

ОКИСЛЕНИЙ КРОХМАЛЬНО-КАРБОКСИЛЬНИЙ РЕАГЕНТ

¹М.І. Оринчак, ¹О.С. Бейзик, ²М.М. Оринчак¹ІФНТУНГ, 76019, м. Івано-Франківськ, вул. Карпатська, 15, тел. (03422) 42153,
e-mail: drill@nuing.edu.ua²НАК «Нафтогаз України», 00001, м. Київ, вул. Б. Хмельницького, 6

В усьому світі для регулювання параметрів прісних та слабкомінералізованих бурових розчинів найчастіше застосовують карбоксиметилцелюлозу (КМЦ). Однак в нашій країні виробництво КМЦ не налагоджено, що спричиняє її дефіцит і високу вартість. Замінником КМЦ міг би слугувати екструзивний крохмаль (ЕКР), який в нашій країні виробляється у великих кількостях і відносно дешевий. Проте ЕКР має низьку недоліків: низька термостійкість (110-115 °С), нестійкість до бактерицидної агресії, нерозчинність у воді, що ускладнює роботу бурової бригади у разі його застосування. Для покращення властивостей крохмалю і розширення області його застосування автори розробили окислений крохмальнокарбоксильний реагент (ОККР), який рекомендують для регулювання параметрів бурових розчинів. ОККР отримують у результаті окислення макромолекули ЕКР і прививання до неї карбоксиметильної групи (CH₂COOH). Рекомендований реагент розчинний в воді, що полегшує роботу бурової бригади, стійкий до бактерицидної агресії, тому відпадає необхідність у застосуванні реагентів-антисептиків, а межа термостійкості становить 140 °С. Реагент ефективно знижує фільтрацію прісних і слабкомінералізованих розчинів, та удвічі дешевший за КМЦ.

Ключові слова: окислений крохмально-карбоксильний реагент, крохмально-карбоксильний реагент, екструзивний крохмаль, перманганат калію, гідроксид калію, монохлороцтова кислота, карбоксиметильна група

С целью регулирования параметров пресных и слабоминерализованных буровых растворов чаще всего используют карбоксиметилцеллюлозу (КМЦ). Однако производство КМЦ в нашей стране не налажено, что приводит к ее дефициту и большой себестоимости. В качестве заменителя КМЦ можно воспользоваться экструзионным крахмалом (ЭКР), который вырабатывается в нашей стране в больших объемах и относительно дешевый. Однако ЭКР имеет ряд недостатков: низкая термостойкость (110-115 °С), неустойчивость к бактерицидной агрессии, нерастворимость в воде, что усложняет работу буровой бригады при его применении. Для улучшения свойств крахмала и расширения области его применения предлагается разработанный авторами окисленный крахмально-карбоксильный реагент (ОККР) для регулирования свойств буровых растворов. ОККР получают в результате окисления молекулы ЕКР и прививки к ней карбоксиметильной группы (CH₂COOH). Предлагаемый реагент растворим в воде, что облегчает работу буровой бригады при обработке бурового раствора, имеет предел термостойкости 140 °С, растворим в воде, стойкий к бактерицидной агрессии, эффективно снижает фильтрацию пресных слабоминерализованных растворов и в 2 раза дешевле по сравнению с КМЦ.

Ключевые слова: окисленный крахмально-карбоксильный реагент, крахмально-карбоксильный реагент, экструзионный крахмал, перманганат калия, гидроксид калия, монохлоруксусная кислота, карбоксиметильная группа

Carboxymethylcellulose (CMC) is used all over the world to control the parameters of fresh and low-mineralized drilling mud. However production of CMC in our country is not properly arranged, which causes its deficit and high cost. An extrusive starch reagent (ESR) which is produced in our country in large volumes and is relatively cheap could have been a substitute for CMC. But ESR has several shortcomings including low thermal resistance (110-115 °C). In addition it's nonresistant to bactericidal aggression as well as nonsoluble in water. As a result these factors complicate the application of ESR by the drilling crew. To improve the properties of starch and to broaden sphere of its application the authors of the article introduced oxidized starch carboxyl reagent (OSCR) which can be used to regulate drilling mud parameters. OSCR can be obtained in the process of joining a carboxymethyl group (CH₂COOH) to the oxidized ESR macromolecule. The proposed reagent is water-soluble which makes the drilling mud treatment easier. The reagent is also resistant to bactericidal aggression. The limit of its thermal resistance can reach 140 °C. Besides it effectively decreases the filtration of fresh and low-mineralized drilling mud and is two times cheaper than carboxymethylcellulose.

