

Кадыров А.А., Артыкова Ж.К.,* Ажикова Р.М.

д.техн.н., ТашкГТУ имени И.Каримова, Ташкент, Узбекистан

магистр, ст. преподаватель, ЮКУ им.М.Ауезова, Шымкент, Казахстан

к.техн.н., доцент, ЮКУ имени М.Ауезова, Шымкент, Казахстан

**СТАБИЛИЗАЦИЯ ГЛИНИСТЫХ СУСПЕНЗИЙ ВОДОРАСТВОРИМЫМИ
ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТАМИ ДЛЯ ГЕОЛОГИЧЕСКОЙ РАЗВЕДКИ
НА ТЕРРИТОРИИ КАЗАХСТАНА
(НА ПРИМЕРЕ БЕНТОНИТА ЖАНАЖОЛА ТУРКЕСТАНСКОЙ ОБЛАСТИ)**

Автор корреспондент: arty_01@mail.ru

Аннотация: Высокая эффективность гидролизованного полиакрилонитрила при обработке глинистых растворов, содержащих соли и предназначенных для высокотемпературных скважин. Здесь же рассматривается и способ устранения вредного влияния растворимый в воде соли кальция на буровые растворы, обработанные полиакрилонитрилом с добавлением незначительных количеств HCl и NaOH. Акриловые полимеры, используемые в качестве реагентов, снижающих водоотдачу буровых растворов, не подвергаются бактериальному разложению и устойчивы к действию высоких температур. Недостаток их в том, что они высокочувствительны к загрязнениям и способны вызывать во многих системах значительное повышение вязкости и прочности геля. Полиакрилаты используются при бурении сверхглубоких (6 тыс.м) высокотемпературных скважин (200°C и выше), а биополимеры позволяют создавать необходимую вязкость промывочных жидкостей в различных условиях. В рамках предлагаемой статьи рассматриваются методы стабилизации вязкости суспензий для повышения срока их работоспособности.

Ключевые слова: буровой раствор, глинистый раствор, полиэлектролит, полиакрилонитрил, водорастворимый эфир, полимер.

Введение. С увеличением глубин бурения весьма актуальными представляются исследования термо- и солестойкости химических реагентов - стабилизаторов буровых растворов. В последние годы в практике бурения наряду с водорастворимыми природными и искусственными полимерами и продуктами их модифицирования все большее распространение получают водорастворимые полимеры синтетического происхождения.

Авторы работ [1-2] отмечают возможность использования акриловых полимеров и сополимеров, синтетических смол, оксиэтилированных фенолов, некоторых поверхностно-активных веществ, получаемых из нефти, газа и их отходов, для регулирования свойств пресных и минерализованных промывочных жидкостей.

Водорастворимые акриловые полимеры и сополимеры обладают повышенной защитной способностью и термо-солестойкостью вследствие большой прочности углерод-углеродной связи в их молекуле по сравнению с эфирными и гликозидными связями карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) и крахмала [3]. Из химических реагентов акрилового ряда наиболее известен гидролизованный полиакрилонитрил, впервые примененный в 1949г. для снижения водоотдачи глинистых растворов[4].

Теоретическая часть. В данной статье показана высокая эффективность гидролизованного полиакрилонитрила при обработке глинистых растворов, содержащих соли и предназначенных для высокотемпературных скважин. Здесь же рассматривается и способ устранения вредного влияния растворимый в воде соли кальция на буровые растворы, обработанные полиакрилонитрилом с добавлением незначительных количеств HCl и NaOH.

Акриловые полимеры [5,6], используемые в качестве реагентов, снижающих водоотдачу буровых растворов, не подвергаются бактериальному разложению и устойчивы к действию высоких температур. Недостаток их в том, что они высокочувствительны к загрязнениям и способны вызывать во многих системах значительное повышение вязкости и прочности геля.

