

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН
ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

На правах рукописи
УДК: 665.5

ГАЛЬЯНТ ВИКТОР АЛЕКСЕЕВИЧ

РАЗРАБОТКА ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ ХИМИЧЕСКИХ
РЕАГЕНТОВ ДЛЯ БУРОВЫХ РАСТВОРОВ

ДИССЕРТАЦИОННАЯ

работа на соискание ученой степени магистра по специальности
5А 522503 Процессы аппараты переработки нефти и газа

Научный руководитель,
к.х.н.

Тешабаева Э.У.

Представлено к защите на основании
решения заседания кафедры
«Химическая технология переработки нефти
и газа» № _____ от « _____ 2013 года
Заведующий кафедрой, к.х.н., старший
преподаватель

Зиядуллаев О.Э.

Допущен к защите

« _____ » _____ 2013 г.

Начальник отдела
«Магистратура», к.т.н., доцент

Мухаммедов К.Г.

ТАШКЕНТ-2013

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	11
1.1. Особенности горно-геологических условий проводки скважин в соленосных отложениях на месторождениях Юго-Западного Узбекистана.....	11
1.1.1. Солестойкие промывочные жидкости на водной основе с повышенной агрегативной и седиментационной устойчивостью для разбуривания соленосных отложений.....	11
1.1.2. Соленасыщенные промывочные жидкости для бурения хемогенных толщ.....	14
1.2. Химические реагенты – стабилизаторы буровых растворов из растительного сырья.....	20
1.3. Отход пивоваренных заводов – пивная дробина.....	24
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	28
2.1. Объекты исследования.....	28
2.1.1. Характеристика исходных материалов.....	28
2.2. Методы исследования	29
2.2.1. Исследование растворов полимеров методом Ик-спектроскопии.....	29
2.2.2. Дифференциально-термический анализ.....	30
2.2.3. Определение удельной электропроводимости. Кондуктометрия.....	32
2.2.4. Метод экспериментального определения поверхностного натяжения. Метод счёта капель (сталагмометрический).....	34
2.2.5. Методика контроля параметров буровых растворов.....	36
2.2.6. Исследование физических параметров разбавленных растворов полимеров.....	38
ГЛАВА 3. ПОЛУЧЕНИЕ НОВОГО РЕАГЕНТА-СТАБИЛИЗАТОРА ИЗ ОТХОДА РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ.....	40
3.1. Обоснование выбора исходного сырья.....	40

3.2.	Выбор оптимальной рецептуры и технологии получения реагента БУР	40
3.3.	Исследование физико-химических и коллоидно-химических свойств реагента БУР.....	44
3.4.	Исследование влияния реагента БУР на процессы коагуляционного структурообразования в глинистых суспензиях.....	50
ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛИЗИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ РЕАГЕНТА БУР ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ГЛИНИСТЫХ РАСТВОРОВ ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ПРИ БУРЕНИИ НЕФТЯНЫХ И ГАЗОВЫХ СКВАЖИН.....		
4.1.	Исследование стабилизирующей способности реагента БУР.....	53
4.2.	Мероприятия для продления срока службы реагента БУР.....	55
4.3.	Описание технологической схемы получения реагента БУР «холодным» способом.....	58
ЗАКЛЮЧЕНИЕ (ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ).....		
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....		
ПРИЛОЖЕНИЕ.....		

Введение

Важнейшим приоритетом для Узбекистана продолжает оставаться модернизация, техническое и технологическое перевооружение производства, ускоренное обновление ведущих отраслей экономики [1].

Основными задачами Республики Узбекистан при переходе на рыночную экономику являются ускорение научно-технического прогресса, переход на интенсивный путь развития, создание экспортоориентированной технологии и импортозамещающего сырья и материалов, рациональное и эффективное использование природных сырьевых ресурсов и отходов промышленных объектов в народном хозяйстве [2].

В Узбекистане для бурения глубоких скважин в сложных геологических условиях необходимы термо- и солеустойчивые буровые растворы, получаемые использованием местных глин и химических реагентов. Так например, на Гиссарском и Бухара-Хивинском прогибах, где на относительно большой глубине имеются мощные солевые отложения, кроме солевой и температурной агрессии наблюдаются еще и сероводородная. Для такой среды целесообразно использовать полиминеральные композиции глин с добавкой необходимых химических реагентов. [3]

Для суверенной Республики Узбекистан, обладающей значительными потенциальными ресурсами углеводородного сырья, одной из актуальных проблем является самообеспечение энергоносителями. Успешное решение данной проблемы во многом зависит от эффективности применения химических реагентов и материалов при обработке буровых и тампонажных растворов.

Актуальность работы. Несмотря на более чем сорокалетний опыт ведения буровых работ в районах Юга-Западного Узбекистана проблема приготовления и регулирования параметров буровых растворов с

использованием доступных отечественных реагентов остаётся актуальной и по сей день.

Практика проводки скважин на газоконденсатных месторождениях Юго-Западного Узбекистана показывают, что разбуривание соляно-ангидритовой толщи на них все еще остается сложным технологическим мероприятием, особенно при поступлении из них пересыщенных минерализованных рассолов - рапы.

В настоящее время, для решения данной проблемы предлагаются различные способы, например, такие как приготовление солестойких утяжеленных глинистых растворов плотностью 2000 — 2300 kg/m³, способных уравновесить горное давление, т.е. способ полного подавления притока в процессе разбуривания соляно-ангидритовой толщи, при котором в определенной степени исключается попадание рапы в промывочную жидкость. В этом случае требования к устойчивости реагентов к коагулирующему действию рапы значительно уменьшается.

Другим способом преодоления коагулирующего действия рапы является использование специальных реагентов стабилизаторов, которые способны ей противостоять. К числу последних относятся такие реагенты как полисахариды, (декстран, гипарин, полиглюкин и др.) а также акрилаты, содержащие неионогенные группы или сульфогруппы.

Одновременно, помимо промывочных жидкостей на водной основе, для указанных целей применяют и индеферентные к действию рапы растворы на нефтяной основе.

В последние годы, при бурении скважин в осложненных условиях, успешно применяются ингибирующие буровые растворы с высокой водоудерживающей и капсулирующей способностью, позволяющие резко сократить интенсивность осложнений и затраты времени на борьбу с осыпями и обвалами. Повышение водоудерживающей способности достигается введением в состав бурового раствора полимерных реагентов таких как: карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ), гидролизированный

полиакрилонитрил (ГИПАН), полиакриламид (ПАА), гидролизированный полиакриламид (реагент РС-2), также препараты К-4 и К-9 полученные на основе полиакрилонитрила.

Однако, хотя они имеют явные преимущества перед другими системами растворов (гумматными и лигнинсульфокислотными), эти буровые растворы не решают в полной мере основные задачи при бурении скважин: предотвращение осыпей, обвалов и повышение устойчивости глинистых пород.

Кроме того, при углублении скважин в условиях воздействия высокоминерализованных пластовых вод не обеспечивается коллоидно-химическая устойчивость этих растворов, так как происходит их взаимодействие с ионами многовалентных металлов, приводящее к интенсивному агрегированию содержащихся в них твердой фазы, что резко уменьшает водоудерживающую способность всей системы в целом. Поэтому, при контактировании таких буровых растворов с глинистыми породами жидкая среда раствора вызывает интенсивную гидратацию, набухание и размывание стенок скважин, что, в конечном счете, приводит к осложнениям - осыпям и обвалам. Исходя из вышеизложенного, создание более эффективных полимерных композиций на основе местного сырья для применения в бурении скважин, является весьма актуальной проблемой.

Степень изученности проблемы. В настоящее время при бурении, успешно применяются буровые растворы, которые благодаря полимерным добавкам обладают высокой водоудерживающей способностью, позволяющей сократить интенсивность осложнений. В геологических разрезах нефтяных и газовых месторождений, расположенных на Юге нашей страны, наиболее распространенными осложнениями являются потери устойчивости ствола скважин, которые проявляются в виде осыпей и обвалов глинистых пород. С ростом глубины наблюдается закономерное увеличение степени минерализации пластовых вод. В отдельных случаях, степень минерализации несколько снижается, что характерно в зонах аномально-

высоких пластовых давлений. В этих условиях применение полимерных буровых растворов сильно усложняется поэтому, на сегодняшний день приготовить специальные термосолестойкие буровые растворы для разбуривания породы осложненной рапопроявлениями, а также для вскрытия продуктивных пластов с аномально-высоким пластовым давлением, очень сложно. Наиболее широко в нашей республике и за рубежом в качестве полимерных добавок для этого используют водорастворимые акриловые полимеры. В связи с этим надо отметить работы в этой области проведенные академиком Ахмедовым К.С. и его школы в частности, реагенты серии «К», такие препараты как К-4 и К-9, полученные на основе полиакрилонитрила. Однако эти препараты и другие, природные и синтетические полимеры, применяемые для модификации буровых растворов обладают определенными недостатками, такими как высокая стоимость, неустойчивость в сильноминерализированных средах и другие.

В связи с этим проблема разработки технологии получения новых улучшенных полимерных композиций на основе местного сырья для модификации буровых растворов представляет большой научно-теоретический и практический интерес.

Целью работы является разработка технологии получения водорастворимого полимера из отходов местной промышленности, в частности отход пивоваренных заводов – пивной дробины, получение новых композиций на основе этого полимера и химически активных систем для применения в буровых растворах, исследование характера их взаимодействия с глинистыми и хемогенными горными породами и разработка на этой основе рецептур буровых растворов с ингибирующими свойствами.

Было установлено, что при взаимодействии с рядом органических щелочей (NaOH, KOH и NH₄OH) в определённых условиях может образоваться продукты способные стабилизировать глинистые растворы, а именно улучшить их эксплуатационные свойства, в частности оптимизировать структурно-механические параметры и понизить водоотдачу. Основываясь

на этом и было предложено использовать эти продукты для обработки глинистых растворов, применяемых в бурении скважин в качестве защитного реагента. Указанному реагенту было присвоено условное обозначение БУР, что означает сокращение слов белково-углеводный реагент.

Принимая во внимание, что в настоящее время на территории республики функционирует около восьми пивзаводов в том числе только в районе ведения буровых работ АК «Узбурнефтегаз» три, то вопрос, связанный с дефицитностью данного реагента отпадает само собой.

Задачи исследования:

В связи с поставленной целью задачами диссертации были:

- разработка нового полимерного реагента для стабилизации буровых растворов;
- разработка технологии, в том числе «экономной» технологии, получения нового полимерного реагента для обработки пресных и минерализованных буровых растворов и исследование его физико-химических и коллоидно-химических свойств;
- исследование влияния нового полимерного реагента на процессы коагуляционного структурообразования в глинистых суспензиях;
- исследование стабилизирующей способности нового реагента для приготовления глинистых растворов используемых при бурении нефтяных и газовых скважин;
- проведение экспериментальных исследований по определению ингибирующей способности пресных и минерализованных буровых растворов в условиях высокой и нормальной температур.

Объект и предмет исследования. Объектом исследования явились отход пивоваренных заводов – пивная дробина.

Предметом исследования явилось улучшение свойств буровых растворов используемых при бурении нефтяных и газовых скважин. Разработана технология получения новых полимерных композиций улучшающих свойства буровых растворов.

Методы исследования: ИК-спектроскопия, кондуктометрия, сталагмометрия, элементный и функциональный анализ и другие физико-химические методы.

Гипотеза исследования заключается в том, что полимерные композиции на основе отходов пивоваренных заводов, должны обладать повышенной эффективностью при улучшении свойств буровых растворов.

Научная новизна диссертации заключается в том, что полимерные композиции на основе отходов пивоваренных заводов, полученных на основе пивной дробины, должны обладать повышенной эффективностью при улучшении свойств буровых растворов, таких как снижение водоотдачи раствора, температурная стабильность, улучшение и стабилизация реологических характеристик. Предложена «экономная» технология получения реагента, не требующая подвода тепла, т.е. нагрева.

Личный вклад автора. Данная работа является самостоятельным исследованием в области разработки и получения полимерного реагента из отходов пищевой промышленности пивоваренных заводов. Автором непосредственно проведены экспериментальные исследования по разработке технологической схемы получения полимерного реагента из пивной дробины и получены композиции на его основе для буровых растворов, предотвращающих размывание стенки скважин в потенциально неустойчивых глинистых отложениях.

Научная и практическая значимость заключается в разработке технологии получения нового водорастворимого полимера на основе отходов пивоваренных заводов и в дальнейшем использование результатов разработки в промысловых условиях, что обеспечит существенное повышение устойчивости стенок скважин в потенциально неустойчивых глинистых отложениях нефтегазоносных областей Узбекистана.

Опубликованность результатов. По теме диссертации опубликовано 2 тезиса.

Структура и объем диссертации. Магистерская диссертация состоит из введения, литературного обзора, объектов и методов исследования, экспериментальной части, обсуждения собственных результатов эксперимента, выводов, списка литературы и опубликованных работ. В целом работа занимает 62 страниц компьютерного текста, включая иллюстрации из 16 рисунков и 9 таблиц.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Солестойкие промывочные жидкости на водной основе с повышенной агрегативной и седиментационной устойчивостью для разбуривания соленосных отложений

1.1.1. Особенности горно-геологических условий проводки скважин в соленосных отложениях на месторождениях Юго-Западного Узбекистана

Большинство нефтегазовых месторождений Юго-Западного Узбекистана приурочено к отложениям верхней юры, которые перекрываются мощными хемогенными отложениями киммеридж-титона в виде гипсов, ангидритов и каменной соли (Гаурданская свита). Верхняя часть свиты сложена в основном розовой крупно-кристаллической слоистой каменной солью с пропластками ангидрита, калийных и магниевых солей (карналлит и бишофит) с прослоями красной глины. Мощность этих отложений колеблется от 200 до 600 метров. В отложениях Гаурдакской свиты [4, 5] нередко встречаются линзы рапы с давлениями, в ряде случаев достигающими до полного горного.

Бурение скважин в хемогенных отложениях связано с преодолением ряда негативных явлений: отрицательного влияния солей на свойства бурового раствора; образование каверн и сужений в стволе скважины, связанных с растворением и пластическим течением солей, особенно таких высокорастворимых и сильнопластичных, как калийно-магниевые.

Различают несколько типов галоид-содержащих пород:

1. Каменная соль. Буровой раствор должен быть засолен с целью предотвращения растворения соли и образования каверн, что может, в свою очередь, привести к осыпям и обвалам вышележащих терригенных пород. Бурение можно вести с промывкой рассолом, если требуемая плотность не превышает 1,2 г/см³;

2. Каменная соль с пропластками бишофита и других солей. Бурить эти породы надо с использованием рассола или глинистого раствора, содержащего соль с большей растворимостью;

3. Каменная соль с пропластками терригенных пород. Для их бурения необходимо использовать соленасыщенные буровые растворы, химическая обработка которых позволяет получить низкие значения водоотдачи;

4. Каменная соль с пропластками бишофита и терригенных пород. Бурить их надо с промывкой обработанными химическими реагентами растворами с небольшой водоотдачей, засоленными хлористым магнием.

Однако, наличие пропластков солей часто сопряжено с зонами АНПД, при бурении через которые использование соленасыщенных растворов с плотностью 1,18 г/см³ и выше приводит к катастрофическим поглощениям из-за избыточной репрессии. Поэтому, в этом случае необходимо использовать эмульсионные растворы на углеводородной основе с плотностью 0,9 – 1,06 г/см³, в которых каменная соль не растворяется.

Наиболее распространенным способом предупреждения растворения солей являются:

- применение пересыщенных растворов солей (избыток соли в твердой фазе раствора 5-10 %) для исключения возможности растворения пластовой соли при высокой температуре;

- применение нерастворяющих сред, в частности растворов на углеводородной основе и растворов модифицированной многоатомными спиртами или полиалкиленгликолями водной фазой

Пластическое течение является функцией горного давления, температуры и времени, поэтому для исключения пластического течения солей необходимо повышение плотности раствора и увеличение скорости проходки в солях.

