

ДОСЛІДЖЕННЯ І РОЗРОБКА СКЛАДУ КАРБОКСИЛЬНОГО КРОХМАЛЬНОГО РЕАГЕНТА

М.І. Оринчак, О.С. Бейзик, І.І. Чудик

ІФНТУНГ, 76019, м Івано-Франківськ, вул. Карпатська, 15, тел. (03422) 42153,
e-mail: public@nimg.edu.ua

У всьому світі для регулювання параметрів прісних та слабкомінералізованих бурових розчинів найчастіше застосовують карбоксиметилцелюлозу (КМЦ). Однак в Україні 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 обсягах і відносно дешевий. Проте ЕКР має низку недоліків: низька термостійкість (110-115 °С), нестійкий до бактерицидної агресії, нерозчинний у воді, що ускладнює роботу бурової бригади під час його застосування. Для покращання властивостей крохмалю і розширення області його застосування автори розробили карбоксильний крохмальний реагент (ККР), який рекомендують для регулювання параметрів бурових розчинів. ККР отримують у результаті прививання до макромолекули ЕКР 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 його термостійкості становить 140 °С. Реагент ефективно знижує фільтрацію прісних і слабкомінералізованих розчинів, та удвічі дешевший за КМЦ.

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

С целью регулирования параметров пресных и слабоминерализованных буровых растворов чаще всего используют карбоксиметилцеллюлозу (КМЦ). Но в связи с тем, что производство КМЦ в Украине не налажено, существует проблема ее дефицита и большой стоимости. В качестве заменителя КМЦ мог бы служить экструзионный крахмал (ЭКР), который производится в нашей стране в больших объемах и относительно дешевый. Однако ЭКР имеет ряд недостатков: низкая термостойкость (110-115 °С), неустойчив к бактерицидной агрессии, нерастворим в воде, что усложняет работу буровой бригады при его применении. Для улучшения свойств крахмала и расширения области его применения авторы предлагают разработанный ими карбоксильный крахмальний реагент (ККР) для регулирования свойств буровых растворов. ККР получают в результате окисления молекулы ЭКР и прививки к ней карбоксиметильной группы (CH₂COOH). Предлагаемый реагент растворим в воде, что облегчает работу буровой бригады в процессе обработки бурового раствора, имеет предел термостойкости 140 °С, растворим в воде, стоек к бактерицидной агрессии, эффективно понижает фильтрацию пресных слабоминерализованных растворов и в 2 раза дешевле по сравнению с КМЦ.

Ключевые слова: карбоксильный крахмальний реагент, бактерицидная агрессия, 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 Ukraine 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 °С). 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 carboxyl starch reagent (CSR) which can be used to regulate drilling mud parameters. OSCR can be obtained in the process of joining a carboxymethyl group (CH₂COOH) to the 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 °С. Besides it effectively decreases the filtration of fresh and low-mineralized drilling mud and is two times cheaper than carboxymethylcellulose.