Key words: oxidized starch carboxyl reagent, starch carboxyl reagent, extrusive starch, potassium permanganate, potassium hydroxide, monochloroacetic acid, carboxymethyl group.

В нашій країні екструзивний крохмальний реагент (ЕКР) широко застосовують для зниження фільтрації бурових розчинів. ЕКР отримують шляхом екструзії (протискування крізь дрібне сито) картоплі, кукурудзи тощо. ЕКР, отриманий у такий спосіб, має, окрім крохмалю, підвищений вміст клітковини, тому його застосовують для обробки бурових розчинів у

виді 10-15% водно-лужного розчину. Екструзивний крохмаль відносно дешевий, виробляється в нашій країні в великій кількості, стійкий до солей Ca⁺² та Mg⁺². Але він має деякі недоліки: нерозчинний у воді; нестійкий до бактерицидної агресії; володіє низькою термостійкістю (110-115 °С).

В останні роки, у зв'язку зі збільшенням потреб нафти і газу в народному господарстві виникла необхідність в бурінні глибоких свердловин, де температура на вибої свердловини перевищує 150°C. За таких обставин для регулювання параметрів розчину найчастіше застосовують КМЦ, яка в нашій країні не виробляється, тому є дефіцитною, а її вартість перевищує вартість ЕКР приблизно у 6-7 разів.

Метою цієї роботи є усунення недоліків ЕКР, розроблення рецептури і технології приготування окисленого крохмально-карбоксільного реагенту, який за своїми властивостями наближається до широко розповсюдженого у всьому світі КМЦ.

Поставленої мети досягнуто за рахунок окислення макромолекули ЕКР і прививання до неї карбоксиметильної групи (CH_2COOH).

Склад і рецептуру окисленого крохмально-карбоксільного реагенту (ОККР) визначено на основі експериментальних даних, отриманих під час проведення серії лабораторних досліджень. Дослідження проведено на екструзивному крохмалю, отриманому із кукурудзи або картоплі.

Кількість замірів, необхідних для отримання достовірних даних, визначено за величиною коефіцієнта варіації, середньоарифметичного значення замірів (\bar{X}), та середньоквадратичного відхилення (S), величину яких розраховано за відомими формулами [1]. Якщо похибка перевищувала 3%, то відповідні заміри вилучали із розрахунків. Результати аналізу різних залежностей свідчать, що при кількості замірів 2-3 в кожному досліді похибка не перевищувала 7%, тому цю величину нами було прийнято за основу.

Спочатку серед відомих окислювачів, таких як азотна кислота (HNO_3), перекис водню (H_2O_2), перманганат калію (KMnO_4), сірчана кислота (H_2SO_4) та ін. визначено найбільш ефективний [2]. Потім екструзивний крохмаль обробляли гідроксидом калію, тобто проводили реакцію мерсеризації (*реакція мерсеризації – це реакція взаємодії складних органічних сполук з лугом; ця реакція названа на честь німецького хіміка Мерсера, який запропонував її вперше*). Одночасно в отриманий лужний крохмаль вводили перманганат калію і отримали названий нами окислений лужний крохмаль.

Після закінчення реакції мерсеризації в окислений лужний крохмаль вводили монохлороцтову кислоту ($\text{MXOK} - \text{CH}_2\text{ClCOOH}$), тобто проводили реакцію етерифікації (*реакція етерифікації – це утворення складних ефірів з кислот і спиртів*) або, іншими словами, здійснили прививання карбоксиметильної групи (CH_2COOH) до макромолекули крохмалю, внаслідок чого було покращено розчинність реагента, підвищено його термостійкість і, найголовніше, підвищено стійкість крохмалю до бактеріальної агресії.

Для отримання окисленого крохмально-карбоксільного реагенту у 6% водний розчин ЕКР на першому етапі дослідження вводили різну кількість окислювача і спостерігали за зміною двох основних параметрів: фільтрації та

умовної в'язкості суспензії. Враховуючи ефективність дії та розчинність окислювача, найкращим за результатами отриманих дослідів було вибрано перманганат калію. Незначні домішки KMnO_4 до крохмалю покращують його фільтраційні і одночасно знижують реологічні властивості.