Трудность прохождения хемогенных отложений часто усугубляется наличием пластов глин, легко диспергирующихся даже в среде насыщенного раствора NaCl, осыпи и обвалы которых приводят к прихватам бурильных труб.

В этом случае требуется применение стабилизированных буровых растворов (с добавкой Ca(OH)₂).

Еще в большей степени осложняет проводку скважин в хемогенных отложениях высокая забойная температура и наличие солей полиминерального состава.

Все это обуславливает необходимость частой обработки раствора, систематических проработок ствола скважины, т. е. длительных и дорогостоящих непроизводительных работ и часто заканчивается ликвидацией скважин.

В результате исследований по химии и физико- химии полимеров был существенно расширен выпуск синтетических полимеров, что облегчило создание эффективных реагентов- защитных коллоидов.

Это позволило успешно решить проблему проводки скважин в хемогенных отложениях, представленных галитом, при большой мощности солевых толщ и забойных температур до 220-240 0С.

Защита раствора от электролитной и температурной агрессии достигается обработкой его реагентами - крахмалом, КМЦ-500 и 600 и их комбинацией с КССБ и хромлигносульфонатами.

Задача регулирования структурно- механических свойств соленасыщенных растворов решается помимо применения полигорскита, путем предварительного диспергирования и гидратации глины в пресной воде и стабилизации ее защитными реагентами, а также усиления структурообразования эмульгированием нефти, добавками СМАДа и гуматов.

Кроме того применяются растворы на основе гидрогелей солей и, в частности, гидрогеля магния, получаемых путем регулируемой конденсацией.

Перспективы нефтегазоносности многих районов связаны с глубинами 5-6 тыс. метров. Значительная часть перспективных горизонтов приурочена к подсолевым отложениям.

Поэтому актуальной является защита буровых растворов от агрессии электролитов полиминерального состава при температуре 220-240 0С.

Защита раствора от полиминеральной агрессии необходима не только при разбурировании солевых толщ, но также при использовании жестких высокоминерализованных вод для приготовления растворов в безводных районах.

Во избежание кавернообразований соли разбурируют с использованием соленасыщенных растворов. В зависимости от пластовых давлений, мощности и состава соленосные породы бурят с применением рассола, глинистого соленасыщенного раствора, не обработанного реагентами-понижителями фильтрации, и соленасыщенного глинистого раствора, стабилизированного реагентами.

1.1.2. Соленасыщенные промывочные жидкости для бурения хемогенных толщ

Для бурения хемогенных толщ, сложенных водорастворимыми солями, гипсами и ангидритами, используются в основном промывочные агенты на водной основе. Рецептуры указанных промывочных агентов базируются на применении термосолеустойчивых химических реагентов, таких как КМЦ, крахмалы, полиакрилаты, лигносульфонаты и др., а также глинопорошков из гидрослюдистых и полыгорскитовых глин, обеспечивающих наличие в них коагуляционной, желательно тиксотропной структуры [6]. Для повышения стабилизирующей активности реагентов их часто комбинируют между собой.

Обязательным компонентом соленасыщенных промывочных жидкостей является нефть, содержание которой колеблется в пределах 8 - 15 % от объема раствора.

Для осаждения двухвалентных катионов, поступающих в растворы при бурении хемогенных отложений, в них повсеместно применяется кальцинированная сода. Основной реагент-понижитель водоотдачи при разбурировании солей — КМЦ, который комбинируют с щелочным крахмальным реагентом. Расход КМЦ колеблется в пределах 0,75 - 1,25 % от объема раствора в пересчете на технический продукт и крахмальным реагентом.

2 — 3 %. В ряде случаев с КМЦ комбинируют и полиакрилаты (реагент К-9 или его аналоги). Концентрация реагента К-9, как правило, доводится до 1,5 - 2,5 % от объема раствора в пересчете на основное вещество [7].

Большинство понизителей фильтрации относится к полимерам с достаточно гидрофильной поверхностью, представляющих собой анионоактивные полиэлектролиты природного (крахмал, смолы), полусинтетического (производные крахмала и КМЦ) и синтетического (акрилаты) происхождения, обладающие в жидком виде псевдопластичными (тиксотропными) свойствами, т.е. при увеличении сдвигаемых напряжений происходит снижение вязкости. Макромолекулы веществ, состоящие из многочисленных элементарных звеньев (мономеров) одинаковой структуры называются полимерами, а из разнородных звеньев — сополимерами. При этом их атомы связаны прочной химической (ковалентной) связью, а молекулярная масса составляет от 5000 до 1000000 и более. Рост фильтрации происходит за счет разрушения фильтрационной корки высвобождаемой иммобилизованной водой, а также за счет частичной гидрофобизации твердых частиц бурового раствора от добавок ПАВ и электролитов. Это явление связано также с меньшей агрегативной устойчивостью глины в результате укрупнения ее частиц и глобулизацией реагентов под влиянием солей. При максимальной солености реагенты меньше подвержены температурному воздействию. Механизм действия полимеров заключается в адсорбции на положительно заряженных ребрах глинистых частиц с созданием защитной сольватной оболочки, повышения вязкости дисперсионной среды и полного или частичного связывания воды. Это проявляется в снижении проницаемости глинистой корки за счет заполнения пустот между глинистыми частицами или образования в них сопряженной полиминеральной структуры [8-10].

При этом полимерная пленка ослабляет коагуляционные процессы при воздействии на буровой раствор различных электролитов. Наиболее термостойкими являются карбоцепные полимеры акрилового ряда, а их

стабилизирующая способность зависит от молекулярной массы и гидрофильно-гидрофобного баланса молекулы [11, 12]. Сополимеры М-14, Лакрис-20 эффективны в насыщенных по NaCl растворах благодаря высокой энергии гидратации функциональных групп. Многие полимеры, особенно с относительно низкой молекулярной массой (КМЦ 75-400, крахмал) взаимодействуют с частицами глины и удерживаются на их поверхности в основном за счет относительно слабых водородных и вандерваальсовых сил связи, которые даже при невысокой температуре нарушаются с ухудшением эффективности реагентов.

Следует также учесть, что некоторые полимеры недостаточно адсорбируются на поверхности глинистых частиц в пресных суспензиях, но хорошо адсорбируются в минерализованных суспензиях и улучшают стабилизацию последних. Добавка отдельных полимеров в глинистые суспензии с низким содержанием глины приводит к стабилизационному разжижению, а в высококонцентрированные глинистые суспензии — к загустеванию. Полимеры при растворении в пресной воде набухают с образованием гелей и коллоидных растворов, а в минерализованной воде степень их набухания меньше. При этом растворимость реагентов происходит до определенной молекулярной массы или концентрации, выше которой избыточная часть вещества не растворяется. Причем растворимость полимеров и способность их к диссоциации зависит от наличия поливалентных солей и рН среды, который должен быть в пределах 8-10. Полимеры, проявляющие высокую солестойкость, как правило, нетермостойки, и наоборот, и чем лучше снижают фильтрацию минерализованных растворов, тем сильнее их разжижают. Большинство полимеров снижают осмотические процессы с различной степенью эффективности. Следует отметить, что все вещества — осушители влаги, обладающие гигроскопичностью, способны связывать значительное количество воды без большого ущерба для других параметров раствора (CaCl₂ и др.) Еще необходимо учесть, что в процессе приготовления любого

бурового раствора на водной основе (особенно пресного) и дальнейшей его эксплуатации при $t > 60^\circ\text{C}$ необходимо во всех случаях перед вводом полимеров и биополимеров добавлять 0.1 % импортного или 0.2% российского бактерицида, и через каждые 7 дней — 10-20% от первоначальной добавки, для предупреждения их ранней деструкции и повышения стабильности параметров. Лучшим в мире понизителем фильтрации является реагент на основе водорастворимых смол (резинекс, США) [9, 13].

Основным осложнением при разбуривании хемогенных отложений является загустевание и рост водоотдачи глинистых растворов на начальном этапе бурения верхней пачки солей [14, 15]. Если первое обусловлено высокой концентрацией в буровом растворе глинистой фазы, то второе наличием в верхней пачке солей линз или пропластков калиевых и магниевых солей, которые являются сильными коагулянтами. Особенно это необходимо помнить, если бурение соленосных отложений во избежание проявлений рапы проводят с использованием утяжеленных баритом глинистых растворов. Если от магниевых солей легко избавиться, вводя кальцинированную соду и каустик, то калиевые соли удалить из бурового раствора практически невозможно.

Первичное загустевание раствора в последующем под действием температуры и солей, как правило, переходит в разжижение, сопровождающееся потерей структурно-механических свойств (СНС) и ростом водоотдачи. Все это необходимо помнить при проведении работ по утяжелению раствора баритом.

В процессе прохождения соляно-ангидритовой толщи на площадях Юго-Западного Узбекистана возможны и встречи с линзами высокоминерализованных солевых рассолов - рапы с проявлениями различной интенсивности. Обычно при рапопроявлениях с дебитами до 5 - 10 m^3/d производят осаждение агрессивных к промывочной жидкости ионов

кальция и магния путем добавки кальцинированной соды и каустика с обязательной дообработкой крахмалом и КМЦ.

При больших дебитах рапы промывочную жидкость следует утяжелить до плотности, обеспечивающей подавление притока рапы. Данная операция из-за слабой тиксотропности раствора чрезвычайно сложная задача, требующая использование солеустойчивых структурообразователей (полыгорскит или щелочной низкосортный асбест). Причина такого поведения раствора кроется в высаливании полимерных реагентов и потери раствором структурообразующих свойств, что в итоге приводит к выпадению из раствора барита.

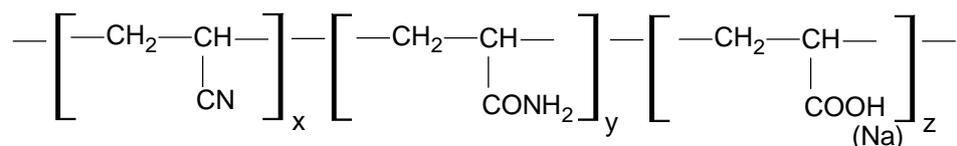
При ожидаемых дебитах более $10 \text{ m}^3/\text{d}$ промывочную жидкость рекомендуется доутяжелять до плотности, соответствующей величине горного давления с обязательным вводом кольтматирующих агентов. Ввод кольтматирующих добавок необходим для предотвращения возможных поглощений. Однако, данное мероприятие не всегда действенно, т.к. следом за поглощением может начаться вновь проявление рапы, зачастую той же интенсивности.

Из указанного следует, что во избежание осложнений при рапопроявлении химическую обработку промывочной жидкости всегда следует проводить, используя предельно солестойкие химреагенты, в том числе и по двухвалентным катионам, т.к. количество попавшей в буровой раствор рапы в каждом конкретном случае очень трудно предугадать.

Таким образом, данные по промывочным жидкостям [16, 17, 18, 19], применяемым для проводки скважин в условиях рапопроявлении показывают, что для этих целей, в основном используют те же рецептуры растворов, что нашли свое применение при бурении соленосных толщ, сложенных преимущественно галитом. К таким растворам относятся рецептуры соленасыщенных нефтеэмульсионных глинистых растворов на основе солестойких глин, а также гидрогелевые растворы.

Для стабилизации указанных дисперсных систем используются такие химические реагенты как крахмал, КССБ, ФХЛС и КМЦ марок более 600. Из синтетических полимеров для упомянутых целей наиболее широко распространены полиакрилаты. Однако, все рецептуры на основе данных реагентов пригодны лишь при малых концентрациях солей кальция и магния, т.е. при слабых поступлениях рапы в ствол скважины. Если проблему солеустойчивости глинистой фазы (обеспечение тиксотропности) можно решать повсеместным внедрением полыгорскитовой глины, то вопрос выбора буровых глинистых растворов остаётся трудным мероприятием.

Гидролизованый ПАН с различной степенью гидролиза, то есть с различным содержанием амидных и Na-карбоксильных групп, которые придают растворимость полимерам:



являются на сегодняшний день одним из основных видов материалов, используемых в качестве стабилизаторов глинистых растворов. Начало их использования относят к 1949 году [18], когда они впервые были применены в бурении скважин на территории США. К настоящему времени ассортимент их существенно увеличился и на данный период их насчитывается более десятка разновидностей. На территории бывшего СССР в основном использовались такие полиакрилаты как ГИПАН-0,7 и ГИПАН-1, К-4, К-9, НР, МЕТ АС, М-14 и ряд других [20]. На территории Узбекистана в основном использовались такие полиакрилаты как ГИПАН-0,7, ВПРГ, а также реагенты серии «К» предложенные институтом Химии АН Узбекистана в конце 60-х - начале 70-х годов.

Большинство из них получают гидролизом полиакрилонитрила или его сополимеров, а также полиакриламида в щелочной среде [21-24].

Обычно реагенты на основе акриловых полимеров имеют повышенную термостойкость благодаря углеродной связи в главной цепи и повышенную солейстойкость, что связано с наличием в них функциональных групп CN" и COOH".

1.2. Химические реагенты – стабилизаторы буровых растворов из растительного сырья

Реагенты–стабилизаторы представляют собой высокомолекулярные органические вещества, высокогидрофильные, хорошо растворимые в воде с образованием вязких растворов. Механизм действия заключается в адсорбции на поверхности коллоидных частиц и гидрофиллизации последних.

Реагенты-стабилизаторы 1-ой группы используют как понизители фильтрации, 2-ой группы – понизители вязкости (разжижители). Чем больше молекулярная масса, тем эффективнее реагент. Когда структура молекулы представлена переплетающимися цепочками, реагент является понизителем фильтрации, но вязкость при этом повышается. Глобулярная форма молекулы присуща реагентам второй группы.

В настоящее время для приготовления полимерных реагентов используемых в качестве защитных коллоидов для обработки пресных и минерализованных растворов используемых в практике бурения глубоких скважин известно довольно ограниченное количество. В первую очередь это реагенты на основе крахмала и его производных [16-18, 22, 25], далее следуют различные типы обработанных щелочами полисахаридов полученных на основе водорослей, например альгинат натрия [22, 26] или древесины – арабиногалактаны [27] и лигносульфанаты. Особый отряд представляют собой полисахариды, полученные на основе бактериальной субстанции. К их числу относятся такие реагенты как декстран [27, 28] и Ven-X [22, 28], которые нашли широкое применение для получения соленасыщенных промывочных жидкостей с оптимальными реологическими

свойствами и устойчивые до температур 120-160 °С. В общем виде эти реагенты можно с определённой степенью точности отнести к классу полисахаридов [21, 29]. Полисахариды можно рассматривать как конденсационные полимеры, образованные из моносахаридов или их производных, например, урановых кислот, моносахаридов и др. с отщеплением воды. Число моносахаридных звеньев в различных полисахаридах колеблется в широких пределах и их молекулярные веса составляют несколько тысяч дециллионов. В зависимости от моносахаридного состава полисахариды делятся на следующие классы [30]:

А) Гомополисахариды – полимеры, состоящие из остатков только одного моносахарида, например, глюкозы (глюканы, крахмал, целлюлоза, декстран и др.), манозы, ксилозы или арабинозы (пентозаны, ксиланы и арабазы).

Б) Гетерополисахариды – сополимеры, в состав которых входят различные моносахариды, например глюкоза и маноза или несколько моносахаридов (камеди растений).

Полисахариды – бесцветные, обычно аморфные вещества, делятся на растворимые и нерастворимые в воде, последние легко набухая в воде образуют в ней вязкие коллоидные растворы.

Химические свойства полисахаридов обусловлены наличием большого числа остатков моносахаридов и одной свободной альдегидной группы в кольцевой цепи.