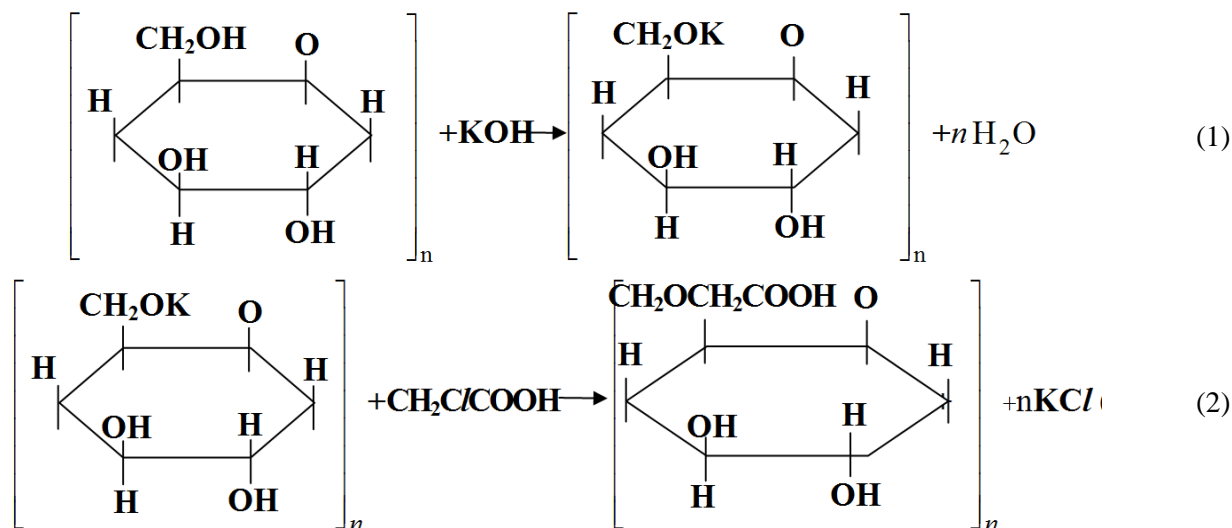
Key words: carboxyl starch reagent, bactericidal aggression, extrusive starch, potassium permanganate, potassium hydroxide, monochloroacetic acid, carboxymethyl group.

У практиці буріння нафтових і газових свердловин для регулювання фільтраційних властивостей промивальних рідин найширше застосування мають хімічні реагенти на основі водорозчинних ефірів целюлози та на основі полісахаридів.

В Україні виробництво хімічних реагентів на основі водорозчинних ефірів целюлози не налагоджено. Тому бурові організації ці хімічні реагенти змушені закуповувати за кордоном (Росія, Фінляндія, США та ін.), що суттєво впливає на собівартість 1 м проходки.

Основна більшість полімерних хімічних реагентів, які застосовують на сьогодні для регулювання параметрів промивальних рідин, зокрема фільтрації та умовної в'язкості, є дорогими, нестійкими до сольової агресії та підвищених температур.

В нашій країні серед хімічних реагентів на основі полісахаридів найбільш розповсюдженим є екструзивний крохмальний реагент (ЕКР). Цей хімічний реагент є стійким до сольової агресії та іонів Ca⁺² та Mg⁺², відносно дешевий, а порівняно з карбоксиметилцелюло-



зою (КМЦ) – у 5-7 разів, ефективно понижує фільтрацію бурового розчину при незначному зростанні реологічних властивостей, що особливо є актуальним при розкритті газоносних горизонтів.

Поряд з такими перевагами основною вадою ЕКР є низька термостійкість – 100-110°C, нерозчинність у воді, здатність до ферментативної деструкції внаслідок дії різних бактерій, що утруднює його застосування [1-2]. Зокрема, крохмальний реагент можна використовувати тільки до глибини 3300 м, де вибійна температура становить 100-110°C, оскільки зі збільшенням глибини можлива його термічна деструкція. У нафтогазовій галузі є потреба в спорудженні глибоких свердловин, на вибої яких температура може досягати до 140-160°C і вище, тому для буріння у таких умовах крохмальний реагент замінюють на КМЦ, яка значно дорожча від крохмалю.

Метою цієї роботи є підвищення термостійкості, бактерицидної стійкості та покращення розчинності крохмалю.

Поставленої мети досягнуто за рахунок розробки карбоксильного крохмального реагента (ККР), що володіє кращими властивостями та може бути аналогом КМЦ.

Схему отримання цього реагенту можна описати такими хімічними реакціями [3]:

Реакція мерсеризації – це реакція взаємодії складних органічних речовин з лугом. Названа на честь німецького вченого Мерсера, який першим провів таку реакцію (формула (1)).

Реакція етерифікації – утворення складних ефірів із кислот та спиртів. Лужний крохмаль є сполукою складних спиртів (формула (2)).

