видимому, связано с различной методикой их получения. Характер изменения зависимости вязкости от концентрации в растворах оказался одинаковым. Однако резкое структурирование в растворе сополимера с акрилонитрильными фрагментами происходит в



области больших концентрации, что вызвано, по-видимому, различиями в функциональном составе и величинах молекулярных масс полимеров.

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

№	Концентрация растворов полимеров, %	сополимер		лигнин		лигносульфонат	
		pH	уд. η	pH	уд. η	pH	уд. η
1	0,005	6,0	0,10	7,1	–	–	–
2	0,010	6,0	0,12	7,1	–	–	–
3	0,05	6,1	0,14	7,1	–	–	–
4	0,10	6,1	0,16	7,2	0,1	0,11	0,08
5	0,5	6,2	0,20	7,2	0,11	0,12	0,09
6	1,0	6,4	0,22	7,4	0,12	0,12	0,1

Электронно-микроскопическими исследованиями установлено, что для растворов свежеприготовленного сополимера характерен свернутый тип структуры в виде бесформенных агрегатов, изменяющихся в зависимости от концентрации сополимера, система в этом случае является гомогенной. Со временем (в течение 5 час) в системе происходит ориентация, особенно в концентрированных растворах. При дальнейшем хранении раствора (после 24 часа), возникает второй тип структуры – фибриллярные надмолекулярные образования, благодаря чему гомогенная система становится микрогетерогенной. По-видимому, глобулярный тип структуры обуславливается незначительной степенью электролитической диссоциации функциональных групп и низкой их гидратацией. Старение сополимеров и их растворов связано с омылением амидных групп, что может быть подтверждено увеличением pH водных растворов с уменьшением концентрации. Благодаря омылению амидной группы в цепи макромолекулы сополимера возникают новые функциональные группы, 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 приводит к формированию фибрилл.

При этом было установлено, что нагревание оказывает на процесс структурирования в растворах сополимеров такое же влияние, как и хранение. Так, при получасовом нагревании при 60 °С 10 %-ного свежеприготовленного раствора сополимера наблюдается такое же ускорение фибриллообразования, как при хранении раствора. Исследование изменение вязкости и pH растворов сополимеров в зависимости от концентрации показало, что они обладают слабощелочной реакцией, возрастающей с повышением содержания сополимера в растворе. У водных растворов сополимера относительная вязкость сильно растет с увеличением концентрации, аномалия вязкости наблюдается уже в области сильно разбавленных растворов, причем для сополимера она выражена сильнее, чем для лигнина и лигносульфоната. Аномалия вязкости сополимера, даже сильно разбавленных растворов обусловлена наличием в них надмолекулярных структур. Электронно-микроскопическое исследование лигнина и лигносульфоната показало, что они являются микрогетерогенными и состоят из разнообразных агрегатов макромолекул – глобул и фибрилл. Они соединены в агрегаты различных форм, изменяющихся в зависимости от концентрации раствора природных полимеров. В концентрированных растворах наблюдаются сгустки различной плотности, с переходом от высокой концентрации к низкой создаются благоприятные условия для клеобразования. Дальнейшее разбавление приводит к деструкции клея.

При хранении растворов сополимеров происходит упорядочение фибриллярных структурных элементов. Для продуктов 24-часового гидролиза на электронной микрофотографии раствора, видны волокна, состоящие из фибрилл. Появление таких волокнистых структур (выпрямление пучков макромолекул), по-видимому, обусловлено дальнейшим гидролизом амидных групп в щелочной среде, о чем говорилось выше.

В ходе исследования было установлено, что взаимодействие разработанного нами водорастворимого сополимера с дисперсными частицами зависит от многих факторов: концентрации сополимера и минеральной суспензии, присутствия электролитов, температуры, засоленности и др. Среди минеральных суспензии систематически и подробно изучены почвенные и глинистые суспензии, завезенные Навбахорского, Риштанского, Чустского месторождений. Так, влияние разработанного нами сополимера по аналогии с полиакриламидом (ПАА) показал, что полимерные препараты вступают во взаимодействие с почвенными частицами, вследствие чего в суспензии возникает структура. pH почвенной суспензии в присутствии этих полимеров не изменяется, что по-видимому, связано с буферным влиянием почвы на изменение концентрации водородных ионов в смеси. Относительная величина объема осадка почвенной суспензии под влиянием синтезированных нами сополимеров изменяет-