К полисахаридам относят [31]:

- полимеры, полученные химической модификацией целлюлозы;
- крахмальные реагенты – природные и химически модифицированные;
- биополимеры, образующиеся в результате жизнедеятельности определенных типов микроорганизмов в различных питательных средах.

Фрагменты структур полисахаридов представлены на рисунках 1.2.1– 1.2.3.

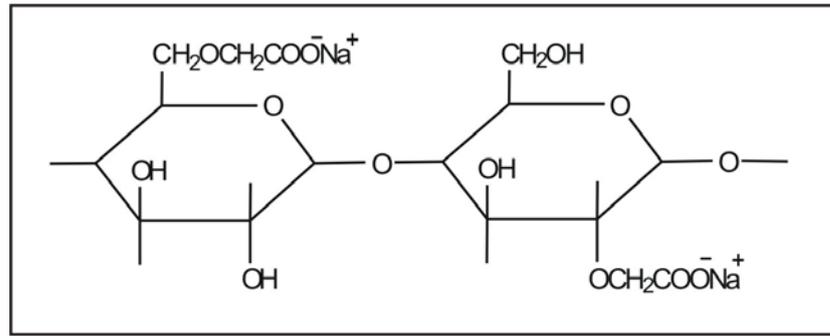


Рис.1.2.1. Na-соль карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ)

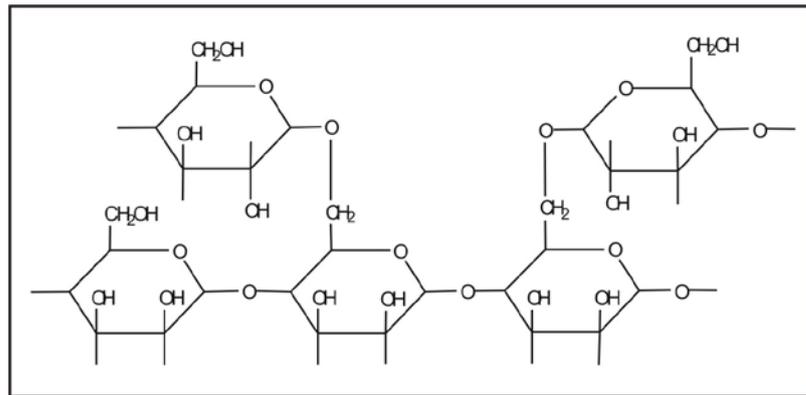


Рис.1.2.2. Гуаровая смола (крахмальный реагент)

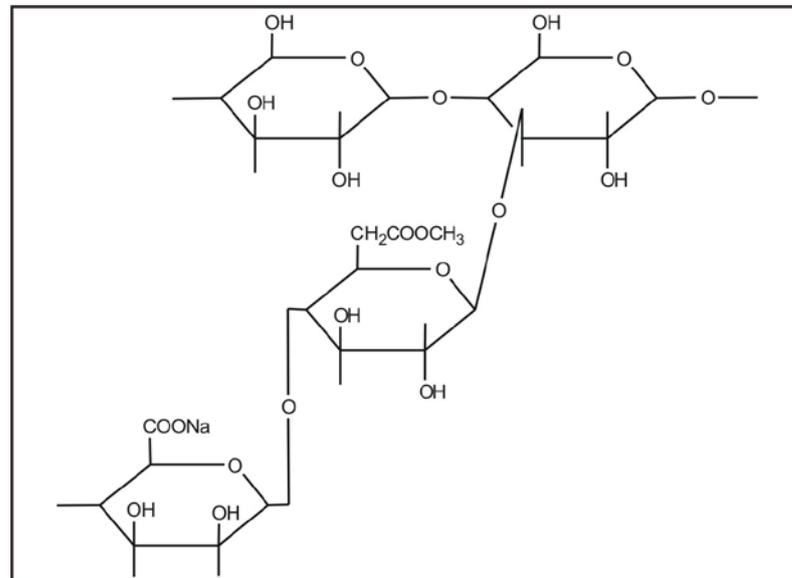


Рис.1.2.3. Ксантановая смола – биополимер

Многие полисахариды и их производные широко применяются в различных областях промышленности. Особенно широко применяются целлюлоза и её эфиры, крахмал и камеди. Особенно широко их используют

для целей стабилизации промывочных жидкостей – это различные типы эфиров целлюлозы, такие как КМЦ, КМОЭЦ, МЦ, модифицированные крахмальные реагенты, декстрины, декстраны и др. [18, 25, 28, 32].

Карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) применяется в США с 1944 г., в России с 1950г. и представляет собой натриевую соль простого эфира целлюлозы и гликолевой кислоты, получаемой при взаимодействии щелочной целлюлозы с монохлоруксусной кислотой или монохло-рацетатом натрия. КМЦ выпускается в виде нетоксичного порошка или волокон белого, или кремового цвета с насыпной массой 600-800 кг/м³, истинной плотностью 1700 кг/м³, относительно медленно растворяющийся в холодной воде и значительно быстрее при добавке 1% сульфанола от массы КМЦ. При этом КМЦ в воде набухает за счет иммобилизованной воды из раствора с образованием полиминеральной коагуляционно-тиксотропной структуры с изменением структурно-механических свойств. Свойства КМЦ и пригодность ее для практических целей определяются степенью полимеризации (СП) и степенью замещения (СЗ). СП характеризует способность КМЦ снижать фильтрацию, чем она выше (700-1300), тем лучше эффективность КМЦ. СЗ характеризует растворимость КМЦ и устойчивость к солям жесткости. При СЗ = 60-80 — лучшая растворимость, а при СЗ = 90-136 — высокая устойчивость КМЦ к солям жесткости (>12,0 г/л). В России производится для бурения КМЦ и его модификации со СП = 400-1200 и СЗ = 60-100. содержанием основного вещества 48-55%, а за рубежом — от 470 до 1300, от 77 до 136 и от 53 до 100% соответственно. Причем средневязкие марки КМЦ (СП = 400) используются для снижения фильтрации пресных и слабоминерализованных (до 5% NaCl) растворов с большим содержанием твердой фазы и высокой плотностью при температуре до 80°C и добавках от 0.5 до 2%. При этом реологические свойства буровых растворов изменяются незначительно. Высоковязкие марки КМЦ и его модификации могут использоваться практически в любых растворах на водной основе при полной минерализации по NaCl, температуре до 180°C и добавках от 0,5 до

2.0%. При этом, чем выше СП, тем меньше должно быть в растворе твердой фазы, иначе будет возрастать условная вязкость и связанные с ней проблемы. КМЦ наиболее эффективна при $\text{pH}=8-10$, а при $\text{pH}<6$ и наличии поливалентных солей выпадает в осадок, что связано с частичным переходом КМЦ из хорошо растворимой натриевой в труднорастворимую водородную (кислотную) форму. При $\text{pH}=11$ и более КМЦ свертывается от избытка щелочи и также выпадает в осадок. При повышенных температурах, начиная с 80°C , происходит термоокислительная деструкция КМЦ, при этом высоковязкие марки переходят в средне-вязкие, последние — в низковязкие с полной потерей эффективности обработки. Уменьшить деструкцию и повысить термостойкость на $30-60^\circ\text{C}$ можно путем удаления кислорода с помощью добавок в раствор различных антиоксидантов: 1,2-2,0% малотоксичных моно-, ди- и триэтаноламинов, 0,1-1,5% ионола, 0,05-2,0% сульфита натрия (Na_2SO_3), 0,25-2,5% сульфида натрия Na_2S , 0,05-1,5% тетрабората натрия (бура $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$), НТФ или АМ - 5. МАС - 200 до 0,1-0,3%.

Термостойкость КМЦ — 500, 600, 700 в пресных растворах составляет $140, 160, 180^\circ\text{C}$, а при наличии в растворе 0,5% ионов Ca^{2+} $120, 130$ и 150°C соответственно. Данное содержание ионов Ca^{2+} соответствует наличию 1,38% CaCl_2 , пересчет которого ведется путем деления молекулярной массы CaCl_2 , на молекулярную массу иона Ca^{2+} . $(110,99 : 40,08) \cdot 0,5 = 1,38\%$.

Поэтому содержание ионов Ca^{2+} для всех марок КМЦ должно быть не более 0,2%, или 0,55% CaCl_2 . Одним из способов повышения солестойкости КМЦ к поливалентным солям является его модификация различными добавками с совершенствованием технологии производства. В настоящее время освоен выпуск полианионной целлюлозы различных марок, являющейся более эффективным (лучше очистка) вариантом КМЦ [6, 18].

Суспензии КМЦ и его модификации имеют высокую условную вязкость при очень низких скоростях сдвига, которая резко снижается с повышением температуры. Так при 100°C вязкость суспензии почти в 5 раз меньше, чем при 22°C . При этом в высокоминерализованных растворах,

обработанных КМЦ, практически отсутствует тиксотропность, т.е. СНС равно нулю. Для достижения структуры в таких растворах можно использовать палыгорскитовый глинопорошок, биополимеры (получаются под действием бактерий из ксантановой смолы), глинистую пасту, или щелочную «затравку». Механизм влияния NaOH на волокна асбеста заключается в их набухании и образовании бруситового слоя на поверхности. В то же время применение «щелочной затравки» в полимерсолевых, эмульсионных и растворах на углеводородной основе не желательно, из-за ее низкой эффективности, особенно при 80°C.

При использовании КМЦ и его модификаций (сульфацелл, КМОЭЦ) в пресных растворах наблюдается интенсивный рост структурно-механических свойств, поэтому содержание глинистой фазы должно быть не более 7% (масс). В настоящее время в ЗАО «Полицелл» освоен выпуск полимерных композиций с улучшенными смазочными свойствами на основе КМЦ, КМОЭЦ, сульфацелла и КМК с добавками 0,2-0,5% отработанного подсолнечного масла и омыленного таллового пека (30-40% от массы полимера). Добавки снижают коэффициент трения в 1,5-3,5 раза и липкость глинистой корки в 3 раза при одновременном повышении крепящего и ингибирующего действия бурового раствора.

Практика показывает, что наибольший эффект при стабилизации раствора достигается при добавлении порошкообразного КМЦ и его модификаций, а в отдельных случаях в виде 3-5%-ной концентрации. При этом, чем выше СП, тем меньше расход реагента. КМЦ и его модификации совместимы с большинством применяемых в бурении реагентов, причем действие двух реагентов, например, КМЦ+УЦР или КМЦ+КССБ более эффективно, чем каждого реагента в отдельности (явление синергизма) [7, 9, 12].

Помимо полисахаридов к числу водорастворимых природных полимерных реагентов относятся и белковые вещества определённой природы, такие как альбумины, казеины и др. [33], которые так же как и

полисахариды способны растворяться в водных растворах щелочей, образуя вязкие клейкий растворы способные стабилизировать промывочные жидкости используемые в бурении [33, 34].

1.3. Отход пивоваренных заводов – пивная дробина

Из всех указанных соединений в настоящее время наиболее употребляемыми в практике обработки буровых растворов являются эфиры целлюлозы (КМЦ) и различные разновидности крахмалов (модифицированный, окисленный, ацелированный) оксиэтилированные производные [17, 29, 35]. Не останавливаясь на способностях упомянутых химреагентов воздействовать на свойства промывочных жидкостей, которые довольно подробно и основательно описаны в многочисленной специальной литературе [18, 22, 27, 36], обратим особое внимание на те отходы промышленности, которые в своём составе содержат указанные соединения не только в чистом виде, но и в виде комплексов с преобладанием ими свойств белков или углеводов (полисахаридов). К числу таких отходов относится пивная дробина (барна) – многотонажный отход пивоварения [24, 37], которая представляет собой дробленые ферментированные остатки ячменя.

В связи с этим было выявлено, что пивная дробина, при взаимодействии с рядом органических щелочей (NaOH, KOH и NH₄OH) в определённых условиях может образовать продукты способные стабилизировать глинистые растворы, а именно улучшить их эксплуатационные свойства, в частности оптимизировать структурно-механические параметры и понизить водоотдачу. Основываясь на этом и было предложено использовать эти продукты для обработки глинистых растворов, применяемых в бурении скважин в качестве защитного реагента. Указанному реагенту было присвоено условное обозначение БУР, что означает сокращение слов белково-углеводный реагент.

Принимая во внимание, что в настоящее время на территории республики функционирует около восьми пивзаводов в том числе только в районе ведения буровых работ АК «Узбурнефтегаз» три, то вопрос, связанный с дефицитностью данного реагента отпадает сама собой.

Коротко суть получения пивной дробины при производстве пива следующий:

Ячменный солод получаемый на производстве из проращенного зернового ячменя при приготовлении суслу пропускают через автоматические весы и дробят на особых вальцовых дробилках, при этом стремятся не размельчать мякичной оболочки, служащей в дальнейшем фильтрующем слоем при отделении суслу от дробины. Хороший помол должен давать не более 20% по весу оболочек и около 30% муки, а остальное представляет собой более или менее тонко раздробленную крупку. Дробленный указанным способом ячменный солод затирается с тёплой водой в специальном затёрном чану, снабженном мешалкой, где подвергается ферментации и осахариванию. Готовая масса «затёр» перекачивают центробежным насосом в фильтрационный чан с сетчатым дном, дают дробине осесть, после чего начинают фильтровать, причём сама дробина, не прошедшая через отверстия сита, служит фильтрующим слоем. Для удаления впитанного дробинной части суслу последнюю промывают водой и опять фильтруют. Неиспользованная часть солода в виде дробины составляет 28-30% на сухое вещество. Разрыхлённая с помощью специальной мешалки сырая дробна из фильтрационного чана. Путём его опрокидывания подаётся в бункер накопитель, откуда по мере необходимости отгружается потребителю.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2. 1. Объекты исследования

2. 1. 1. Характеристика исходных материалов

В качестве нового сырья для получения химического реагента для стабилизации буровых растворов предложено использование отходов местного сырья пищевой промышленности, в частности пивоваренных заводов – пивной дробины, которая является объектом исследования в рамках данной работы.

Состав сырой и сухой пивной дробины представлен в таблице 2.1.1.1.

Таблица 2.1.1.1

Вещественные состав пивной дробины

Алмалыкского пивзавода

№ ПП	Состав дробины	Содержание активных веществ дробины, %		
		В сырой	В сухой	В сухих веществах
1	Вода	76,3	9,0	-
2	Белковые вещества	6,63	25,5	28,0
3	Суммарные жиры	1,7	7,5	0,2
4	Безазотистые экстрактивные вещества*	9,72	37,3	41,0
5	Клетчатка (гемицеллюлоза)	6,1	16,0	17,5
6	Зола	1,2	4,6	5,2

*Примечание: в экстракте содержится лецитин, холин и другие фосфатиды.

Состав пивной дробины одинаков не зависимо от места его получения, расхождения в данных могут составлять сотые доли процента, что не

оказывает существенного влияния на физико-химические и стабилизирующие свойства полученного в дальнейшем реагента.

2.2. Методы исследования

2.2.1. Исследование растворов полимеров методом ИК-спектроскопии

Инфракрасная (ИК) спектроскопия — один из методов оптического спектрального анализа, основанный на способности вещества избирательно взаимодействовать с электромагнитным излучением с поглощением энергии в инфракрасной области спектра. Инфракрасная область - это длинноволновая часть спектра с длинами волн от 0,75 до 1000 мкм, которая делится на ближнюю (0,75-2,5 мкм), среднюю (2,5-50 мкм) и дальнюю (50-1000 мкм) области. Обычно в ИК-спектроскопии используют не длину волны, а волновые числа $\tilde{\nu}$ (см^{-1}), которые определяют число волн λ_0 (в вакууме), укладываемых в 1 см:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda_0}$$

Произведение волнового числа и множителя C , равного скорости света в вакууме ($C = 3 \cdot 10^{10}$ см/с) представляет собой частоту волны: $\nu = \tilde{\nu} \cdot C$. В практике спектрального анализа волновое число принято для краткости называть частотой и обозначать его ν вместо $\tilde{\nu}$.