Враховавши особливості функціональних груп молекули крохмалю, для приготування ККР проведено лабораторні експерименти, у результаті яких отримано реагент з ефективними співвідношеннями компонентів. Необхідна кількість експериментів для кожного етапу досліджень не повинна бути менше п'яти.

Перший етап лабораторних досліджень полягає у визначенні ефективного співвідношення між ЕКР та гідроксидом калію під час протікання реакції мерсеризації. Для проведення

експериментів вибрано співвідношення між ЕКР та КОН – 10:0, 10:1, 10:2, 10:3, 10:5, 10:8.

Приготовлені реагенти ретельно перемішували протягом 15-25 хв. за кімнатної температури (t=20 °C). Під час перемішування спостерігалось виділення вологи, що підтвердило протікання реакції мерсеризації за формулою (1), тобто утворення лужного крохмалю і води.

Перемішування компонентів проводили протягом 1-3 год, а відтак для встановлення ефективного співвідношення між ЕКР та гідроксидом калію за критерій ефективності прийняли розчинність отриманої суміші у воді. Результати дослідів наведено у табл. 1 та графічно зобразимо на діаграмах на рис. 1.

Отже, як бачимо з табл. 1 та діаграми на рис. 1, 100% розчинністю вирізняються суміші у 4 та 5 проб зі співвідношенням ЕКР:КОН – 10:5 та 10:3. Виходячи із економічної точки зору для подальших дослідів приймаємо співвідношення ЕКР:КОН – 10:3 за основу.

Після визначення ефективного співвідношення між ЕКР та КОН проведено лабораторні експерименти з визначення ефективного вмісту у суміші монохлороцтової кислоти (МХОК).

Для проведення досліджень на взято компоненти для трьох проб у співвідношеннях ЕКР:КОН:МХОК – 10:3:1,0; 10:3:1,25; 10:3:1,5.

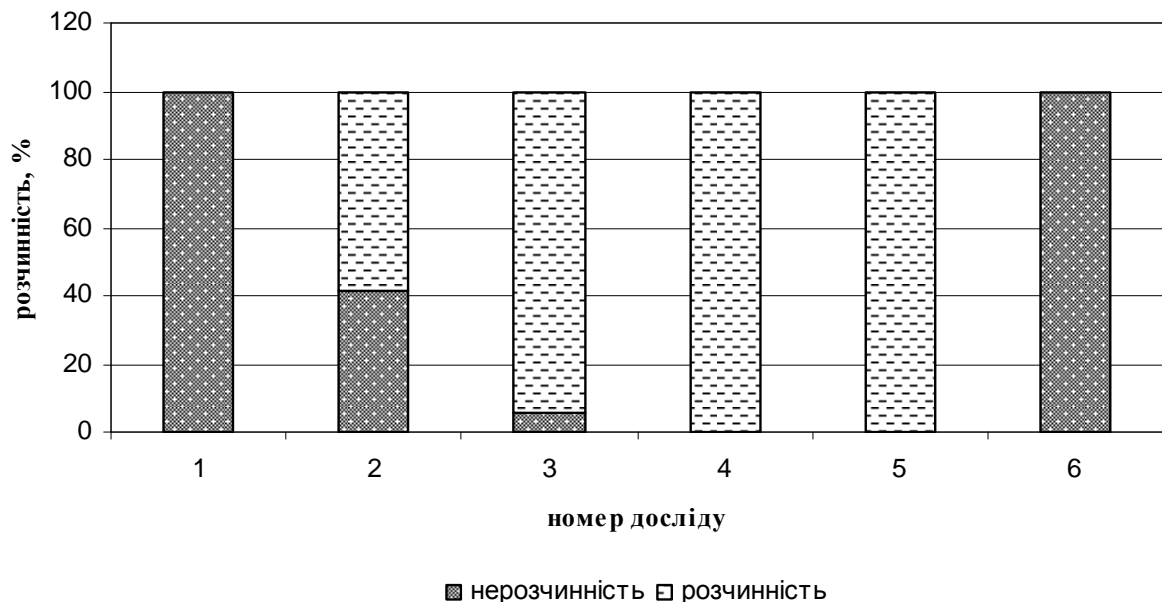
Після цього суміші ретельно перемішували протягом 30-35 хв. за кімнатної температури (t=20°C). Під час перемішування суміші виділяється хлор. Виділення хлору підтверджується реакцією за формулою 2. Для перевірки цієї гіпотези запалювали сірник, який при піднесенні до струменя газоподібної речовини, що виділяється, згасав. Після перемішування сумішей оцінювали ступінь розчинності кожної проби. Результати дослідів наведено у табл. 2 та рис. 2.