На другому етапі досліджували вплив гідроксиду калію та перманганату калію на розчинність екструзивного крохмалю. Для цього у перші три проби ЕКР масою по 50 г введено попередньо перетертий гідроксид калію у співвідношенні ЕКР:КОН 10:0,05; 10:1; 10:1,5, а в четверту і п'яту проби ЕКР масою по 50 г введено попередньо перетертий перманганат калію у співвідношенні ЕКР: $\text{KMnO}_4=10:0,01$ та 10:0,02. Після ретельного перемішування цих сумішей протягом 10 хв. до них доливали воду для отримання 10% водного розчину крохмалю. Суспензію перемішували і спостерігали за стабільністю розчину протягом 10 діб (рис.1).

Одразу після змішування компонентів спостерігали повну розчинність суспензії у всіх пробах, окрім першої. Розчинність суспензії в першій пробі становила 60%. Через 7 діб розчинність суспензії в другій і третій пробах залишалась стабільною, в четвертій і п'ятій пробах спостерігали чіткий розподіл: осад, світла рідина, тверда фаза з бульбашками газу, що свідчить про деструкцію ЕКР.

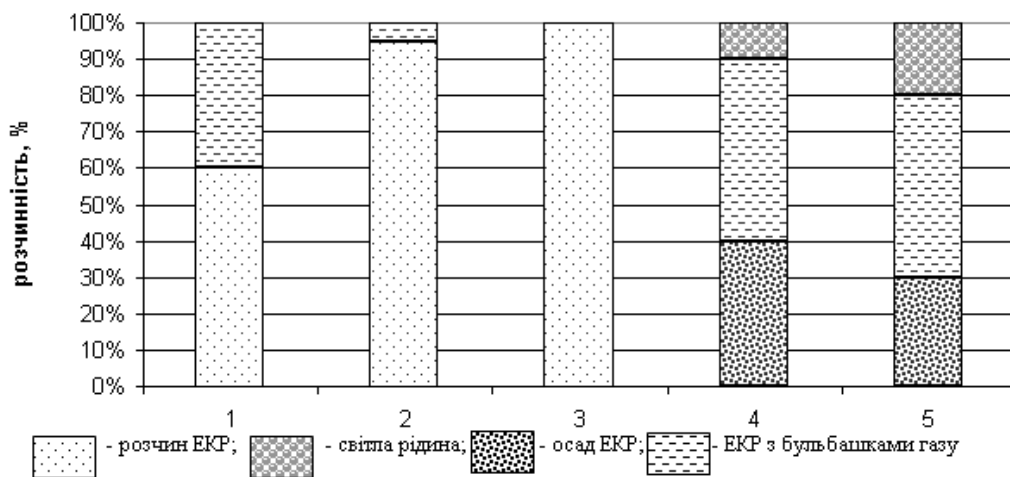
Отже, перманганат калію впливає на розчинність екструзивного крохмалю, але не запобігає його деструкції. Мінімальна концентрація гідроксиду калію, що забезпечує повну розчинність суспензії і запобігає деструкції ЕКР, становить 10%.

На наступному етапі досліджували сумісний вплив КОН і KMnO_4 на розчинність ЕКР при такому співвідношенні компонентів:

ЕКР: KMnO_4 :КОН - 10:0,02:1;
ЕКР: KMnO_4 :КОН - 10:0,02:2;
ЕКР: KMnO_4 :КОН - 10:0,04:1;
ЕКР: KMnO_4 :КОН - 10:0,04:2;
ЕКР: KMnO_4 :КОН - 10:0,03:1.