Спектр поглощения можно получить, располагая лишь небольшим количеством вещества в любом агрегатном состоянии, в растворе, при разных температурах и давлениях, окрашенного и непрозрачного в видимом свете, люминесцирующего и т. п.

Снятие ИК-спектра раствора полимера [38, 39]. Собирают две кюветы с произвольно выбранной, но одинаковой толщиной елоя и заполняют одну из них растворителем, а другую - раствором полимера заданной концентрации. Затем помещают кюветы в спектрофотометр и производят ориентировочную оценку спектра раствора. Если спектр не

четкий и не вписывается в шкалу пропускания, то изменяют первоначально выбранную толщину слоя и повторно производят ориентировочную оценку спектра. Найдя опытным путем оптимальную толщину слоя раствора, записывают его спектр в широком интервале длин волн $700-4000 \text{ см}^{-1}$. Далее по справочным данным интерпретируют спектр по наиболее интенсивным полосам поглощения.

2.2.2. Дифференциально-термический анализ

При термографическом анализе регистрируемой характеристикой вещества является температура T как функция времени τ . При этом записывается термограмма в координатах $T - \tau$ (абсолютная схема эксперимента). Наиболее ценную информацию получают методом дифференциально-термического анализа (ДТА), при котором измеряется разность температур ΔT исследуемого образца и инертного эталона (рис.2.2.2.1).

В качестве эталона используют вещество, не претерпевшее термических превращений в данном температурном интервале. При этом термограмма записывается в координатах $\Delta T - \tau$ (дифференциальная схема эксперимента) [40].

На рисунке 2.2.2.2 представлена схематическая кривая ДТА полимера, охватывающая всю температурную область существования полимера. Пики, расположенные над основной (базовой) линией, обычно соответствуют экзотермическим процессам (кристаллизация, окисление), а пики под основной (базовой) линией - эндотермическим (плавление, деструкция), для стеклования характерен перегиб на кривой ДТА.

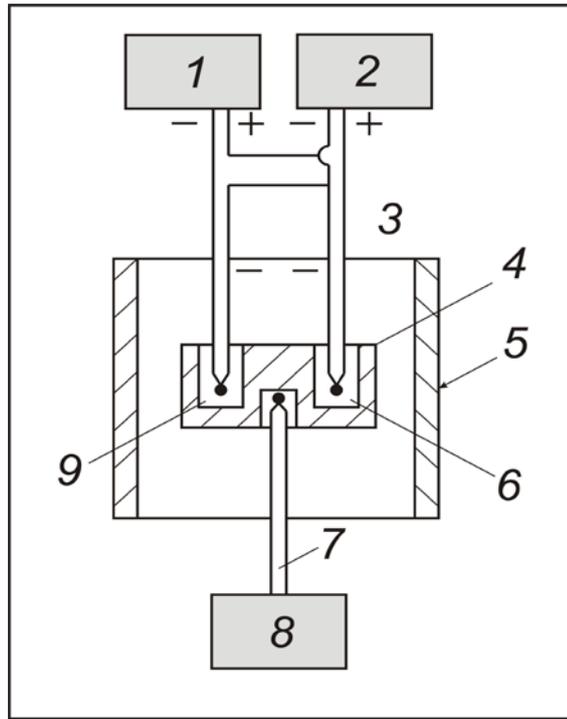


Рис.2.2.2.1. Схема прибора для дифференциально-термического анализа:
 1 — регистратор разности температур; 2 - регистратор температуры образца;
 3 - комбинированная термопара; 4 - блок для исследуемого образца
 и инертного вещества; 5 - печь; 6 - ячейка с исследуемым образцом;
 7 — термопара; 8 - программный регулятор нагрева печи;
 9 - ячейка с инертным веществом.

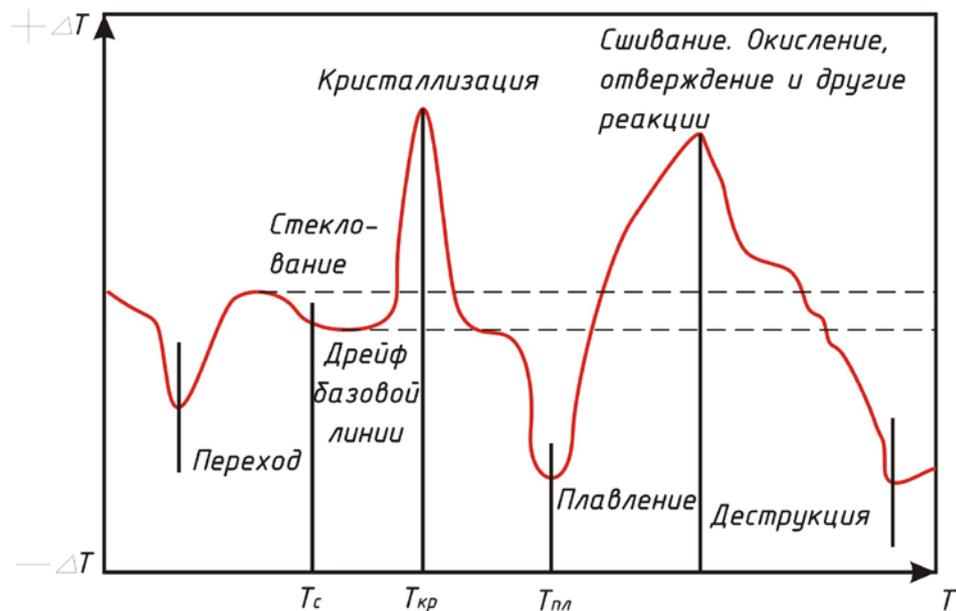


Рис.2.2.2.2. Схематическая кривая дифференциально-термического анализа полимера

Реактивы: исследуемый полимер (раствор), оксид алюминия (эталон), проявитель, закрепитель (для фотобумаги).

Оборудование: дериватограф, тигли (3 шт.), ванночки для обработки фотобумаги.

Навески исследуемых полимеров и эталона (по 0,1 г) помещают в тигли и анализируют на дериватографе согласно инструкции к прибору.

Затем по кривым ДТА определяют температуры плавления образцов полиэтилена, начала окисления и деструкции; на кривых ТГ отмечают температуру начала термодеструкции T_n , а также температуры, соответствующие потере 10, 20 и 50 % массы исследуемых полимеров – T_{10} , T_{20} и T_{50} .

Обработка результатов. Расчет энергии активации E_a термодеструкции может быть произведён методом двойного логарифмирования. Для расчета E_a на кривой ТГ отмечают температуру начала деструкции и затем через интервал 10 °С убыль массы образца ΔG_i , при соответствующей температуре T , находят $\Delta G_i/\Delta G_{i+1}$ и дважды логарифмируют.

По полученным данным строят прямую в координатах $\sqrt{\ln \ln(G_i / G_{i+1})} - (1/T) \cdot 10^3$, определяют тангенс угла наклона этой прямой $tg\alpha$ и по формуле $E_a = Rtg\alpha$ [$R=8,31$ кДж/(моль·К)] рассчитывают E_a деструкции исследуемых образцов.

2.2.3. Определение удельной электропроводимости. Кондуктометрия.

Кондуктометрический метод анализа основан на измерении удельной электропроводности анализируемого раствора.

Электропроводностью называют величину, обратную электрическому сопротивлению R . Единицей измерения электропроводности является сименс (См) или Ом. Растворы электролитов, являясь проводниками II рода, подчиняются закону Ома.

Показания снимались лабораторным кондуктометром MP513 фирмы ULab. Калибровка и сама работа проводились согласно приложенной заводской инструкции к прибору [41].

Методика кондуктометрического титрования [42]. Метод основан на измерении электропроводности раствора при титровании. Применяется для определения содержания различных ионов, без предварительного выделения, в том числе в окрашенных и мутных растворах.

Проведение эксперимента возможно только при соблюдении следующих условий:

- 1) при титровании определяемый ион (или ионы) должен образовывать малорастворимое или малодиссоциируемое соединение;
- 2) ион, имеющий большую подвижность (λ_{∞}^+ и λ_{∞}^-) должен заменяться ионом, имеющим меньшую подвижность.

Для выполнения работы берут определенный объем (V_x) исследуемого раствора и измеряют его электропроводность. Затем из бюретки добавляют точно отмеренный объем раствора реагента (0,5 – 1,0 $см^3$) известной концентрации, тщательно перемешивают и вновь измеряют электропроводность. Данные заносят в таблицу. 2.2.3.1.

Таблица 2.2.3.1

Результаты кондуктометрического титрования

№ п/п	Объем раствора реагента, $см^3$	L, См	Примечание

Титрование продолжают до тех пор, пока 3-4 измерения не покажут увеличение электропроводности. По экспериментальным данным строят кривую кондуктометрического титрования, по которой находят объем

раствора реагента в точке эквивалентности (V_1) и рассчитывают концентрацию исследуемого раствора (C_x) по формуле:

$$C_x = \frac{V_1 \cdot C_1}{V_x},$$

где: C_1 – молярная концентрация эквивалента реагента.

Кроме того, рассчитывают содержание определяемого иона (m_x)

$$m_x = C_x \cdot V \cdot \mathcal{E} \cdot 10^{-3}, \text{ г}$$

ошибку измерений и делают выводы;

где \mathcal{E} – эквивалент определяемого иона.

2.2.4. Метод экспериментального определения поверхностного натяжения. Метод счёта капель (сталагмометрический)

Метод сталагмометрии основан на измерении количества, массы или объёма капель в фиксированном объёме жидкости [43, 44].

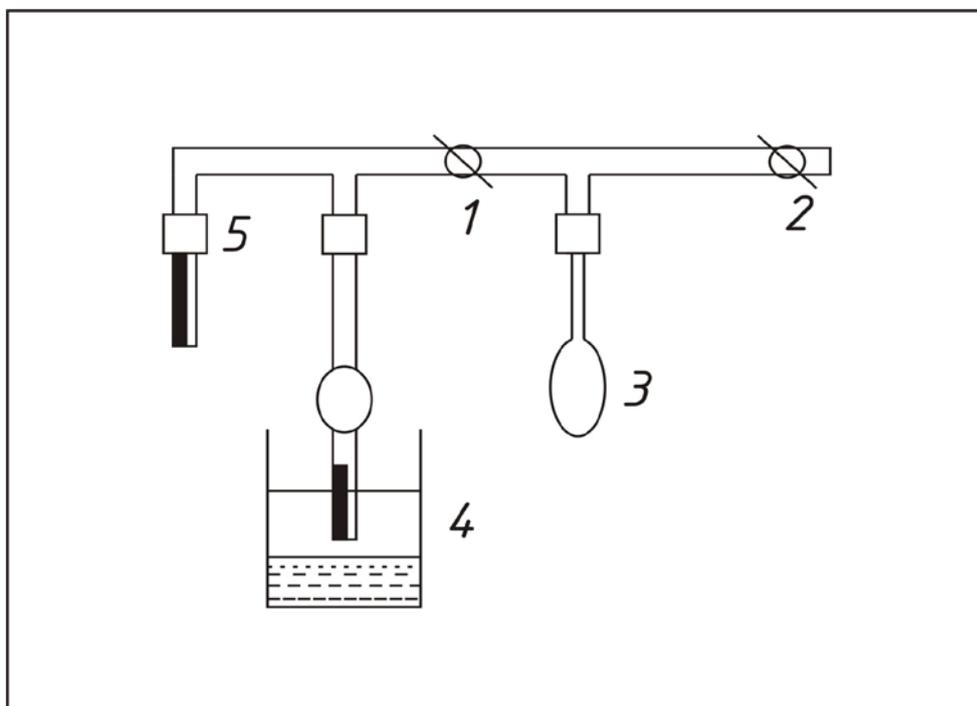


Рис.2.2.4.1.Сталагмометрическая установка

Сталагмометрическая установка изображена схематически на рисунке 2.2.4.1. Измерения проводят следующим образом. Перекрыв кран 1, при открытом кране 2 слегка сжимают резиновую грушу 3, после чего кран 2 закрывают. Приподняв кювету (стаканчик) 4, погружают кончик сталагмометра в исследуемую жидкость (кювета должна быть заполнена на $\sim 3/4$ объема). Слегка приоткрыв кран 1, медленно засасывают жидкость в сталагмометр. Как только мениск пересечет верхнюю метку, немедленно закрывают выждать некоторое время, пока не прекратится повышение уровня жидкости в сталагмометре, иначе в него попадет воздух. Когда мениск остановится, кювету опускают на столик. Жидкость начинает медленно по каплям вытекать из сталагмометра. Прибор сообщается с атмосферой через тончайший капилляр 5, благодаря чему достигается достаточно малая скорость образования капель (одна капля за - 10...15 с). Как только мениск достигает верхней метки, начинают счет капель, при достижении нижней метки - заканчивают.

С растворами каждой концентрации (начиная с дистиллированной воды) проводят измерения не менее трех раз. По окончании работы сталагмометр промывают дистиллированной водой.

Поверхностное натяжение рассчитывают по формуле

$$\sigma = \sigma_0 \frac{\rho n_0}{\rho_0 n} \quad (2.2.4.1)$$

Значение σ_0 при температуре опыта берут из справочника либо рассчитывают по формуле

$$\sigma_0 = \sigma + \alpha(T - 293)$$

где σ_0 — поверхностное натяжение раствора при температуре 293К (72,75 мН/м); α — температурный коэффициент поверхностного. Отношение $\rho n_0 / \rho_0 n$ для используемых в работе разбавленных растворов можно принять равным единице.

Методика эксперимента. В этом методе используют установку, изображенную на рис. 2.2.4.1.

Для определения веса одной капли сталагмометр заполняют исследуемой жидкостью выше верхней метки; после того как уровень жидкости опустится до верхней метки, начинают счет капель и заканчивают его после прохождения уровнем жидкости нижней метки.

Вес одной капли рассчитывают по формуле

$$P = V\rho g / n$$

Где V – объём n капель жидкости с плотностью ρ ; g – ускорение свободного падения.

Далее определяют вес P_0 одной капли стандартной жидкости с известным σ_0 и ρ_0 . Поверхностное натяжения исследуемой жидкости σ рассчитывают по формуле (2.2.4.1). Для получения правильных результатов необходимо обеспечить малую скорость образования капли (не больше одной капли в минуту).

2.2.5. Методика контроля параметров буровых растворов

В строительстве скважин на нефть и газ, а также подводных переходов методом наклонно – направленного бурения в качестве буровых растворов используют глинистые суспензии, являющиеся дисперсными системами на водной основе. В процессе строительства скважин буровые растворы должны предотвращать возможные технологические осложнения в процессе бурения, минимизировать загрязнение нефтегазонасыщенного пласта компонентами бурового раствора, а в строительстве подводных переходов обеспечить безаварийное протаскивание трубопровода. Значительную роль в решении данных проблем играют реологические свойства буровых растворов, используемых в строительстве скважин.

Реологические свойства буровых растворов оказывают значительное влияние на вынос выбуренной породы на дневную поверхность, создание гидродинамического давления в скважине. Гидродинамическое давление, в свою очередь, определяет возможность возникновения осложнений в

процессе строительства скважин: проявление или поглощение бурового растворгидроразрыв горных пород, а также загрязнение нефтегазосодержащего пласта. Поэтому возникает задача управления реологическими характеристиками буровых растворов в скважине. Эта задача решается путем химической обработки буровых растворов различными полимерами.

Реология буровых растворов и связанная с ней гидравлика кольцевого пространства непосредственно связаны с тем, насколько эффективно очищается ствол и насколько он стабилен.