Як бачимо з табл. 2 та діаграми на рис. 2, найбільш ефективним є співвідношення компонентів у суміші 10:3:1,25, тому подальші дослідження проводимо з цим співвідношенням компонентів [4].

Отже, на підставі лабораторних дослідів отримано карбоксильний крохмальний

Таблиця 1 – Результати дослідження ефективної концентрації КОН

Номер досліду	1	2	3	4	5	6
Співвідношення ЕКР:КОН	10:0	10:1	10:2	10:3	10:5	10:8
Висота осаду, мм	13	6,6	12,3	0	0	3
Розчинність, %	0	58,5	94,3	100	100	0



1 – ЕКР:КОН – 10:0; 2 – ЕКР:КОН – 10:1; 3 – ЕКР:КОН – 10:2;
4 – ЕКР:КОН – 10:3; 5 – ЕКР:КОН – 10:5; 6 – ЕКР:КОН – 10:8

Рисунок 1 – Діаграма розчинності суміші залежно від співвідношення ЕКР:КОН

реагент, який є порошкоподібною речовиною білого або жовтувато-білого кольору.

Після проведених лабораторних експериментів з визначення оптимального співвідношення компонентів ККР визначаємо його ефективну домішку до бурового розчину.

Для цього спочатку готуємо буровий розчин, який є глинистою суспензією, що складається з прісної води та бентонітової глини і має такі параметри:

- густина – 1040 кг/м³;
- фільтрація – 16 см³/30 хв.;
- умовна в'язкість – 20 с;
- товщина фільтраційної кірки – 3 мм;
- СНЗ₁ – 0 дПа;
- рН = 7,0.

У результаті експериментальних досліджень, описаних вище, отримано ККР, який є розчинним у воді, тому до бурового розчину його вводитимемо у сухому вигляді.

Для цього етапу плануємо провести дослідження, у яких до проб бурового розчину додаватимемо ККР у кількості від 0,3% до 1% від об'єму бурового розчину в перерахунку на суху речовину. Об'єм бурового розчину, взятий для кожної із проб, однаковий і становить 700 мл.

Під час проведення лабораторних досліджень до кожної з проб розчину додавали ККР

відповідної концентрації і перемішували протягом 30-35 хв., після чого вимірювали фільтрацію та умовну в'язкість оброблених проб бурового розчину, результати яких заносимо до табл. 3 та графічно залежність параметрів розчину від концентрації ККР зобразимо на рис. 3.

Отже, як бачимо з табл. 3 та рис. 3, за ефективну домішку ККР до бурового розчину доцільно прийняти 0,5-0,7%. Це пояснюється тим, що за концентрації ККР 0,3% фільтрація зменшується на незначну величину, а за концентрації ККР 1%-ний буровий розчин набуває неплинного стану. За концентрації 0,5% ми отримали значне зниження фільтрації і незначне збільшення умовної в'язкості.