Полиакрилаты используются [7] при бурении сверхглубоких (6 тыс.м)

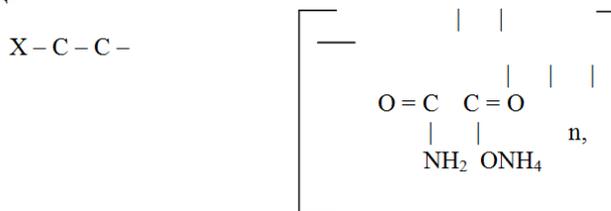
высокотемпературных скважин (200°C и выше), а биополимеры позволяют создавать необходимую вязкость промывочных жидкостей в различных условиях.

Экспериментальная часть Полиэлектролиты акрилового ряда получают омылением продуктов полимеризации акрилонитрила, акриламида, акриловой кислоты водным раствором щелочи и сополимеризации акриловой кислоты и акриламида. При этом образуются полимеры, содержащие амидные и карбоксильные группы вдоль винильной полимерной цепи, а из продуктов сополимеризации – чистый Na-полиакрилат. Частицы акриловых полимеров в растворе не имеют определенной формы и размера. Если исходить из числа углерод-углеродных связей в цепи и расстояния между углеродными атомами, то для акрилового полимера с молекулярным весом 200 000 рассчитанный размер частиц будет равен 150А°, а в щелочном растворе частицы акриловых полимеров значительно растягиваются за счет электростатического отталкивания одноименных карбоксильных ионов. Поэтому для акрилового полимера с молекулярным весом 200 000 при рН 9,5, содержащего 68% кислотных и 32% амидных групп, размер частицы составит 2000 А.

Адсорбция полимерных добавок на частицах глины способствует диспергированию частиц в растворе, повышению вязкости жидкой фазы, снижению водоотдачи и фильтруемости вследствие блокирующего действия полимерных частиц.

К.С.Скенлей [8] изучал влияние акриловых полимеров на свойства глинистых растворов. Изменив молекулярный вес, соотношения между карбоксильными и амидными активными группами и строение цепей акриловых полимеров, можно получить продукты, по-разному действующие на глинистые растворы. К.С. Скенлей показал зависимость свойств обработанных растворов от молекулярного веса и карбоксильно-амидного соотношения полимера.

В качестве добавок для обработки буровых растворов предлагаются полимеры и сополимеры, имеющие карбоксильные группы вдоль полимерной цепи, как например, сополимер изобутилена и малеинового ангидрида, который используется в виде натриевой соли. В этих сополимерах амидная и аммонийная группы присоединены к остаткам малеинового ангидрида. Элементарное звено таких сополимеров может быть представлено в виде:



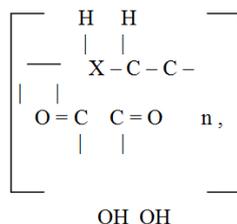
где X – остаток моноолефинов, содержащий от 1 до 8 атомов углерода, n – степень полимеризации.

Сополимеризация моноолефинов и малеинового ангидрида производится в среде органических растворителей в присутствии инициаторов полимеризации (обычно перекиси бензоила). Амидно-аммониевые соли получают обработкой сополимеров аммиаком при комнатной или повышенной температуре. Добавка 2,85 кг/м³ амидно-аммониевой соли сополимера изобутилена и малеинового ангидрида (АИМА) к буровым растворам, содержащим 35% твердой фазы, снижает водоотдачу от 27 до 8x10⁻² м³. Используя Na-ПМА, такой же результат получаем уже при концентрации 11,4 кг/м³; при этом резко повышается вязкость. Испытывались известковые буровые растворы, содержащие различные формы сополимеров пропилена и малеинового ангидрида: амидно-аммониевая соль (Na-ПМА) и свободная кислотная форма (ПМА).

Изучалось действие сополимеров этилена и малеинового ангидрида в виде амидно-аммониевых солей (АЭМА) и Na-солей (Na-ЭМА) при добавке их к буровым растворам, обработанным известью, содой и приготовленным на морской воде. Во всех случаях амидно-аммониевая соль сополимеров моноолефинов и малеинового ангидрида оказалась

эффективнее Na-соды, т.е. обеспечивает улучшение показателей текучести и предельного напряжения сдвига обработанной глинистой суспензии.