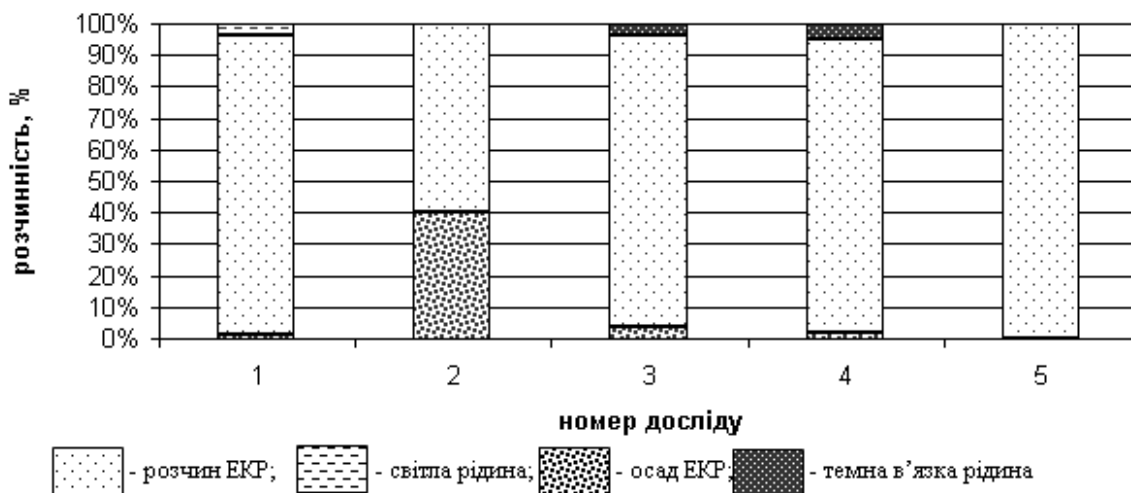
Аналогічно, як і в попередньому випадку, подрібнювали гідроксид калію, перманганат калію і додавали до екструзивного крохмалю. Суміш перемішували і готували 10% водний розчин суспензії. Після відстоювання суспензії протягом 10 діб отримано результати, за якими побудовано діаграми, наведені на рис.2.

Як бачимо із наведеного рисунка, в першій пробі розчинність суспензії становила 99,5%, осад відсутній, розчин стабільний. Зверху проглядалась тоненька смужка світлої рідини. У другій пробі відбулася деструкція крохмалю. Розчин розділився на дві частини – верхня частина - світлий стовпчик рідини, а нижня – сіра насичена суспензія. В третій і четвертій пробірках розчинність ЕКР становила 97-98%. Крім того, у верхній частині цих пробірок утворився темний прошарок в'язкої темної рідини, що свідчить, на нашу думку, про надлишок KMnO_4 . Кращі результати отримані в п'ятій пробі – розчинність ЕКР дорівнює 100%, розчин стабільний, осад відсутній.



- 1 - співвідношення ЕКР:KOH - 10:0,05;
- 2 - співвідношення ЕКР:KOH - 10:1,0;
- 3 - співвідношення ЕКР:KOH - 10:1,5;
- 4 - співвідношення ЕКР:KMnO₄ - 10:0,01;
- 5 - співвідношення ЕКР:KMnO₄ - 10:0,02

Рисунок 1 – Вплив KOH і KMnO₄ на розчинність ЕКР



- ЕКР:KMnO₄:KOH - 10:0,02:1;
- ЕКР:KMnO₄:KOH - 10:0,02:2;
- ЕКР:KMnO₄:KOH - 10:0,04:1;
- ЕКР:KMnO₄:KOH - 10:0,04:2;
- ЕКР:KMnO₄:KOH - 10:0,03:1

Рисунок 2 – Сумісний вплив KOH і KMnO₄ на розчинність суспензії ЕКР

Отже, найкращий окислений лужний крохмаль отримали за таких співвідношень компонентів ЕКР:KMnO₄:KOH – від 10:0,02:1 до 10:0,03:1.

На третьому етапі дослідження проводили реакцію естерифікації, для якої до окисленого лужного крохмалю вводили монохлороцтову кислоту (МХОК) за такого співвідношенні компонентів:

- 1. ЕКР:KMnO₄:KOH:МХОК - 10:0,02:1:1;
- 2. ЕКР:KMnO₄:KOH:МХОК - 10:0,02:1:0,75;
- 3. ЕКР:KMnO₄:KOH:МХОК - 10:0,02:1:0,5;
- 4. ЕКР:KMnO₄:KOH:МХОК - 10:0,02:1,25:0,8.

Окислений лужний крохмаль і МХОК ретельно перемішували протягом 2-3 годин. Протікання реакції контролювали за кількістю хлору, який виділявся під час перемішування компонентів та розчинністю окисленого лужного крохмалю.

Після отримання окисленого крохмально-карбоксильного реагенту (ОККР) перевіряли його на термостійкість, розчинність у воді та стійкість до бактеріцидної агресії.