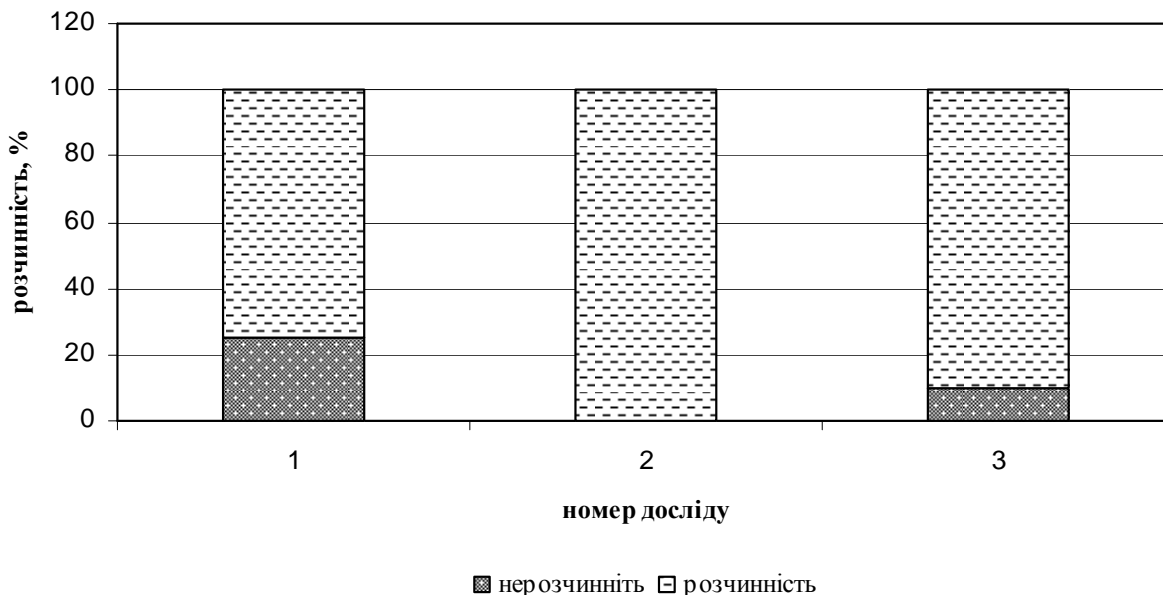
В подальшому приймаємо ефективну концентрацію ККР у буровому розчині – 0,5-0,7%.

Полімерні хімічні реагенти полісахаридної природи при підвищенні температури можуть втрачати свої властивості внаслідок впливу структурних змін у молекулі полісахариду [5], що призводить до їх термічної деструкції. У буровому розчині у такому випадку втрачається здатність реагента до регулювання фільтраційних та реологічних властивостей, що призводить до втрати стабільності розчину.

Перевірку стійкості ККР до дії високих температур проводили у такій послідовності.

Таблиця 2 – Результати дослідження ефективної концентрації МХОК

Номер досліду	1	2	3
Співвідношення ЕКР:КОН:МХОК	10:3:1	10:3:1,25	10:3:1,5
Висота осаду, мм	9,8	0	11,7
Розчинність, %	75	100	90



1 – ЕКР:КОН:МХОК – 10:3:1; 2 – ЕКР:КОН:МХОК – 10:3:1,25;
3 – ЕКР:КОН:МХОК – 10:3:1,5

Рисунок 2 – Діаграма розчинності суміші залежно від співвідношення ЕКР:КОН:МХОК

Спочатку готуємо вихідний буровий розчин на прісній воді та вимірюємо його параметри за нормальної температури ($t=20^{\circ}\text{C}$), а після цього до проб бурового вводили порошкоподібний ККР у кількості 0,5% в перерахунку на суху речовину за нормальної температури ($t=20^{\circ}\text{C}$) і вимірювали фільтрацію та умовну в'язкість розчину. У зв'язку з тим, що визначальними параметрами бурового розчину при дії на нього ККР є загалом фільтрація та умовна в'язкість, а решта не змінювались, то у подальшому при проведенні дослідів вимірюємо тільки їх.