Для снижения водоотдачи глинистого раствора в процессе бурения предлагаются стабилизирующие добавки в виде водорастворимого эфира (0,25-3,0%) и полиакриловой кислоты [9] (0,25-1,5%). Новые эфирные реагенты, полученные на основе низкомолекулярных сополимеров моноолефинов (этилен, пропилен, изобутилен, диизобутилен, бутан-1, пентен-1) и малеинового ангидрида рекомендованы для понижения вязкости глинистых растворов. Сополимеры вводятся в виде щелочных и щелочноземельных металлов, амидно-аммониевых солей, эфиров, аминов и имидов, полученных из кислотных форм сополимеров.



где X – олефиновый остаток, содержащий 1-8 атомов углерода, *n*-степень полимеризации.

В работе [10] предлагается реагент-стабилизатор для обработки водных и эмульсионных глинистых растворов при бурении глубоких скважин и регулирования водоотдачи и реологических характеристик глинистых растворов. Реагент представляет собой сополимер винилзамещенного гетероциклического азотистого соединения и мономера, имеющего до карбоксильной группы. Для приготовления полимера необходимо взять примерно от 3 до 50 вес.ч. гетероциклического азотистого вещества на каждые 100 частей общего веса мономера.

Результаты. Результаты исследования полимеров на основе щелочных солей акриловой и метакриловой кислот и их сополимеров с акриламидом, метакриламидом в различных соотношениях определили их перспективность в качестве защитных коллоидов и средств повышения термостойкости глинистых растворов [11].

Сополимер стирола и бутадиена, сополимер бутадиена и акрилонитрила и полимер винилацетата предложены как понизители водоотдачи для буровых растворов, приготовленных на чистой воде с низким содержанием твердой фазы. Показано, что они не теряют активности в присутствии различных флокулирующих и коагулирующих реагентов - ионов кальция, натрия и т.д.

В малоглинистых растворах для снижения водоотдачи добавляют винилмалеиновый сополимер в количестве 0,02-0,08%, который содержит 1-1,5 виниловых радикалы на 1 малеиновый; соотношение карбоксильных групп с амидными равно 12-70:88-30 и вязкость 1%-ного водного раствора составляет 2000-20000 *спз*. Промышленные испытания предлагаемого раствора прошли успешно.

Для снижения вязкости и статического предельного напряжения сдвига глинистого раствора, приготовленного из бентонитных глин, предлагается реагент, представляющий собой сополимер малеинового ангидрида и азотвинилциклического соединения, хорошо регулирующий свойства эмульсионных глинистых растворов при содержании в них нефтепродуктов от 10 до 15%.

Промывочная жидкость на одной основе для бурения глубоких скважин обрабатывается реагентом, понижающим водоотдачу – натриевой солью сополимера дивинилного эфира и малеинового ангидрида, взятых в молярном соотношении 1:2, а также некоторыми другими солями этого сополимера [12]. Для увеличения выхода глинистого раствора из натриевого бентонита предлагается вводить комбинированную добавку, представляющую собой смесь водного раствора соединений типа сополимеров малеинового ангидрида или полиакриловой кислоты (мол. вес 25 000-150 000) с

сернокислыми солями щелочных и щелочноземельных металлов. Добавка вводится в глину в количестве 0,045-0,9% и выход глинистого раствора увеличивается до 40-60%.

Ламмас и Андерсон [13] предлагают раствор, состоящий из 1-3%-ного натриевого бентонита и 0,00143-0,0429%-ного химического реагента. Последний представляет собой смесь акрилата с акриловым сополимером в соотношении 12-80:70-30; вязкость 1%-ного раствора равна примерно 2000 *снз*.