Визначення межі термостійкості ОККР проводили в такій послідовності. До бурового розчину ввели ОККР і помістили в автоклав, підвищуючи поступово температуру до 140°C і

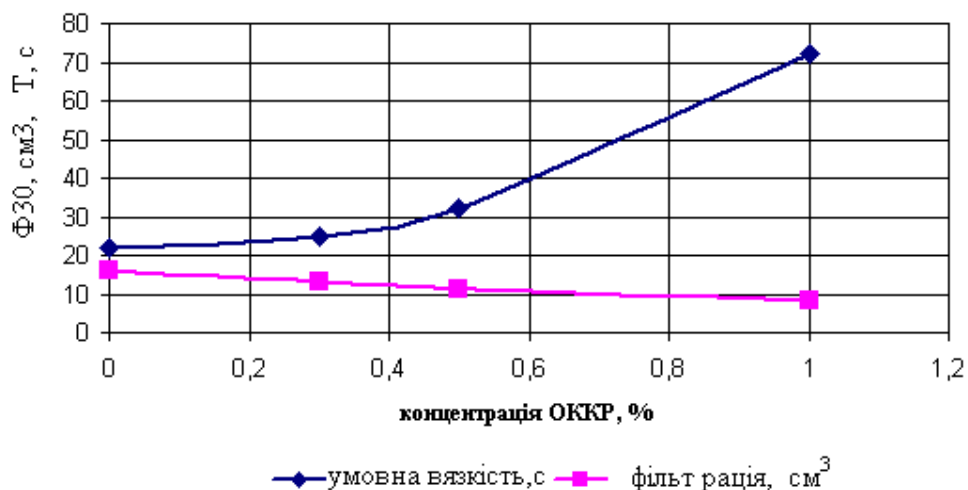


Рисунок 3 – Вплив концентрації ОККР (ЕКР:КМnO₄:КОН:МХОК - 10:0,02:1:1) на фільтрацію та умовну в'язкість бурового розчину

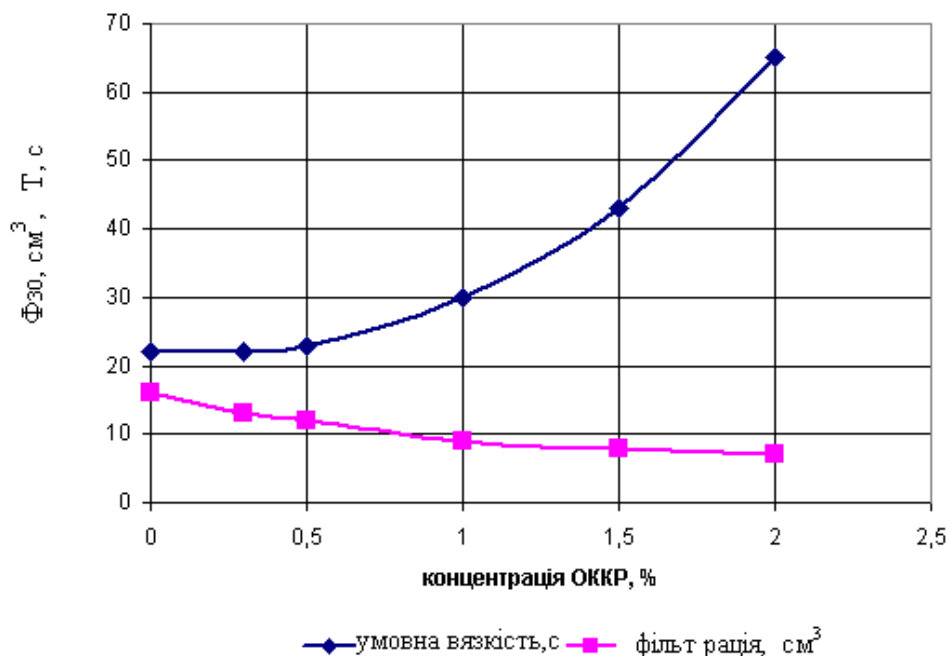


Рисунок 4 – Вплив концентрації ОККР (ЕКР:КМnO₄:КОН:МХОК - 10:0,02:1:0,75) на фільтрацію та умовну в'язкість бурового розчину

одночасно перемішуючи його. Буровий розчин при заданій температурі витримували протягом 3 годин, а після охолодження його умовна в'язкість та фільтрація залишались стабільними.