ся одинаково. Однако, в случае промышленного полимера ПАА почвенной суспензии больше. Увеличение объема осадка с ростом содержания рассматриваемых полимеров изменяется не симбатно со скоростью фильтрации. Последняя проходит через минимум при концентрации полимера, равной 0,05 %, это может быть связано с тем, что при малых концентрациях сополимера не все частицы агрегируются, оставшиеся частицы закупоривают поры и тем самым уменьшается скорость прохождения жидкости через слой осадка. Когда все частицы связаны, отструктурирование приводит к повышению скорости фильтрации жидкой фазы. Что касается разработанного ВРП, то здесь с увеличением концентрации полимера и объем осадка и скорость фильтрации возрастают. По-видимому, этот сополимер лучше сорбируется почвенными частицами. Это обусловлено тем, что под влиянием полиэлектролита, во-первых, может происходить пептизация почвенных частиц, и, следовательно, закупорка пор более мелкими частицами, во-вторых, экранизация поверхности частиц полимером. Вследствие этого создаются благоприятные условия для скольжения частиц друг относительно друга и возникновение плотной упаковки, тормозящей прохождение жидкой фазы через слой осадка. Однако если бы произошло пептизация, объем осадка должен был бы непрерывно уменьшаться, дисперсионная среда была бы мутной, а этого не наблюдается. Отмеченное в опытах уменьшение удельной вязкости фильтрата почвы по сравнению с исходными растворами лигнина и лигносульфоната подтверждает правильность второго предположения – происходит обволакивание поверхности почвенных частиц полимером. Гранулометрический состав почвы влияет на процесс склеивания микроагрегатов. На фоне хлористого кальция частицы почвы разных размеров образуют наиболее рыхлые осадки в присутствии сополимера.

Методом седиментационного анализа изучалось влияние синтезированного нами сополимера на дисперсность различных минеральных суспензии. Опыты проводили с 0,2 %-ным суспензиями, которым через 24 часа после приготовления добавляли растворы сополимера в соответствующих дозировках. Влияние изучали в кинетике через 5, 10, 15 и т.д. минут. Выявлено, что под влиянием сополимера изменяются степень дисперсности и другие величины, связанные с размерами частиц суспензии. Равновесие устанавливается уже после 5 минутного контакта суспензии с полимером. Независимо от вида минеральной системы радиус наивероятнейших частиц увеличивается, что свидетельствует об агрегировании частиц дисперсной фазы под влиянием полимерной добавки. Агрегирование дисперсной фазы происходит в пределах оптимальной дозировки полимера. Дальнейшее повышение концентрации сополимера способствует увеличению дисперсности и, соответственно, уменьшению величины наивероятнейшего радиуса частиц, что может являться следствием распада сформировавшихся агрегатов под влиянием полиэлектролита и стабилизация частиц суспензии.

Таким образом, структурирование в минеральных суспензиях под влиянием сополимера находится в сложной зависимости от концентрации сополимера. Результаты исследований физико-химических свойств новых сополимеров, а также их влияние на формирование устойчивых к воздействию агрессивных флюидов агрегатов показали, что разработанные нами сополимеры в значительной мере создают благоприятные условия для обеспечения устойчивости стенок скважины. Выявлены основные прикладные, физико-химические и реологические свойства буровых растворов. Практическое применение разработки может решить многие экономические и технологические проблемы отрасли.

Литература:

1. 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, 2014. – С. 92–103.
2. Рязанов А.В. Энциклопедия буровых растворов. – М. : Недра, 2009. – 641 с.
3. Баранов В.С. Глинистые растворы в бурении. – М. : Гостоптехиздат, 2013. – 210 с.
4. Ковалев А.Ф., Туболкин О.С. Буровые и тампонажные растворы. – М. : Недра, 2012. – 342 с.

References:

1. Bulatov A.I., Magazov R.R., Shamanov S.A. The influence of indicators of the properties of the drilling fluid and their types on the drilling rate / scientific papers of the scientific and technical center LLC Kubangazprom. – Krasnodar, 2014. – P. 92–103.
2. Ryazanov A.V. Encyclopedia of drilling fluids. – M. : Nedra, 2009. – 641 p.
3. Baranov V.S. Clay solutions in drilling. – M. : Gostoptekhizdat, 2013. – 210 p.
4. Kovalev A.F., Tubolkin O.S. Drilling and cementing solutions. – M. : Nedra, 2012. – 342 p.