В нашей промышленности гидролизированный полиакрилонитрил под названием «ГИПАН» начал производиться с 1961г [14]. Этот реагент получают посредством омыления полиакрилонитрила эквивалентным количеством каустика при 96-100°C до образования водорастворимого продукта. Оптимальные весовые соотношения полинака, щелочи и воды – 5,64:4,26:90 – 120. При этом образуется вязкая пастообразная масса серо-желтого цвета со степенью гидролиза 70-75% и содержанием примерно 10% сухого вещества. В результате гидролиза полиакрилонитрила, по мнению авторов [1, 27], образуется линейный сополимер акрилата натрия, акриламида и акрилонитрила с соотношением этих компонентов 8:1:1.

Э.Г. Кистер и Д.Е. Злотник [15] получали ГИПАН на основе полиакрилонитрила. При этом сначала нитрилакриловую кислоту полимеризовали в водной среде в присутствии инициатора персульфата калия, а затем, не отделяя воду, продолжали процесс щелочного гидролиза. Увеличение степени омыления и количества едкого натра определило рост содержания акрилата (карбоксильных групп). Целесообразность снижения добавок щелочи до 0,6-0,7 молей и ниже объясняется более длительным, трудно осуществимым гидролизом и образованием густых и неоднородных масс. Отношение полиакрилонитрила к щелочи в выпускаемом ГИПАНе соответствует 1:0,7, при этом достигается до минимума. Оптимальный эффект стабилизации ГИПАНа проявляется в области pH 8-11.

ГИПАН не подвергается ферментативному разложению, добавки его к неминерализованному глинистому раствору обеспечивают термостойкость примерно до 473 К. Известковые глинистые растворы, также эффективно стабилизируются ГИПАНОм в широком диапазоне температур.

Серьезным недостатком реагента ГИПАН, как и всех защитных полимеров, содержащих карбоксильные группы, является его нестойкость к действию хлористого кальция и других водорастворимых солей поливалентных металлов, что в значительной мере ограничивает область применения ГИПАНа. Однако ГИПАН может быть использован для регулирования фильтрационных свойств минерализованных глинистых растворов в комбинации с другими реагентами (крахмалом, сунилом, хроматами, карбонатами и сульфитами натрия и т.д.).

Заключение. Исследования показали [16], что водоотдача горячих соленых растворов (10-15% соли), обработанных ГИПАНОм, увеличивается в 10-30 раз при температуре 473 К. Поскольку водоотдача остывшего и исходного растворов была мала и колебалась в пределах 6-10 см^3 , полагаем, что ухудшение стабилизирующих свойств минерализованных растворов при высоких температурах вызвано не термическим распадом, а изменением конформации макромолекул реагента. При нагревании они глобулируются и защитное стабилизирующее действие их ослабевает, а при охлаждении вновь разворачиваются и стабилизирующий эффект восстанавливается. Кроме того, при более длительной динамической обработке (5 час. и более) возможна термическая деструкция полимера, что сказывается на увеличении водоотдачи остывшего раствора. Однако статическая термообработка даже в течение 80 час. после многих циклов нагреваний и охлаждений не вызывает деструкции и не повышает водоотдачу, остающуюся на уровне 8-10 $\times 10^{-2} \text{ м}^3$. Выяснено, что возможными причинами снижения активности ГИПАНа в минерализованных глинистых растворах после длительной динамической термообработки при 473К является его деструкция и гидролиз, сопровождающиеся уменьшением соотношения между амидными и карбоксильными группами и снижением защитной стабилизирующей способности.

В рамке предлагаемой статьи рассматривались методы стабилизации вязкости суспензий для повышения срока их работоспособности полиэлектролитов.