Реология полимеров устанавливает связи между напряжениями, деформациями и скоростью развития деформаций при различных температурах, режимах деформирования и для текучих полимеров различного химического строения и различных молекулярных масс. Знание таких зависимостей необходимо для регулирования свойств бурового раствора.

Все параметры буровых растворов и методика проведения проводилась согласно Руководящему документу «Методика контроля параметров буровых растворов» РД 39-00147001-773-2004 [45]. Настоящий документ разработан специалистами НПО «Бурение».

В методике изложены порядок и правила контроля параметров буровых растворов при бурении нефтяных и газовых скважин, даны рекомендации по выбору контролируемых параметров, приведены методы определения необходимой периодичности и точности контроля, основные характеристики и краткое описание технических средств и методов измерения, используемых для контроля параметров бурового раствора.

В частности в данной работе определялись:

Вязкость – имеет большое значение для обеспечения подъемной силы бурового раствора. Вязкость определяется концентрацией, качеством и степенью гидратации взвешенных частиц;

Условная вязкость – характеризует гидравлическое сопротивление бурового раствора течению;

Эффективная вязкость – косвенно характеризует вязкость бурового раствора как ньютоновской жидкости;

Пластическая вязкость – это та часть сопротивления течению жидкости, которая вызывается механическим трением;

Предел текучести или предельное динамическое напряжение сдвига – вторая составляющая сопротивления течению бурового раствора – является мерой электрохимических сил притяжения в буровом растворе;

Показатель фильтрации – косвенно характеризует способность раствора отфильтровываться через стенки скважины;

Толщина фильтрационной корки – косвенно характеризует способность раствора к созданию малопроницаемой фильтрационной корки на стенках скважины;

Показатель седиментации – косвенно показывает стабильность бурового раствора.

Порядок проведения измерений и описание используемых при этом приборов основательно приведены в разделе 3 РД 39-00147001-773-2004.

2.2.6. Исследование физических параметров разбавленных растворов полимеров

Определение кинематической вязкости и расчет динамической вязкости проводится согласно ГОСТ 33-2000 (ИСО 3104-94). Настоящий стандарт представляет собой полный аутентичный текст международного стандарта ИСО 3104–94 «Нефтепродукты. Прозрачные и непрозрачные жидкости. Определение кинематической вязкости и расчет динамической вязкости» с дополнительными требованиями, отражающими потребности экономики страны.

Стандарт устанавливает метод определения кинематической вязкости жидких нефтепродуктов, прозрачных и непрозрачных жидкостей измерением времени истечения определенного объема жидкости под действием силы тяжести через калиброванный стеклянный капиллярный вискозиметр.

Определение плотности осуществлялось согласно ГОСТ 18249-72 «Метод определения вязкости разбавленных растворов полимеров».

Сущность метода заключается в измерении времени истечения разбавленных растворов полимеров через капилляр вискозиметра, равных объемов разбавленных растворов полимера и растворителя через капилляр одного и того же вискозиметра при постоянной температуре и определении следующих вязкостных характеристик: динамической вязкости; отношения вязкостей (относительной вязкости); относительного инкремента вязкости (удельной вязкости); числа вязкости (приведенной вязкости); логарифмического числа вязкости; предельного числа вязкости (характеристической вязкости).

ГЛАВА 3. ПОЛУЧЕНИЕ НОВОГО РЕАГЕНТА-СТАБИЛИЗАТОРА ИЗ ОТХОДА РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

3.1. Обоснование выбора исходного сырья

Учитывая химический состав отхода производства пивоваренного производства, в целях исследования, была предпринята попытка приготовления из него путём щелочного гидролиза водорастворимого реагента. Было установлено, что едкий натрий способен при повышенной температуре в 75-85 °С в растворе получать водорастворимый продукт, проявляющий свойства реагента-стабилизатора дисперсных систем.

Выбор сырой дробины обусловлен тем, что она представляет собой сложную смесь природных высокомолекулярных соединений и является наиболее значительным и дешёвым отходом пивоваренного производства, стоимость которого на различных заводах Республики колеблется от 15,0 – до 20 тыс. сум за тонну.

Полученный щелочным гидролизом из пивной дробины реагент получил условное название «БУР», т.е. белково-углеродный реагент. Полученный выше указанным способом реагент БУР представляет собой густую пастообразную массу тёмно-коричневого цвета, хорошо растворимую в воде и имеющую запах мыла.

3.2. Выбор оптимальной рецептуры и технологии получения реагента БУР

Было установлено, что отход пивоварения – пивная дробина при взаимодействии с рядом неорганических щелочей, таких как NaOH, KOH и NH₄OH в определённых условиях образуют продукты, способные стабилизировать глинистые растворы. С этой целью был выполнен большой объём лабораторных работ по выяснению оптимальных условий для приготовления реагентов на основе пивной дробины разных заводов Узбекистана, а так же выявлению оптимальных рецептов глинистых

растворов. Ниже в таблице 3.2.1 приведены условия получения и некоторые свойства данного реагента.

Таблица 3.2.1

**Оптимизация условий получения реагента БУР
из пивной дробины разных заводов Узбекистана**

№	Состав композиции, %			Соотношение дробина : щёлочь	Условия реакции		Основные свойства полученного реагента		
	Вода	Дробина в сухом виде	Каустик NaOH		Температура, °С	Время реакции, час	Состояние продукта	Растворимость	Водоотдача 10% раствора, см/30мин
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
<i>Кибрайский завод</i>									
1	79,0	20,0	1,0	1:0,05	60	3,0	Слабо структурированная суспензия дробины	Нет	Неконтролируемая
2	79,0	20,0	1,0	-"	80	3,0	-"	-"	-"
3	78,0	20,0	1,0	1:0,1	60	3,0	Суспензия с признаками клеящих свойств	Частичная	35,0
4	78,0	20,0	-"	-"	80	3,0	Суспензия с клеящими свойствами	-"	20,0
5	78,0	20,0	-"	-"	80	5,0	Густая тёмная коричневая паста	Полная с остатками оболочек семян	12,0
6	77,0	20,0	3,0	1:0,15	60	3,0	-"	-"	10,0
7	77,0	20,0	-"	-"	80	-"	-"	-"	5,0
8	75,0	20,0	5,0	1:0,25	60	3,0	-"	-"	3,0
9	75,0	20,0	-"	-"	30	24	-"	-"	4,0
<i>Алматыский завод</i>									
10	79,0	20,0	1,0	1:0,05	80	3,0	Слабо структурированная суспензия дробины	Нет	-
11	78,0	20,0	2,0	1:0,1	80	3,0	Суспензия с клеящими свойствами	Частичная	32,0

*Продолжение таблицы 3.2.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
12	77,0	20,0	3,0	1:0,15	80	-"	Густая тёмная коричневая паста	Полная с остатками оболочек семян	8,0
13	76,0	20,0	5,0	1:0,25	60	-"	-"	-"	5,0
14	75,0	20,0	-"	-"	60	-"	-"	-"	3,0
15	75,0	20,0	-"	-"	30	24,0	-"	-"	7,0
Самаркандский завод									
16	78,0	20,0	1,0	1:0,05	30	3,0	Слабо структурированная суспензия дробины	Нет	-
17	78,0	20,0	2,0	1:0,10	-"	-"	-"	Частичная	70,0
18	77,0	20,0	3,0	1:0,15	-"	-"	Густая тёмная коричневая паста	Полная с остатками оболочек семян	6,0
19	75,0	20,0	5,0	1:0,25	60	-"	-"	-"	5,0
20	75,0	20,0	-"	-"	80	-"	-"	-"	2,0
21	75,0	20,0	-"	-"	20	24,0	-"	-"	4,0

Из полученных экспериментальных данных видно, что с помощью щелочного гидролиза возможно в довольно мягких условиях и даже при определённых условиях (суточной выдержке) получать из пивной дробины водорастворимые пасты, обладающие способностью слабо фильтроваться через пористую среду. Получение указанных паст достигается только при определённом содержании в гидролизуемом растворе щелочного компонента, причём повышенная температура способствует получению более высококачественных реагентов. В данном случае не имеет никакого значения происхождение пивной дробины. Наиболее оптимальным соотношением между щёлочью (NaOH) и дробинкой является величина 1:0,25 – 1:0,30 и время выдержки 3 часа при 80 °С. Одновременно с этим можно получать реагент и в нормальных условиях, но в этом случае время

взаимодействия значительно возрастает и для температуры 20-25 °С оно составляет 24-30 часов, увеличиваясь по мере уменьшения температуры.

Попытки получить реагент используя вместо едкого натрия аммиачную воду успехов не имели, при всех условиях, когда не использовалось высокое давление получались слабоструктурированная паста, фильтрация которой изменялась незначительно. Ниже в таблице 3.2.2 приведены некоторые сведения на указанный счёт.

Для получения реагента способного снижать фильтрацию можно в данном случае получать только используя автоклавные условия, но и в этом случае получить результаты сравнительные с такой щёлочью как едкий натр не представляет возможным. По всей видимости аммиачную воду на данном этапе проведения работ можно будет только как вспомогательный реагент. По этой причине было решено на первом этапе проведения работ использовать только едкий натр при соотношении дробина : щёлочь 1:0,25 – 1:0,30.

Таблица 3.2.2

Исследование возможностей получения водорастворимого реагента из пивной дробины методов её щелочного гидролиза с использованием аммиачной воды

№	Состав композиции, %			Соотношение дробина : щёлочь	Условия реакции			Основные свойства полученного реагента		
	Вода	Дробина в сухом виде	Аммиак (NH ₃)		Температура, °С	Давление, ат	Время реакции, час	Состояние продукта	Растворимость	Водоотдача 10% раствора, см/30мин
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Алмалыкский пивзавод										
1	75,0	20,0	5,0	1:0,25	80	-	6,0	Слабо структурированная суспензия дробины	Нет	Неконтролируемая
2	75,0	20,0	5,0	-"	100	1,5	6,0	-"	-"	-"
3	75,0	20,0	5,0	-"	110	3,0	6,0	Суспензия с признаками слабо клеящих свойств	Нет	40

*Продолжение таблицы 3.2.2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
4	70,0	20,0	10,0	1:0,5	80	-	6,0	Слабо структурированная суспензия дробины	Нет	40
5	70,0	20,0	10,0	-"	100	-	6,0	Суспензия с признаками слабо клеящих свойств	Частичная	35,0
6	70,0	20,0	10,0	-"	110	5,0	6,0	-"	Частичная	12,0
7	65,0	20,0	15,0	1:0,75	80	-	6,0	Слабо структурированная суспензия дробины	Нет	40
8	-"	-"	-"	-"	100	1,5	6,0	Суспензия с признаками слабо клеящих свойств	Частичная	20
9	-"	-"	-"	-"	110	5,0	6,0	Суспензия с клеящими свойствами	Полная с остатками оболочек	12,0

3.3. Исследование физико-химических и коллоидно-химических свойств реагента БУР

Изучение вышеуказанных свойств реагента проводилось методами ИК-спектроскопии, кондуктометрии и сталагмометрии. Ниже на рисунке 3.3.1 представлены результаты измерений приведённые на спектрофотометре ИКС-12.

Из полученных данных видно полосы поглощения в интервалах длин волн $1120-1130\text{ см}^{-1}$; $1170-1180\text{ см}^{-1}$; $1250-1270\text{ см}^{-1}$; $1660-1700\text{ см}^{-1}$; $2945-2960\text{ см}^{-1}$ и $3600-3700\text{ см}^{-1}$, которые можно идентифицировать с наличием в реагенте веществ имеющих функциональные группы С-О (насыщенный С); С-О (ненасыщенный С); -OR; -COOH; -COO; -CO-NH; -COR; -O-Na и -COONa.

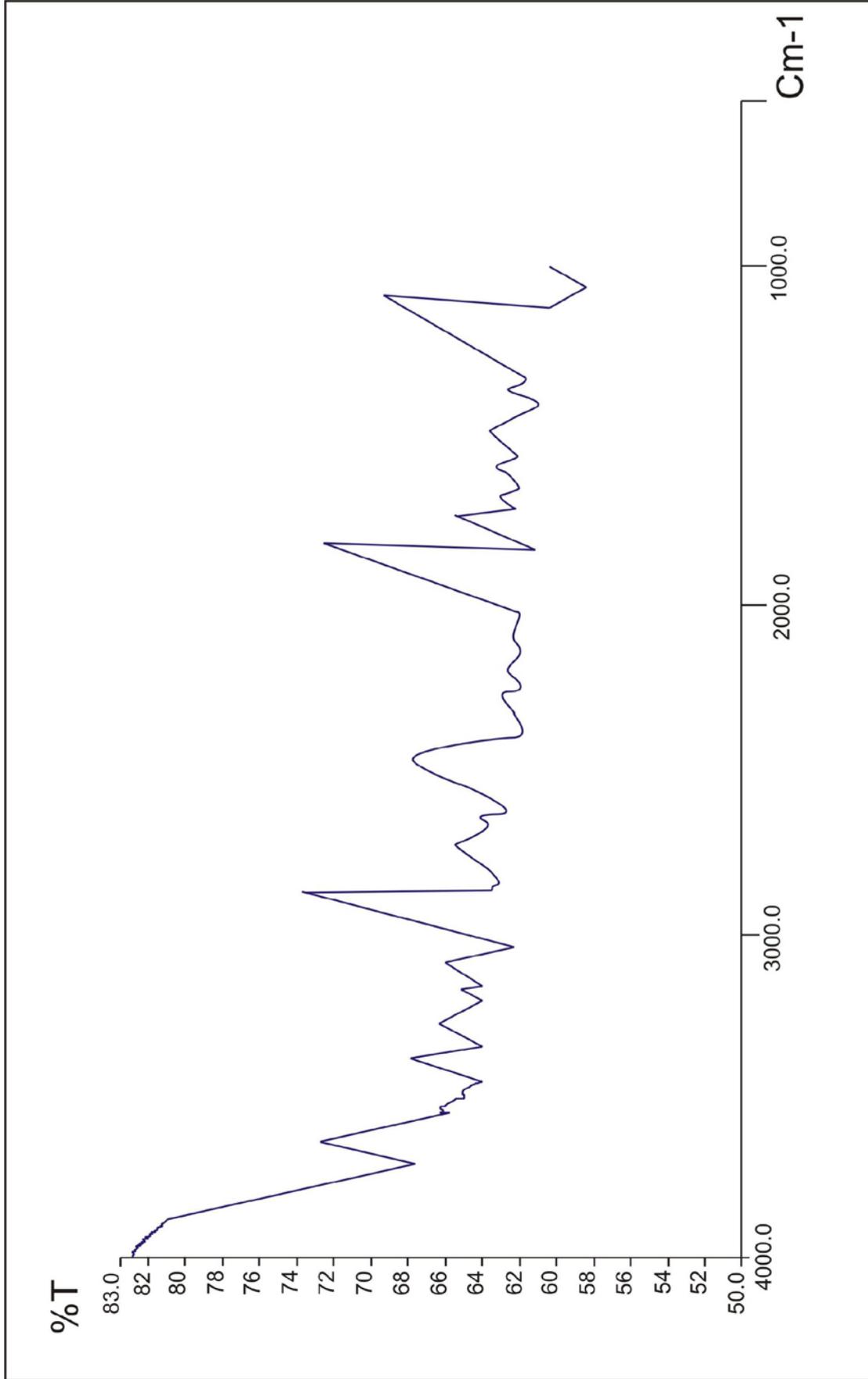


Рис.3.3.1. Ик-спектры водных растворов реагента БУР

Это свидетельствует о том, что полученные в результате гидролиза реагенты представляют собой не только полиэлектролит сложного вещества, но и по свойствам отвечает полиамфолитам. Выявленные функциональные группы в реагенте БУР и соответствуют определённым его физико-химическим свойствам, которые представлены на рис. 3.3.2 – 3.3.4.