Якість ОККР перевіряли, додавши його до глинистої суспензії з такими вихідними параметрами:

$$\rho=1040 \text{ кг/м}^3; T=22 \text{ с}; \Phi=16 \text{ см}^3/30\text{хв};$$

$$\theta_1=2 \text{ дПа}; \text{pH}=7,0; K=3 \text{ мм}.$$

Оскільки ОККР розчинний в воді, то в розчин його вводили у вигляді порошку, збільшуючи концентрацію від 0,3% до 1,5%. Розчин, оброблений ОККР, перемішували протягом 5-10хв., а потім заміряли його параметри. Оскільки найбільш інформативними були умовна в'язкість та фільтрація, то нижче наводимо

графічні залежності цих параметрів від концентрації реагента (рис. 3, 4).

Із наведеного рисунка бачимо, що фільтрація глинистого розчину повільно зменшується, а умовна в'язкість інтенсивно зростає при збільшенні вмісту ОККР понад 0,5%.

На рис. 4 наведено залежності, аналогічні тим, які наведені на рис. 3.

Порівнявши отримані графіки, наведені на рис. 4, з відповідними їм графіками на рис. 3, бачимо, що умовна в'язкість суспензії збільшується повільніше, а фільтрація незначно зменшується.

Аналогічні залежності наведені на рис. 5. Вміст МХОК в ОККР зменшений у в цьому випадку на 50% порівняно з даними, наведеними на рис.3.

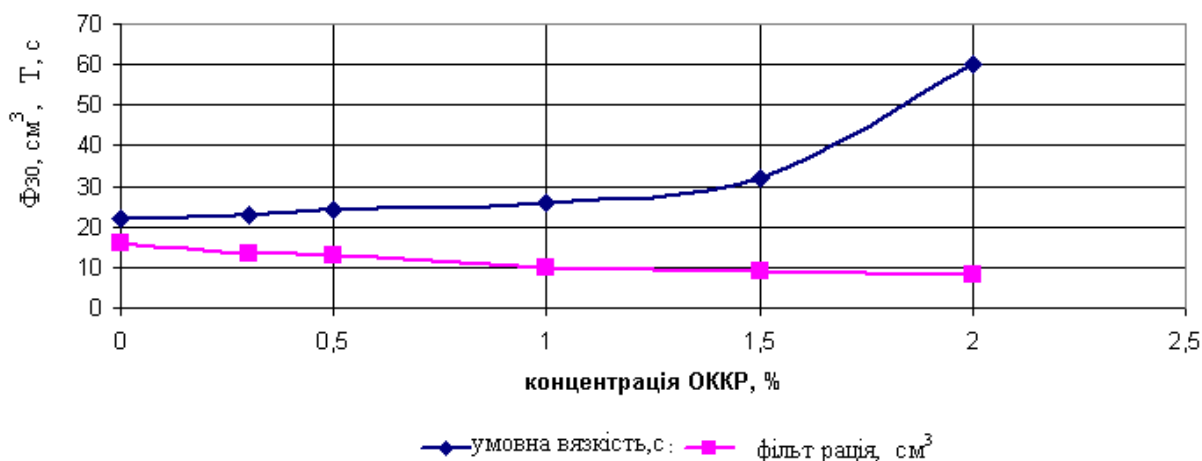


Рисунок 5 – Вплив концентрації ОККР (ЕКР:KMnO₄:KOH:MXOK - 10:0,02:1:0,5) на фільтрацію та умовну в'язкість бурового розчину

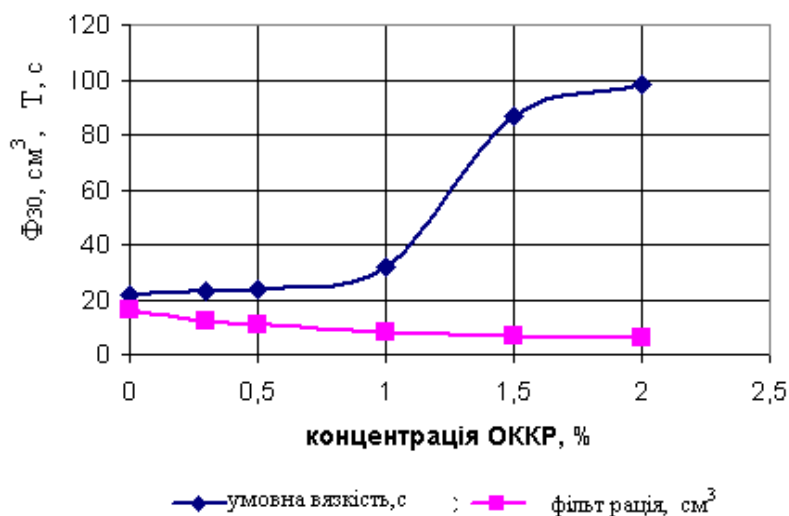


Рисунок 6 – Вплив концентрації ОККР (ЕКР:KMnO₄:KOH:MXOK - 10:0,02:1,5:0,8) на фільтрацію та умовну в'язкість бурового розчину

Порівнюючи графічні залежності, наведені на рис. 3, 4, 5, бачимо, що зі зменшенням концентрації MXOK в ОККР інтенсивність збільшення умовної в'язкості суттєво знижується, а фільтрація залишається стабільною, або незначно знижується.