Список литературы:

- 1 Кистер Э.Г. Химическая обработка буровых растворов, М., «Недра», 1972. 387 с.
- 2 Паус К.Ф. Буровые растворы, М., «Недра», 1973. 71 с.
- 3 Роджерс В.Ф. Состав и свойства промывочных жидкостей для бурения нефтяных скважин, М., «Недра», 1967.215с.
- 4 Scenley C. S. «World oil»6 1959, 146 №1, p. 122, 124, 126.
- 5 Ахмедов К.С., Арипов Э.А. и др. Водорастворимые полимеры и их взаимодействие с дисперсными системами. Ташкент: Фан. 1969. 250 с.
- 6 Мискарли А.К., Байрамов А.М. Новые поверхностно-активные вещества для нефтяного бурения, Баку, Изд-во АН Азерб. ССР, 1964.164 с.
- 7 Мискарли А.К. Коллоидная химия промывочных глинистых суспензий, Баку, Азербгосиздат, 1963.182с.
- 8 Бенежной А.И., Булатов А.И., Кулагин П.Г. Пластмассы в нефтяной и газовой промышленности, М., Гостоптезиздат, 1967.170с.
- 9 Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества: Свойства и применение. Ленинград. Химия, 1981, 304с.
- 10 Скенлей К.С. Регулирование водоотдачи глинистого раствора добавками акриловых полимеров. Перевод 193Д, М., ГОСИНТИ, 1960.-16с.
- 11 Пеньков А.И., Мариампольский Н.А., Рябченко В.И. Всб. «Термосолеустойчивость дисперсных систем», Киев, «Наукова думка», 1971, с. 59.
- 12 Мамаджанов У.Д., Турапов М.К. «Берение», 1964, №9, с.12.
- 13 Hans W. D. «Canad. Petrol.», 1966, 7, №2, p. 17.
- 14 Hedrick Ross M., Mowry David N., Патент США № 2911366
- 15 Bonedeforage. Франц.патент № 1244623.
- 16 Feelds Iaseph E., Lohson Iohu H., Патент США, № 2979454

Түйін: Құрамында тұзы бар және жоғары температуралы ұңғымаларға арналған балшықтарды тазартудағы гидролизденген полиакрилонитрилдің тиімділігі жоғары. Сондай-ақ, суда еритін кальций тұздарының аз мөлшерде HCl және NaOH қосып полиакрилонитрилмен өңделген бұрғылау сұйықтықтарына зиянды әсерін жою әдісі қарастырылған. Сұйықтықтың жоғалуын төмендететін агенттер ретінде қолданылатын акрил полимерлері бактериялардың ыдырауына ұшырамайды және жоғары температураға төзімді. Олардың жетіспеушілігі - олар ластануға өте сезімтал және көптеген жүйелерде гельдің тұтқырлығы мен беріктігінің едәуір жоғарылауына әкелуі мүмкін. Полиакрилаттар ультра терең (6 мың м) жоғары температуралы ұңғымаларды бұрғылауда қолданылады (200 ° C және одан жоғары), ал биополимерлер әр түрлі жағдайда сұйықтықтардың қажетті тұтқырлығы мүмкіндік береді. Ұсынылған мақала шеңберінде суспензиялардың тұтқырлығын олардың қызмет ету мерзімін ұзарту үшін тұрақтандыру әдістері қарастырылған.

Кілт сөздер: бұрғылау ерітіндісі, сазды ерітінді, полиэлектролит, полиакрилонитрил, суда еритін эфир, полимер.

Abstract High efficiency of hydrolyzed polyacrylonitrile in the treatment of muds containing salts and intended for high-temperature wells. It also considers a way to eliminate the harmful effect of water-soluble calcium salts on drilling muds treated with polyacrylonitrile with the addition of small amounts of HCl and NaOH. Acrylic polymers used as fluid loss reducing agents do not undergo bacterial degradation and are resistant to high temperatures. Polyacrylates are used in the drilling of ultra-deep (6 thousand meters) high-temperature wells (200 ° C and above), and biopolymers make it possible to create the required viscosity of drilling fluids under various conditions. In the framework of the proposed article, methods of stabilizing the viscosity of suspensions to increase their service life are considered.

Keywords: drilling mud, clay solution, polyelectrolyte, polyacrylonitrile, water-soluble ether, polymer.