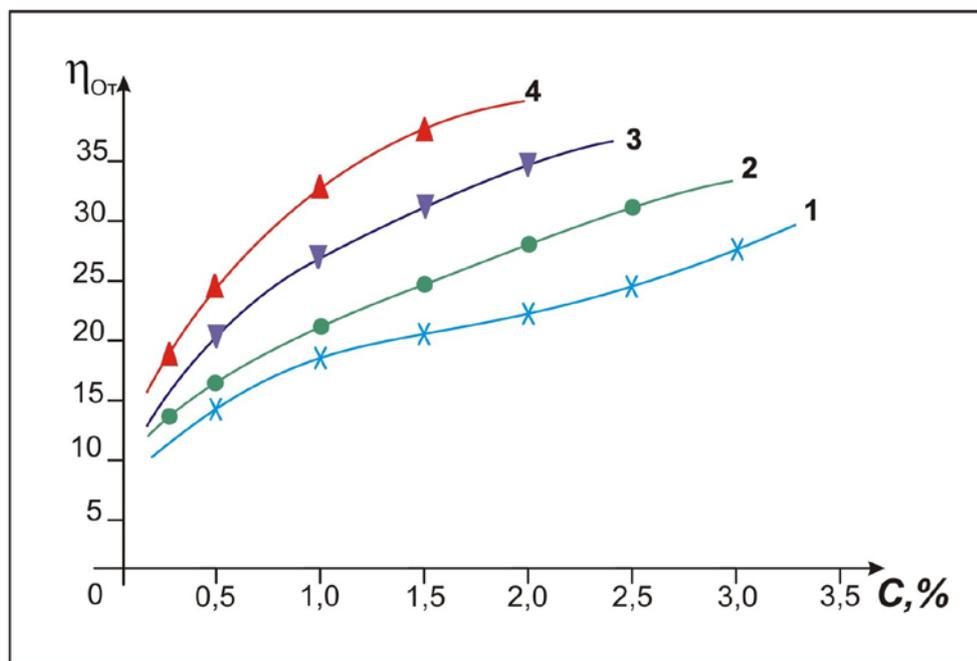


Рис.3.3.2. Зависимость относительной вязкости от способа получения реагента БУР:

- 1) 3 часа при $t = 75^{\circ}\text{C}$; 2) 5 час. при $t = 75^{\circ}\text{C}$;
- 3) 1 час при $t = 85^{\circ}\text{C}$; 4) 3 час при $t = 85^{\circ}\text{C}$

Из полученных результатов (рис. 3.3.2 - 3.3.5), полученных путём изучения наиболее характерных коллоидно-химических свойств водных растворов реагента БУР следует, что все они обладают полиэлектролитными свойствами (рис.3.3.2 – 3.3.3), так как увеличение кинетических единиц реагента приводит и к увеличению относительной вязкости и к электропроводности, причём проведённый анализ позволяет исключить в данном случае влияние посторонних ионов.

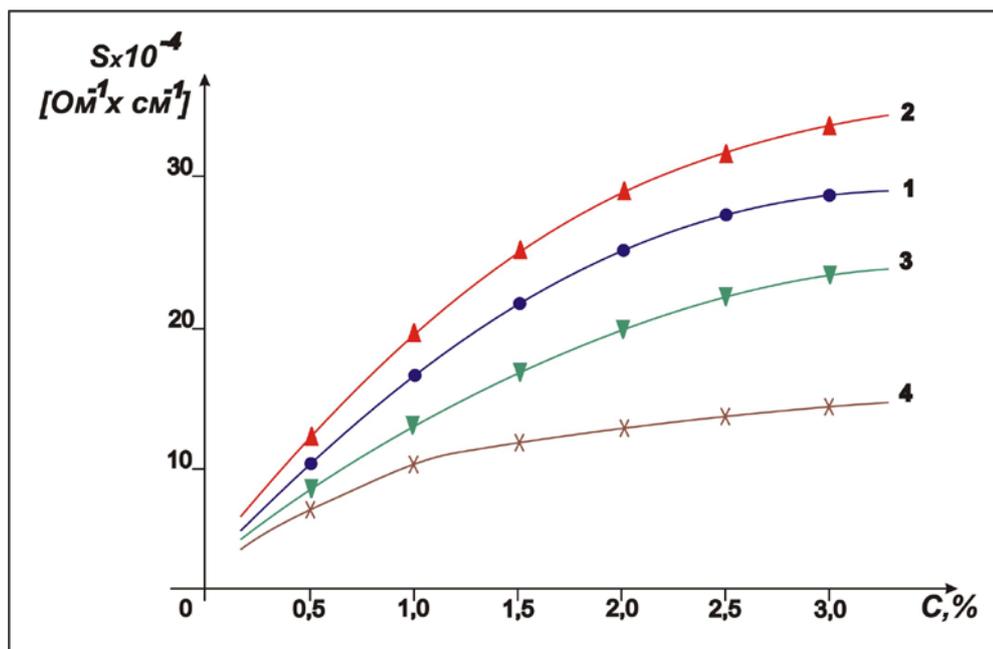


Рис.3.3.3. Зависимость удельной электропроводности от способа получения реагента БУР. Образцы диализированы. Кондуктометр.

1) 3 часа при $t = 75^{\circ}\text{C}$; 2) 5 час. при $t = 75^{\circ}\text{C}$;

3) 1 час при $t = 85^{\circ}\text{C}$; 4) 3 час при $t = 85^{\circ}\text{C}$

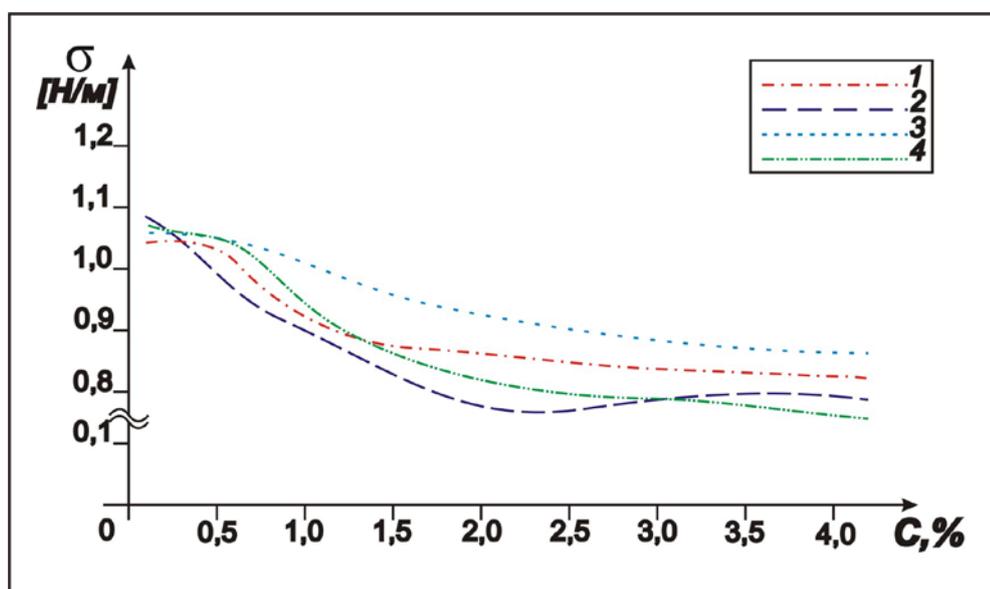


Рис.3.3.4. Зависимость поверхностного натяжения воды от концентрации в ней реагента БУР:

1) 3 часа при $t = 75^{\circ}\text{C}$; 2) 5 час. при $t = 75^{\circ}\text{C}$;

3) 1 час при $t = 85^{\circ}\text{C}$; 4) 3 час при $t = 85^{\circ}\text{C}$

*Замеры проводились стагмометром с U образным капилляром 0,5 мм

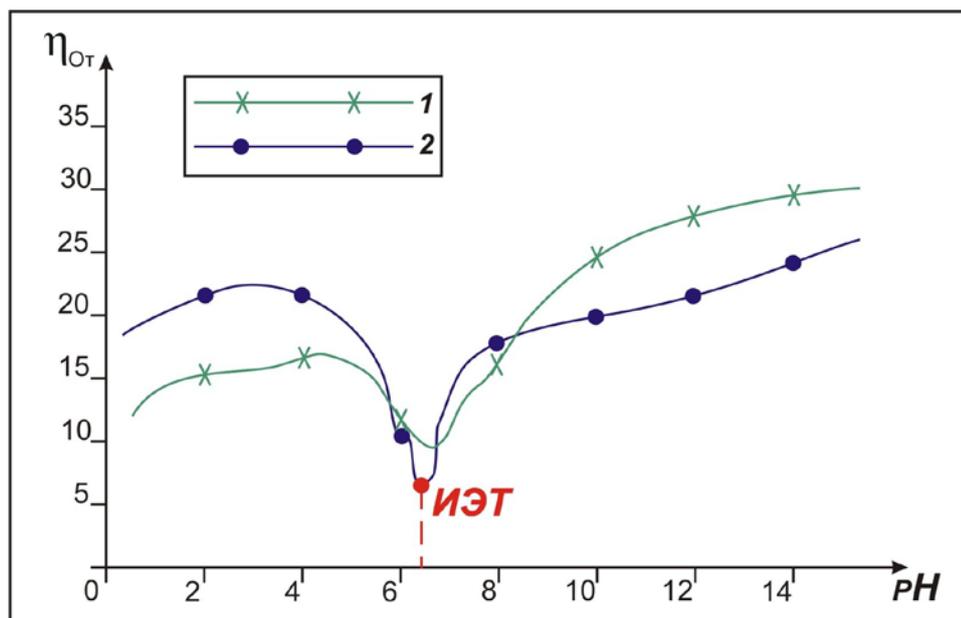


Рис.3.3.5. Влияние концентрации водородных ионов на относительную вязкость 5% раствора БУР:

1) 1 час при $t = 85^{\circ}\text{C}$; 2) 3 час при $t = 85^{\circ}\text{C}$

Весьма примечательным фактором является то, что полученные продукты гидролиза не только полиэлектролиты скажем какого-то одного заряда, например полианионы, как это имеет место у КМЦ, а скорее всего полиамфолиты, т.к. в зависимости от щелочности среды могут проявлять себя то как полианионы ($\text{pH} > 7$), то как поликатионы ($\text{pH} < 6$). Данные свойства таких растворов позволяет использовать их не только в щелочной среде, но и слабо кислой, что указывает на их высокую устойчивость по отношению к коагулирующему действию двух и поливалентных катионов [46, 47]. По всей видимости указанные свойства реагента БУР обеспечивается продуктами гидролиза природных полимеров (крахмала, целлюлозы, белков) составляющих основную часть сырой дробины и чем дольше длится гидролиз, тем сильнее проявляются эти свойства.

Вместе с тем показано, что реагент БУР снижает поверхностное натяжение воды (рис. 3.3.4) и проявляет тем самым свойства поверхностно-активного вещества (ПАВ), что объясняется наличием в нём мыла,

образовавшегося при гидролизе жирных кислот содержащихся в маслах входящих в состав зёрен ячменя, а следовательно и сырой дробины.

Далее, принимая во внимание полученные коллоидно-химические данные, были исследованы фильтрационно-технологические свойства пресных и минерализованных водных растворов реагента БУР (таблица 3).

Таблица 3.3.1

Фильтрационно-технологические свойства пресных и минерализованных водных растворов реагента БУР

Содержание реагента в 100 г. раствора, %	Соли, вес. %		Фильтрация на ВМ-6, $\text{ф} \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$	Толщина корки, $\text{К} \cdot 10^{-3} \text{ м}$	рН	СНС $\times 10^{-1} \text{ Па}$		Условная вязкость $T_{100}^{200}, \text{ С}$	Кажущаяся вязкость, Па·с
	NaCl	CaCl ₂				1 мин	10 мин		
0,5	-	-	14,5	Плѐнка	9	0	0	3,3	0,014
0,75	-	-	12,0	"-	9	0	0	3,5	0,022
1,0	-	-	8,6	"-	10	0	0	3,6	0,034
2,0	-	-	7,5	"-	10	1,5	2,0	5,0	0,076
3,0	-	-	4,5	0,3	10	3,5	4,5	Кап	-
2,0	5,0	-	8	Плѐнка	10	0,6	0,5	5,3	0,089
2,0	10,0	-	8,5	"-	10	0,6	0,6	5,1	0,085
2,0	20,0	-	9,6	"-	10	0,3	0,6	5,3	0,097
2,0	-	1,0	8,5	"-	1	0,6	1,0	5,0	0,076
2,0	-	2,0	7,5	"-	9	0,3	0,6	5,1	0,080
2,0	-	5,0	8,5	"-	9	0,3	0,3	5,2	0,086
2,0	-	10,0	9,0	"-	9	0,3	0,5	5,4	0,095
2,0*	-	20,0	6,0	"-	6	0,6	0,6	5,4	0,139

*Реагент проявляет свойства полиамфолита, переходя в катионную форму.

На приведѐнных в таблице данных видно, что добавки реагента БУР значительно улучшают коллоидно-химические свойства водных растворов, расширяя пределы регулирования фильтрации, повышая его устойчивость к коагулирующему действию солей. Оптимальное количество реагента в водном растворе по полученным данным, когда в нём образуется структура (он приобретает структурные свойства) является концентрация - 2%. Одновременно с этим приведѐнные данные показывают, что водные растворы с добавкой реагента БУР проявляют исключительно высокую

стойкость к разрушающему действию солей NaCl и особенно CaCl₂. Это можно объяснить образованием компонентов БУР с солями высоковязких ассоциатов, которые загущают дисперсную среду, не проходят через каналы фильтрационной корки, закупоривая её, что в соответствии с законом фильтрации приводит к понижению водоотдачи.

Таким образом, проведённый объём работ даёт основание считать, что БУР может быть использован для приготовления не только безглинистых водно-полимерных промывочных жидкостей, но и глинистых растворов устойчивых к солевой агрессии.

3.4. Исследование влияния реагента БУР на процессы коагуляционного структурообразования в глинистых суспензиях

В данном разделе рассмотрена возможность регулирования процессов коагуляционного структурообразования и агрегатной устойчивости водных дисперсий суббентонитовых глин (Шорсуйский глинопорошок и Ката-Курганский глинопорошок) с помощью добавок реагента БУР. В процессе работы использовалось 20% суспензии Катта-Курганского глинопорошка в воде и 40 % суспензии Шорсуйского глинопорошка [48]. Добавка реагента варьировала в пределах от 0,5 до 2,0%. Результаты проведённых измерений приведены на рисунках 3.4.1 – 3.4.4.

При использовании Шорсуйской глины характер зависимостей (рис.3.4.1 – 3.4.2) существенно не изменился.

Изучение реологических свойств суспензии Катта-Курганской глины от концентрации БУР (0,5-5%) (рис. 3.4.3 – 3.4.4) показало, что исследуемые суспензии являются явно структурированными жидкостями, реограммы которых подобны, однако имеют место различие в прилагаемых напряжениях сдвига ($\tau_{кр}$).