Для перевірки термостійкості використовували тільки проби бурового розчину, обробленого ККР. Вихідний розчин не нагрівали, оскільки при дослідженні термостійкості випробовували тільки оброблені реагентом проби відповідно до стандартних методик [6]. Тривалість нагрівання становить 3 год. за стандартною методикою.

Оскільки відомо, що крохмальний реагент стійкий за температури $110-115^{\circ}\text{C}$, його термостійкість починаємо перевіряти з температури 120°C з подальшим поступовим її збільшенням на 10°C .

Поступово нагрівали обидві проби до температури 120°C і підтримували її протягом

3 годин. Після цього, вийнявши проби із сушильної шафи, залишили їх для охолодження до нормальної температури.

Отже, в подальших лабораторних експериментах нагрівали проби ККР до температур 130°C , 140°C та 150°C , вимірювали фільтрацію та умовну в'язкість бурового розчину, обробленого ККР. Результати вимірювань заносимо до табл. 4 та графічно зображаємо на рис. 4.

Як бачимо з табл. 4 та рис. 4, властивості розчину залишаються стабільними при досягненні температури 140°C , а при підвищенні температури до 150°C зростає фільтрація і розчин загусає, тобто умовна в'язкість за СПВ-5 – н.т.

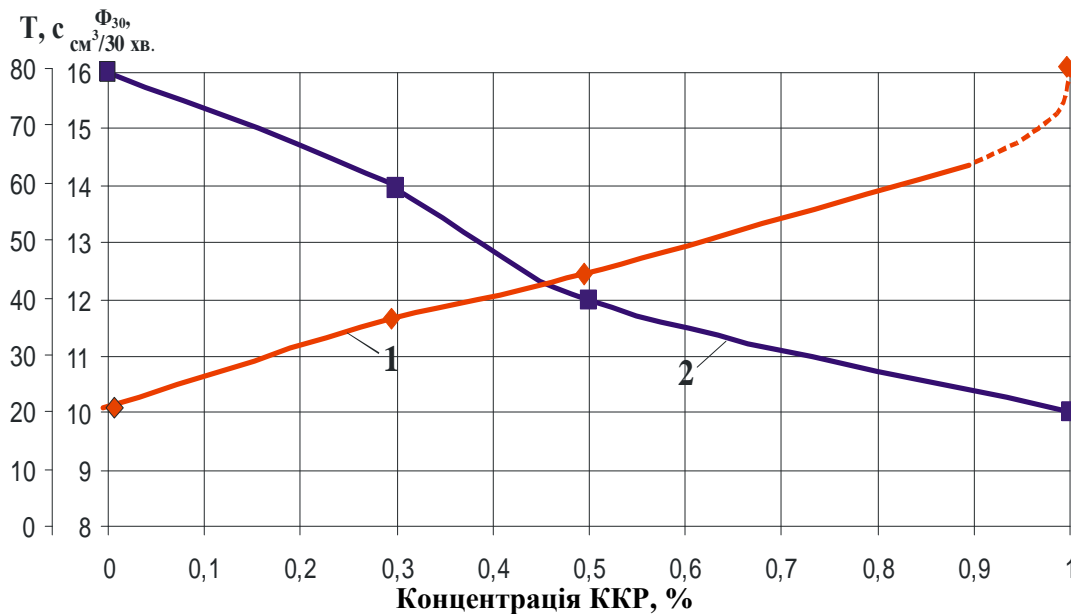
Отже, на основі проведених лабораторних експериментів приймаємо остаточне рішення, що термостійкість ККР сягає 140°C , що у порівнянні зі звичайним крохмальним реагентом більше на $25-30^{\circ}\text{C}$.

Ефективність впливу ККР на параметри бурового розчину оцінювали, порівнюючи її з ЕКР. Для проведення цих лабораторних досліджень спочатку готували буровий розчин на прісній воді, а потім проби реагентів. Для першої проби спочатку готували 8% водно-лужний розчин ЕКР. Порції розчину обробляли 8% водно-лужним розчином ЕКР у кількості 1% в перерахунку на суху речовину, перемішували

Таблиця 3 – Результати вимірювання параметрів розчину при різних концентраціях ККР

Концентрація ККР, %	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1
Показник фільтрації, см ³ /30 хв.	14	13	12	11	11	10	10	9
Умовна в'язкість, с	36	40	44	50	120	160	180	н.т.