Для покращення впливу ОККР на фільтраційні властивості суспензії при досягнутій зміні реологічних властивостей було збільшено на 25% вміст гідроксиду калію і прийнято значення MXOK із раніше наведених досліджень.

На рис.6 наведена залежність зміни умовної в'язкості і фільтрації глинистої суспензії від відсоткової домішки ОККР з співвідношенням між компонентами ЕКР:KMnO₄:KOH:CH₂ClCOOH - 10:0,02:1,25:0,8.

Як бачимо із наведеного рисунка, основна мета дослідження досягнута, а саме, зі збільшенням дози ОККР фільтрація глинистої суспензії зменшується достатньо інтенсивно при незначному зростанні умовної в'язкості. Враховуючи, що за концентрації ОККР в глинистій суспензії понад 1,2% умовна в'язкість різко зростає, а фільтрація незначно знижується, оптимальна домішка ОККР на першому етапі до-

слідження для прісних та слабкомінералізованих розчинів коливається в межах 0,3-1,2%. Враховуючи, що макромолекули крохмалю стійкі до сольової агресії, навіть до солей, зв'язаних іонами Ca⁺² та Mg⁺², оптимальна домішка ОККР в соленасичених розчинах може змінитись несуттєво.

На завершення проведено оцінку ефективності ОККР і ККР [4]. Для цього у глинисту суспензію з параметрами Ф=16см³/30 хв., Т=22 с вводили по чергово по 0,5%; 1% і 1,5% ККР і ОККР. При концентрації ККР в глинистій суспензії 1% фільтрація зменшилась з 16 см³/30 хв. до 12см³/30 хв., а при тій же концентрації ОККР фільтрація зменшилась з 16 см³/30 хв. до 8 см³/30 хв. Умовна в'язкість суттєво не відрізнялась. Отже ОККР понижує фільтрацію глинистої суспензії приблизно удвічі ефективніше, ніж ККР.

Аналізуючи отримані результати можна зробити такі висновки:

– ОККР розчинний у воді, а тому його можна вводити в буровий розчин у вигляді товарного продукту, що полегшить роботу бурової бригади при обробці бурових розчинів;

– отриманий хімреагент стійкий до бактерицидної агресії. Відпадає необхідність в обробці розчину хімреагентами – антисептиками;

– ОККР має мету термостійкості 140°C, тобто прирівнюється за цим показником до широко розповсюдженого хімреагента у всьому світі - КМЦ;

– отриманий хімреагент зменшує фільтрацію бурового розчину приблизно удвічі ефективніше, ніж ККР.

– економічна доцільність застосування ОККР очевидна, тому що вартість ОККР удвічі менша, ніж КМЦ.

Література

1 Волобуєв А.І. Методичні вказівки з дисципліни “Механіка гірських порід для студентів спеціальності 09.03.06 [Текст] / А.І. Волобуєв, Б.М. Малярчук. – Івано-Франківськ, 1994. – 13 с.

2 Краткая химическая энциклопедия [Текст]; [под редакцией Клуяну И.Л. и др.]. – М.: Недра, 1963. – Том 2. – 489 с.

3 Коцкулич Я.С. Бурові промивні рідини [Текст] / Я.С. Коцкулич, М.І. Оринчак, М.М. Оринчак. – Івано-Франківськ: Факел, 2008. – 500 с.

4 Пат.28686 Україна, МПК⁵ C09K8/02 Карбоксильний крохмальний реагент [Текст] / Оринчак М.І., Бейзик О.С., Оринчак М. М.; заявл.03.05.07 ; опубл. 25.12.07., Бюл.№21 – 3 с.

*Стаття надійшла до редакційної колегії
05.11.11*

*Рекомендована до друку професором
Коцкуличем Я.С.*