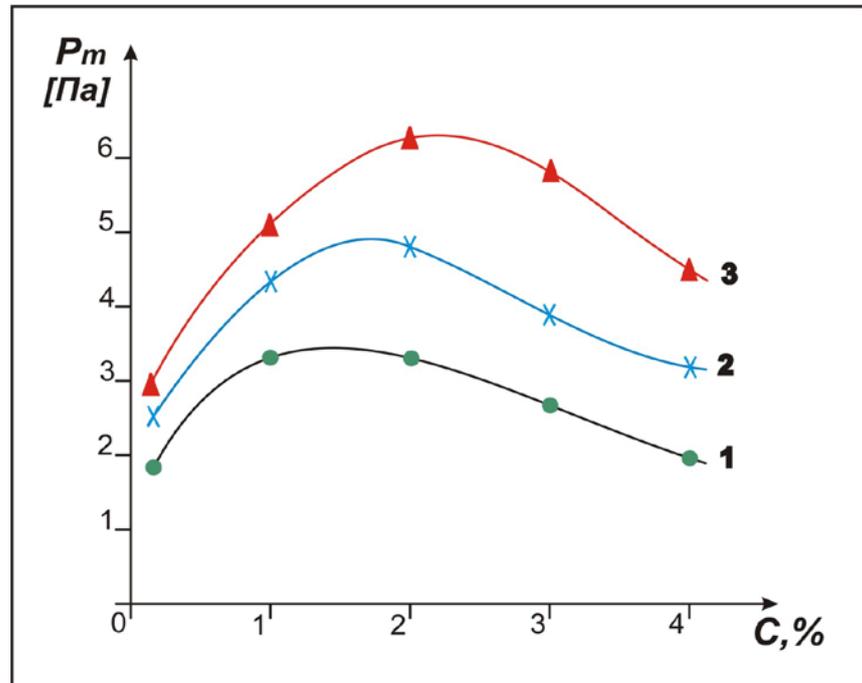


Рис.3.4.1. Зависимость пластической прочности 20% суспензии Катта-Курганской глины обработанной БУР:

1) через 2 часа; 2) через 4 часа;

3) через 6 часов после приготовления от концентрации БУР.

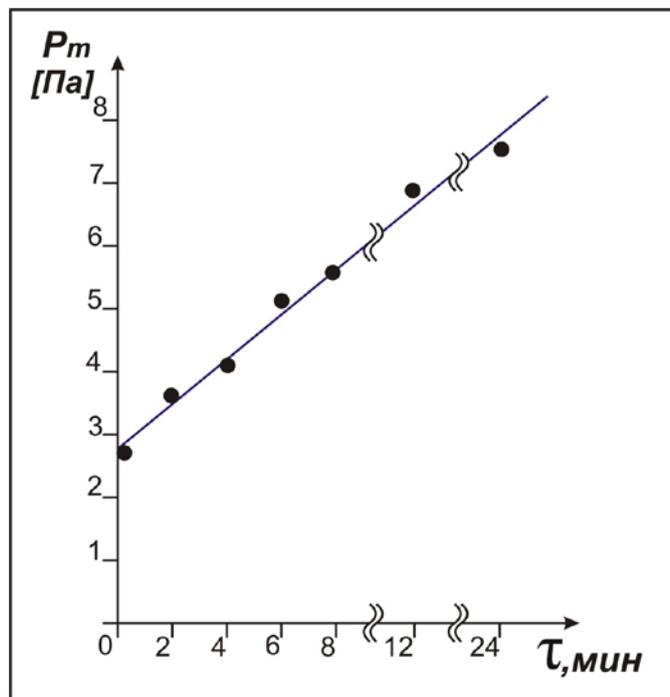


Рис.3.4.2. Кинетика нарастания пластической прочности 20% суспензии Катта-Курганской глины, обработанной 2% БУР.

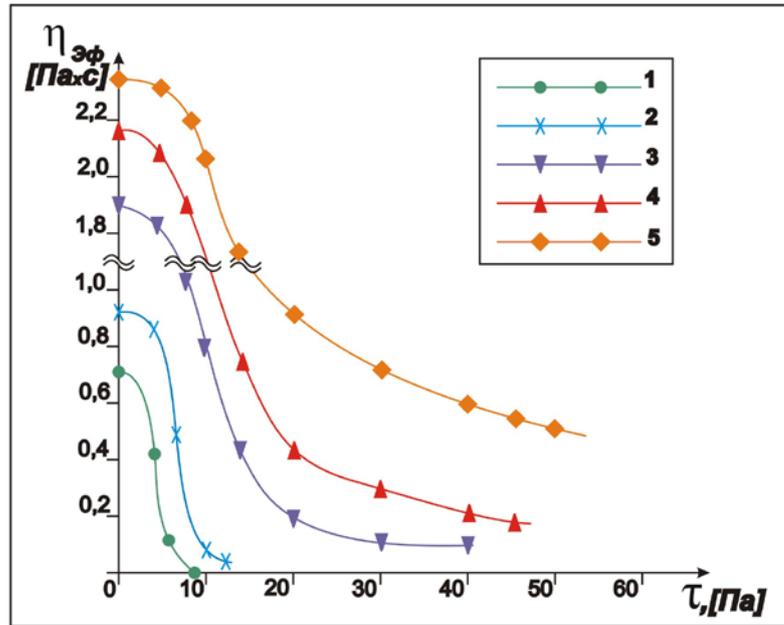


Рис.3.4.3. Зависимость эффективной вязкости глинистой суспензии из Катта-Курганской глины (20%) от содержания в ней БУР.
1) 0,5%; 2) 1,0%; 3) 1,5%; 4) 2,0%; 5) 5%

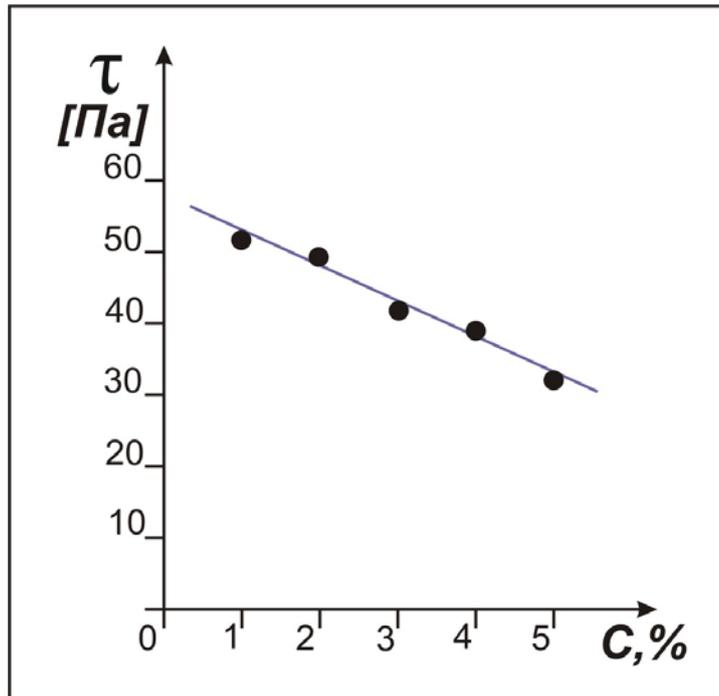


Рис.3.4.4. Зависимость критического значения напряжения сдвига 20% суспензии Катта-Курганской глины от концентрации БУР.

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛИЗИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ РЕАГЕНТА БУР ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ГЛИНИСТЫХ РАСТВОРОВ ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ПРИ БУРЕНИИ НЕФТЯНЫХ И ГАЗОВЫХ СКВАЖИН

4.1. Исследование стабилизирующей способности реагента БУР

Для исследования стабилизирующих свойств полученных из пивной дробины химреагентов типа БУР использовались глинистые растворы приготавливаемые из Шорсуйского глинопорошка плотностью 1,26-1,27 г/см³ и из Катта-Курганского глинопорошка плотностью 1,24-2,25 г/см³. В указанные глинистые растворы вводился в виде 10% препарат БУР, как горячего так и холодного приготовления, приготовленные путём щелочного гидролиза дробины с помощью едкого натра. Соотношение дробина : щёлочь для реагенте горячего приготовления бралось равным 1:0,25, а для холодного 1:0,3. Ниже в таблицах 4.1.1 и 4.1.2 приведены основные результаты полученные в результате изучения стабилизирующего действия реагентов серии БУР на глинистые растворы.

Таблица 4.1.1

Результаты изучения стабилизирующего действия реагента БУР на глинистые растворы, полученные из Шорсуйского глинопорошка

№ п/п	Состав раствора, %			Температура испытаний, °С	Параметры глинистого раствора						
	Концентрация реагента БУР	Na ₂ CO ₃	Коагулирующая соль		γ_p , г/см ³	T ₅₀₀ , /с/	СНС, Мг/см ²		V ₃₀ , См ³ / 30 мин	К, мм	рН
							1 мин	10 мин			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
<i>Реагент горячего приготовления</i>											
1	-	-	-	25,0	1,27	20	15	20	38	4	6,8
2	-	0,5	-	"-	1,27	22	25	25	35	4	9,0
3	1,0	-	-	"-	1,24	28	20	30	21	3	8,5
4	1,5	-	-	"-	1,23	30	15	30	16	2,5	8,5
5	2,0	-	-	"-	1,22	32	8	12	8,0	1,0	9,5
6	2,0	0,5	-	"-	1,22	33	6	10	6,0	1,0	10

*продолжение таблицы 4.1.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
7	3,0	0,5	-	-"	1,22	35	5	8	5,0	1,0	10
8	3,0	0,5	30 NaCl	80	1,28	28	0	5	3,0	1,5	9,0
9	3,0	0,5	30 NaCl+ барит	80	2,20	55	15	25	8,0	1,0	9,0
Реагент холодного приготовления											
10	1,0	-	-	25,0	1,20	30	18	25	20	3	9,0
11	2,0	-	-	-"	1,23	32	8	16	8,0	1,0	9,5
12	2,0	0,5	-	-"	1,23	33	5	14	1,0	1,0	9,5
13	2,0	0,5	-	50	1,23	30	5	12	8,0	1,5	9,5
14	3,0	0,5	-	-"	1,22	32	5	10	6,0	1,0	9,5
15	3,0	0,5	30 NaCl	80	1,28	28	6	12	7,0	1,0	8,5
16	3,0	0,5	30 NaCl+барит	80	2,20	60	15	20	6,0	1,5	8,5

Примечание: Реагент БУР вводился в раствор в виде 10% водного раствора.

Таблица 4.1.2

Результаты изучения стабилизирующего действия реагента БУР на глинистые растворы, полученные из Катта-Курганского глинопорошка

№ п/п	Состав раствора, %			Темпе- ратура испыта- ний, °С	Параметры глинистого раствора						
	Концентрац ия реагента БУР	Na ₂ CO ₃	Коагу- лирующая соль		γ _р , г/см ³	Т ₅₀₀ , /с/	СНС, Мг/см ²		В ₃₀ , См ³	К, мм	рН
							1 мин	10 мин			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Реагент горячего приготовления											
1	-	-	-	25,0	1,24	26	45	51	26	4	7,2
2	-	0,5	-	-"	1,24	30	40	65	25	3,5	8,5
3	1,0	-	-	-"	1,23	30	30	45	20	3,5	8,5
4	1,5	0,5	-	-"	1,23	35	25	35	18	3,0	9,5
5	2,0	-"	-	-"	1,22	36	16	30	12	2,0	9,5
6	2,0	0,5	-	-"	1,22	32	16	30	9,0	1,5	9,5
7	3,0	0,5	-	-"	1,22	30	12	24	5,0	1,0	10,5
8	3,0	0,5	-	80	1,22	32	10	13	6,0	1,0	10,5
9	3,0	0,5	30 NaCl	80	1,27	30	8	12	7,0	1,0	9,0
10	3,0	0,5	30 NaCl+ барит	80	2,20	56	18	25	8,0	1,5	9,0
Реагент холодного приготовления											
11	1,0	-	-	25	1,25	30	40	45	22	3,5	8,5
12	1,0	0,5	-	25	1,25	32	40	50	20	3,5	10
13	2,0	-"	-	25	1,23	30	25	30	16	2,0	10
14	3,0	-"	-	25	1,20	22,0	12	20	9,0	1,5	10,5

***продолжение таблицы 4.1.2**

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>8</i>	<i>9</i>	<i>10</i>	<i>11</i>	<i>12</i>
15	3,0	-"	-	80	1,20	22,0	15	25	10,0	1,5	10,0
16	3,0	-"	30 NaCl	80	1,27	25,0	20	15	12,0	1,5	8,5
17	5,0	-"	30 NaCl	80	1,27	23	6	10	5,0	0,5	9,5
18	5,0	-"	30 NaCl+барит	80	2,23	52	8	15	6,0	1,0	9,0

Для сведения стоит отметить, что исходный глинистый раствор из Шорсуйского глинопорошка обработанный 1% КМЦ с добавкой 3% УЦР перед засолонением имеет следующие параметры: $\gamma_p = 1,22 \text{ г/см}^3$; $T_{500} = 22-23$; $\text{СНС } 1/10 = 3-5/5-6 \text{ мг/см}^2$; $V_{30\text{мин}} = 4,0-4,5 \text{ см}^3$ и $K = 5 \text{ мм}$. Аналогичные параметры имеет и глинистый раствор из Катта-Курганского глинопорошка.

Из приведённых данных видно, что по своему стабилизирующему действию на пресные и минерализованные глинистые растворы приготовленные из местных глин реагента БУР напоминают реагент марки КМЦ 400-500, хотя и немного уступает им по эффективности, что выражается в повышенном его расходе. Если КМЦ достаточно вводить в количестве 1%, то оптимальная дозировка для обработки пресных растворов реагента БУР «горячего» приготовления составляет 2% и «холодного» может доходить и до 3%. Для стабилизации минерализованных растворов, которые используют при разбурировании соляно-ангидритовой толщи, соответственно расход реагента БУР возрастает, доходя для реагента «горячего» приготовления 3%, а «холодного» соответственно до 5%. Отличительной чертой реагента БУР является его способность в соленасыщенных растворах сохранять коагуляционную структуру и тиксотропные свойства, что позволяет уверенно утяжелять их баритом в отличие от растворов стабилизированных реагентом КМЦ.

4.2. Мероприятия для продления срока службы реагента БУР

Учитывая, что соленосные толщи располагаются в районах Юго-Западного Узбекистана на значительных глубинах и имеют температуру

приближающуюся к 100 °С и выше, была изучена термостойкость реагента БУР и пути её повышения, т.к. известно, что чем более термостоек реагент тем больше срок его службы в процессе промывки скважины.

Разработанный реагент как видно из приведённых данных является довольно эффективным солестойким препаратом, однако, являясь аналогом КМЦ и крахмалов, его термостойкость не должна быть выше 120 °С. Для создания термостойких глинистых растворов на основе реагента БУР предлагаю использовать молотую серу Мубарекского НПЗ. Причина такого решения заключается в том, что элементарная сера довольно активно связывает перекисные соединения накапливающиеся в химических реагентах в процессе эксплуатации глинистых растворов при высоких температурах и давлениях [27, 32] и в то же время этот реагент местный и не дефицитный. Согласно современным представлениям оценка деструкционных процессов, происходящих в органических соединениях под действием перекисных соединений может быть определена и рассчитана по энергии активации E этих систем и данным дифференциального термического анализа (ДТА). Ниже в таблице 4.2.1 приведены сравнительные результаты указанных величин для реагента БУР и его аналогов (крахмала и КМЦ).

Таблица 4.2.1

Результаты оценки деструктурирующих окисленных процессов, происходящих в композициях защитных реагентов с добавками элементарной серы

№	Наименование образца	Температура эндотермической реакции, °С	Потери веса, %	Энергия активации E , кДж/моль
1	Серосодержащая добавка	156	6,00	1133,73
2	КМЦ-600 (Наманган_)	140	4,17	735,72
3	КМЦ-600 + серосодержащая добавка	160	6,5	1734,67

***продолжение таблицы 4.2.1**

4	Крахмал кукурузный	120	20,20	513,97
5	Крахмал + серосодержащая добавка	162	5,00	1553,82
6	Реагент БУР (горячего приготовления)	145	7,10	538,5
7	Реагент БУР + серосодержащая добавка	168	5,30	1671,06

Из приведённых данных видно. Что значения энергии активации образцов содержащих серу превышают значения $E_{\text{акт}}$ отдельно взятых реагентов, таких как БУР, КМЦ-600 и крахмал. Отсюда следует, что термическая деструкция этих реагентов в присутствии дисперсной серы затруднена и будет происходить при значительно больших температурах нежели без её добавки.