Примітка: н.т. – стан обробленого бурового розчину, при якому він перестає витікати з отвору віскозиметра СПВ-5

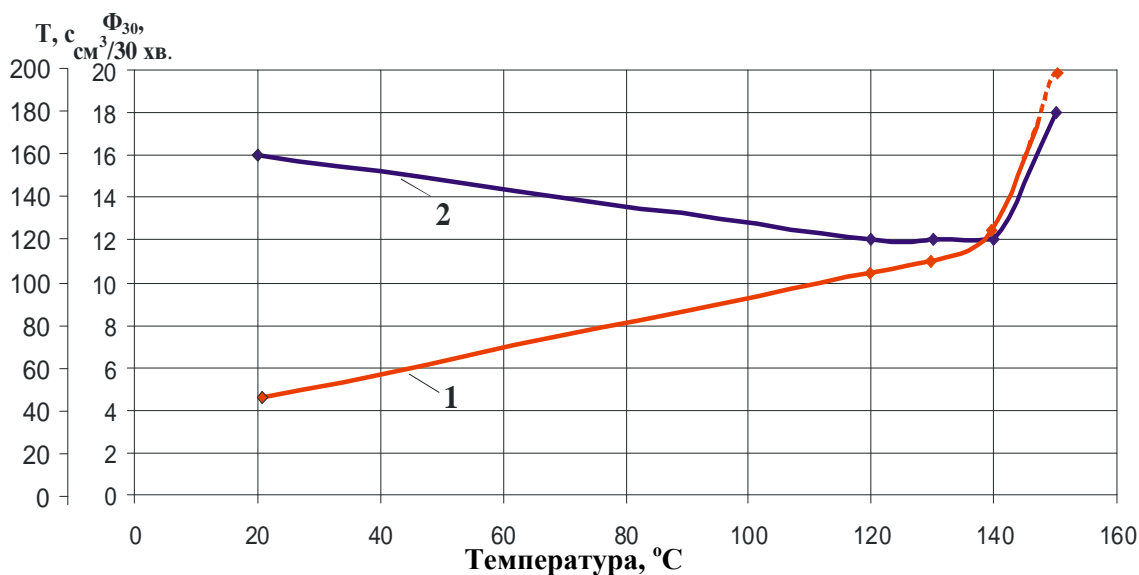


1 – умовна в'язкість; 2 – фільтрація

Рисунок 3 – Залежність фільтрації та умовної в'язкості бурового розчину від концентрації ККР

Таблиця 4 – Залежність параметрів бурового розчину від температури

Параметри розчину	Температура, °С				
	20	120	130	140	150
Фільтрація, см ³ /30 хв.	16	12	12	12	18
Умовна в'язкість, с	44	104	106	110	н.т.



1 – умовна в'язкість; 2 – фільтрація

Рисунок 4 – Залежність фільтрації та умовної в'язкості розчину від температури

Таблиця 5 – Результати оцінювання ефективності ККР і ЕКР

Параметри розчину	Вид обробки	
	1% (8% водного розчину) ЕКР	0,5% ККР
Фільтрація, см ³ /30 хв.	12	12
Умовна в'язкість, с	24	44