Таким образом на основании полученных данных можно утверждать, что длительность действия защитных реагентов будет увеличена, а следовательно будет снижен и их расход на 1 метр проходки скважины.

Щелочная вода оказывает пептизирующее действие на обрывки тканей и коагулируемые белки и вызывает их набухание. В щелочной воде хорошо растворяются дубильные вещества оболочек, особенно при повышенной температуре. Т.к. получаемый реагент является продуктом переработки растительного сырья, то он может подвергаться во времени бактериальному разложению, для предотвращения которого необходимо поддерживать его $\text{pH} > 10$ или вводить в него бактерицидные добавки, которые представлены в таблице 4.2.2.

Таблица 4.2.2

Средства	Наименование, состав
Щелочные	Щелочной эльмоцид, антиформин, хлорная известь. Щелочной эльмоцид – 0,1 и NaOH +5% 0,1н раствор NaCl.

Нейтральные	Формальдегид, параформ, хлорамин, четвертичные аммонийные соли (хлориды, бромиды) КАПАВ 0,1% (диманин – 0,05%)
--------------------	--

4.3. Описание технологической схемы получения реагента БУР «холодным» способом

Реагент БУР представляет собой продукт взаимодействия «сырой дробины», имеющей определённую влажность и каустической соды. Данная технологическая схема разработана для получения реагента при нормальной температуре, т.е. без дополнительного нагревания, так как способ получения реагента БУР не оказывает существенного влияния на его стабилизирующую активность. Схема получения реагента БУР «холодным» способом представлена на рисунке 4.3.1.

Пивная дробина со склада (места складирования) подаётся транспортером 2 марки Т-125, через загрузочный бункер 3 и весы – дозатор 4 в бетономешалку 5. Возможно использовать бетономешалку типа С-159 или её модификации С-199, С-99, С-206 [49, 50].

В свою очередь 20% каустическая сода из ёмкости 12 насосом 11 марки К-4 через ёмкость 10, снабжённую перемешивателем ПН, также подаётся в бетономешалку 5. Отношение сухой дробины и щёлочи должно составлять 1:0,2 – 1:0,3.

Перемешанную в течение 0,5 часа массу загружают в ёмкость 6, марки ЕР-30, снабжённую механическими перемешивателями 7 типа ПН и центробежным шламовым насосом 8 типа ВШН-100. Спустя сутки в массу добавляют техническую соду и бактерицидную добавку и перемешивают в течении 1 часа механическими перемешивателями, а затем, готовый реагент откачивают в ёмкость для хранения 9 типа ЕУ-20, откуда по мере надобности реагент добавляют в промывочную жидкость.

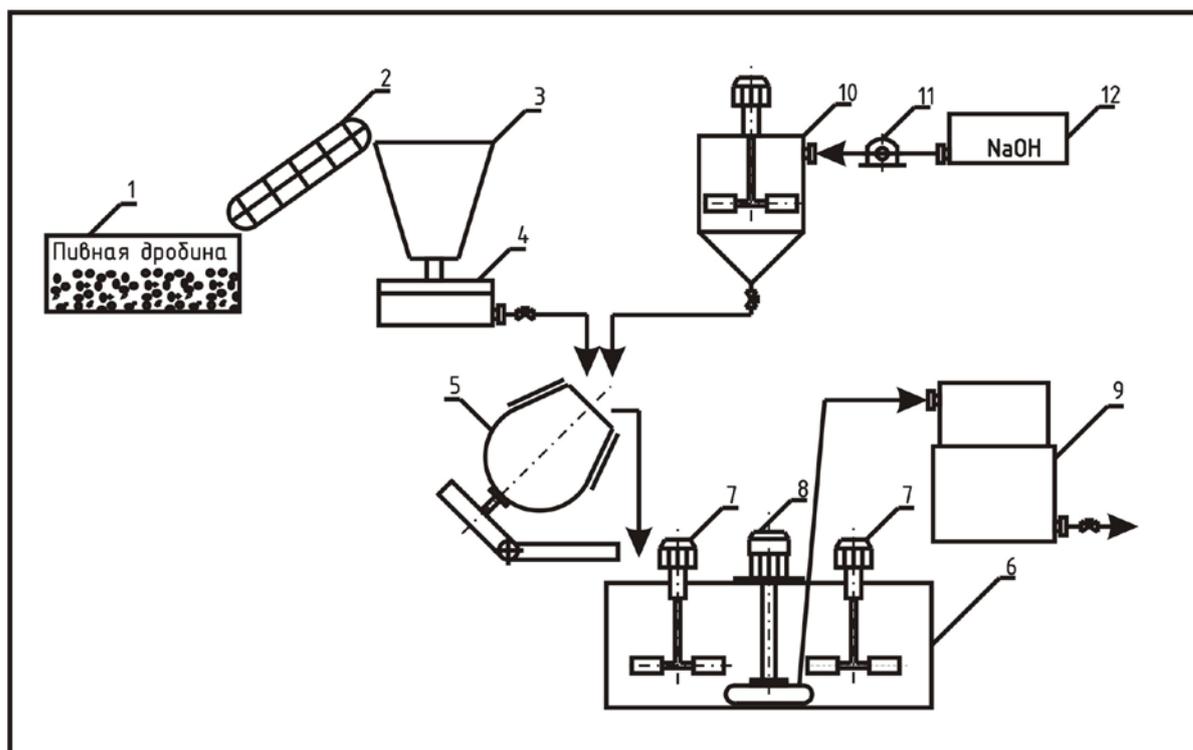


Рис.4.3.1. Схема получения реагента БУР холодным способом:

1. Склад дробины на 10т; 2. Транспортёр Т-125; 3. Загрузочный бункер;
4. Весы-дозатор; 5. Бетономешалка С-159; 6. Ёмкость ЕР-30; 7. Перемешиватель ПМ;
8. Насос ВШН-150; 9. Ёмкость для хранения и отгрузки реагента; 10. Ёмкость с перемешивателем ПМ, $V=5\text{м}^3$;
11. Насос К-4; 12. Ёмкость для каустика, $V=3\text{м}^3$.

Так же, по мере необходимости, возможен вариант из ёмкости 6 после перемешивания расфасовать продукт в толстые полипропиленовые мешки на объём до 50 литров, такая тара выпускается промышленно. По мере прибытия на буровую (2-3 суток) реагент будет готов, т.е. приготовиться в дороге.

При необходимости перед вводом реагент БУР в промывочную жидкость в схему вводят вибросито ВС-1 и ёмкость для хранения оболочек зёрен ячменя, которые впоследствии можно использовать при вскрытии продуктивного пласта как наполнитель.

По качественным показателям БУР должен соответствовать требованиям, указанным в таблице 4.3.1.

Таблица 4.3.1

Наименование показателей	Характеристики и нормы
Консистенция	Мазеобразная
Цвет	От коричневого до тёмно-коричневого
Содержание жирных кислот, %	6 - 8
Содержание свободной едкой щёлочи, %	1,5 – 2,0
Содержание оболочек зёрен ячменя, %	1,8 – 2,2
Растворимость в горячей и холодной воде	Полная

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выводы:

Из результатов проделанных лабораторных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Получен новый водорастворимый дробино-щелочной реагент (БУР) при щелочном гидролизе сырой дробины (отход производства пивоваренного производства) и отработаны оптимальные параметры процесса его получения: соотношение дробины и щелочи 1:0,20 – 0,25, температуры 65-70 °С и временем гидролиза 3,5 – 5,0 часов, а также с $t = 10-65$ °С и временем гидролиза 24-46 часов.

2. Установлено, что компонентный состав реагента БУР представлен продуктами гидролиза природных полимеров (крахмал, клетчатки, белков) и омыленных жиров с функциональными группами: -OR; -COOH; -CO-NH; -COR; -O-Na и -COONa. Показано, что реагент БУР – это комплексная добавка, обладающая полиэлектролитным характером и поверхностно-активными свойствами.

3. Определена и обоснована оптимальная концентрация БУР в 2% для реагента «горячего» приготовления и 3% для реагента «холодного» приготовления, обеспечивающая благоприятные структурно-механические свойства глинистых буровых растворов. Способ получения БУР не оказывает существенного влияния на его стабилизирующую активность, в связи с чем предложена схема «холодного» получения реагента без нагрева.

4. Найдена зависимость кинетики процесса структурообразования глинистых растворов от концентрации БУР в пределах 0,5 – 5,0%. Установлено, что возникшие в них структуры являются коагуляционно-тиксотропными.

5. Выявлена высокая устойчивость водных и глинистых растворов БУР к коагулирующему действию электролитов (20% NaCl; 2,0% CaCl), что связано с наличием в БУР гидроксильных и карбоксильных групп.

6. Показано, что в системе глина-вода-БУР возможна фиксация молекул реагента на поверхности глинистых частиц.

7. Для повышения термостойкости КМЦ, крахмала и БУР предложена дисперсная сера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каримов И.А. Дальнейшее углубление демократических реформ и формирование гражданского общества – основной критерий развития нашей страны. Том 19. Ташкент, 2011г.
2. Азизхонов А.Т., Ефимова Л.П. Теория и практика строительства демократического общества в Узбекистане. Учебное пособие. Ташкент. 2005г.
3. Городнов В.Д. Буровые растворы. – М.: Недра, 1985г. - 206с.
4. Булатов А.И., Проселков Ю.М., Шаманов С.А. Техника и технология бурения нефтяных и газовых скважин: Учеб, для вузов. - М.: ООО "Недра-Бизнесцентр", 2003г. - 1007 с.
5. Пантелеев А.С., Козлов Н.Ф. (ред.). Геологическое строение и нефтегазоносность Оренбургской области. Оренбург: «Оренбургское книжное издательство», 1997г. - 272с.
6. Рязанов Я.А. Энциклопедия по буровым растворам. Оренбург: «Летопись», 2005г. – 664с
7. Справочник по буровым растворам//Drilling, completion and workover fluids. Приложение к журналу «Нефтегазовые технологии». М: «Топливо и энергетика», 2007г. – 48с.
8. Рябченко В.И. Управление свойствами буровых растворов. М: «Недра», 1990г. – 230с.
9. Ананьев А.Н. Учебное пособие для инженеров по буровым растворам. Волгоград: «Интернешнл касп флюидз», 2000г. – 139с.
10. Басарыгин Ю.М., Булатов А.И., Проселков Ю.М. Бурение нефтяных и газовых скважин. М: «Недра-бизнесцентр», 2002г. – 632с.
11. Шаманов С.А. Бурение и закачивание горизонтальных скважин. М: «Недра», 2001г. – 190с.
12. Булатов А.И., Макаренко П.П., Проселков Ю.М. Буровые промывочные и тампонажные растворы: М: «Недра», 1999г. – 424с.

13. Кочнев А.М., Заикин А.Е., Галибеев С.С., Архиреев В.П. Физико-химия полимеров. Казань: «ФЭН», 2003г. – 512с.
14. Басарыгин Ю.М., Булатов А.И., Проселков Ю.М. Осложнения и аварии при бурении нефтяных и газовых скважин. М.: ООО "Недра-Бизнесцентр", 2000г. - 679 с
15. Булатов А.И. Теория и практика закачивания скважин. М: «Недра», 1998г. – 496с.
16. Ахмадиев Р.Г., Данюшевский В.С. Химия промывочных и тампонажных жидкостей. М., «Недра», 1981г. – 280с.
17. Баканов Н.А. Крахмальные и декстриновые клеящие составы, М., 1959 г. - 47с.
18. Булатов А.И. Основы физико-химии промывочных жидкостей и тампонажных растворов. М. «Недра», 1968 г. - 424 с.
19. Басарыгин Ю.М., Будников В.Ф. Булатов А.И. Технологические основы освоения и глушения нефтяных и газовых скважин. М: «Недра», 2001г. – 543с.
20. Беркович А.К. Синтез полимеров на основе акрилонитрила. Технология получения ПАН и углеродных волокон. М: «МГУ» 2010г.
21. Исленьев К.А. Загущающие и клеящие материалы из специально подготовленных высокомолекулярных соединений, М., 1960 г.
22. Кистер Э.Г. Химическая обработка буровых растворов, М., «Недра», 1972 г. – 392с.
23. Колпенский В.Г. Клей из гуза-паи. Труды ВАСХНИЛ, М.-Л, 1937 г.
24. Мальцев П.М. Технология солода и пива. М., «Пищепром», 1978 г.
25. Паус К.Ф. Буровые растворы. М. «Недра», 1967г.
26. Паус К.Ф. Буровые промывочные жидкости. М., «Недра», 1967 г.
27. VI республиканская конференция по физикохимии, технология получения и применения промывочных жидкостей, дисперсных систем и тампонажных растворов. Киев, АНУССР, 1985 г.

28. Обзор. Серия бурения. Растворы на полимерной основе для бурения скважин. Вып.6.1986 г.
29. Фрейдин А.С. Полимерные водные клеи. М., Химия, 1985г.
30. Усманов Х. У., Юльчибаев А. А., Валиев А. А. Привитые полимерные вещества, Ташкент Фан 1982г. - 32с.
31. Материалы учебного пособия к лекциям на тему: «Водорастворимые полимеры. Структура, получение, свойства, применение» //Российский Государственный Университет нефти И газа им. И.М. Губкина Москва 2011г. – 46с.
32. Р.Д.39-23-665-81 Комплексное исследование водорастворимых полимеров. Куйбышев, 1981 г.
33. Сборник Промывочные растворы для бурения скважин. М., Гостоптехниздат, 1962 г., Саломов Х.Т. Производство пектина из хлопковой створки. Пищевая промышленность. -1991. -№7.-С.60.
34. Сборник Получение и применение промывочных и тампонажных дисперсий в бурении. Киев, «Наукова Димка», 1984 г.
35. Трегубов Н.Н. и др. Технология крахмала, М., 1965г. – 468с.
36. Мискарли А.К., Байрамов А.М. Новые поверхностно-активные вещества для нефтяного бурения. Баку, 1964 г. – 24с.
37. Мальцев Я.М. Технология и оборудование пивоваренного производства, М., 1978г.-350с.
38. Лабораторный практикум по ВМС//Кабардино-Балкарский Государственный Университет, Нальчик 2003г. – 92 с.
39. Короткова Е.И., Гиндуллина Т.М. Физико-химические методы исследования и анализа. Издательство Томского политехнического университета, 2011г. – 168с
40. Сутягин В.М., Ляпков А.А. Физико-химические методы исследования полимеров Учебное пособие Издательство Томского политехнического университета, 2008г – 130с.
41. Кондуктометр лабораторный МР513. Инструкция по эксплуатации.

42. Губанова Н.Я. Методическое пособие к лабораторным работам по физической и коллоидной химии // Кубанский Государственный Аграрный университет г. Краснодар 2011г. - 240с.
43. Кленин В.И. Практикум по коллоидной химии: методическое пособие. М.: Соль. 1993. 54с,
44. Савицкая Т.А. Практикум по коллоидной химии. Минск: «БГУ», 2003г. – 113с.
45. Руководящему документу «Методика контроля параметров буровых растворов» РД 39-00147001-773-2004
46. Ахмедов Н.С., Арипов О.А., Зайнутдинов С.А. и др. Водорастворимые полимеры и их взаимодействие с дисперсными системами. – Ташкент, «Наука», 1984г. -257с.
47. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. М: «Научный мир», 2007г. – 576с.
48. Литяева З.А. Глинопорошки для буровых растворов. М: «Недра», 1992г. – 192с.
49. Косинцев В.И. Основы проектирования химических производств. М: «Академкнига», 2010г. – 378с
50. Альбом технологических схем. По курсу «Общая химическая технология полимеров» // Тверской государственный технический университет. Тверь, 2003г. – 36с.

ПРИЛОЖЕНИЕ