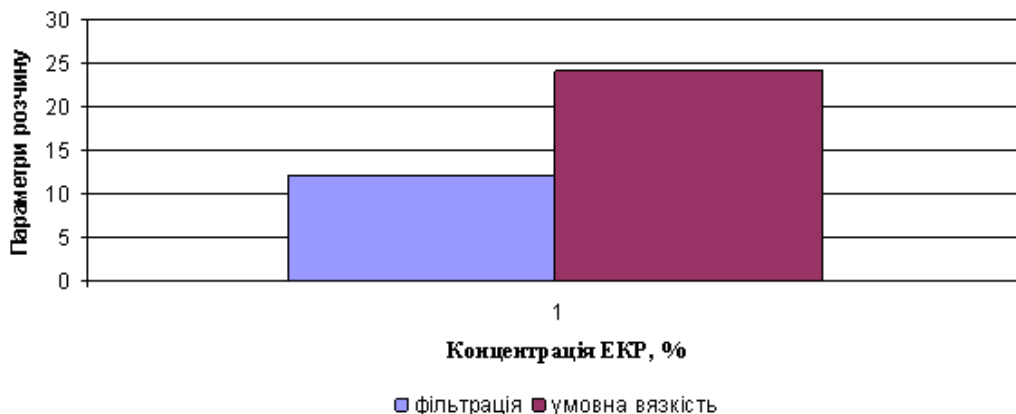


Рисунок 5 – Параметри розчину, обробленого 1% ЕКР у вигляді 8% водно-лужного розчину

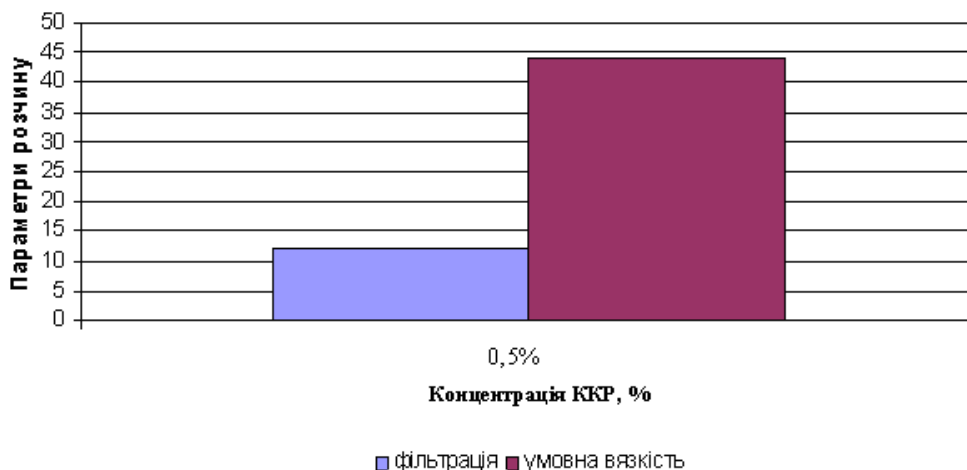


Рисунок 6 – Параметри розчину, обробленого 0,5% сухого ККР

протягом 30-35 хв. за температури $t=20^{\circ}\text{C}$ і вимірювали умовну в'язкість та фільтрацію бурового розчину, а результати заносили до табл. 5 та графічно зображали на рис. 5 та рис. 6.

Для другої проби використовували ККР у сухому вигляді. Порції розчину обробляли цим реагентом у кількості 0,5% в перерахунку на суху речовину, перемішували протягом 30-35 хв. за температури $t=20^{\circ}\text{C}$ і вимірювали умовну в'язкість та фільтрацію бурового розчину, а результати заносили до табл. 5 та графічно зображали на рис. 6.

Як бачимо з результатів вимірювання умовної в'язкості та фільтрації, наведених у табл. 5 та рис. 5 та рис. 6, порція бурового розчину, оброблена 8% водно-лужним розчином ЕКР у кількості 1%, мала такі параметри: фільтрація – 12 см³/30 хв., умовна в'язкість – 24 с, а порція бурового розчину, оброблена ККР у кількості 0,5%, мала наступні параметри: фільтрація – 12 см³/30 хв., умовна в'язкість – 44 с.

Ферментативну стійкість ККР оцінювали, порівнюючи її зі стійкістю ЕКР, шляхом експериментальних досліджень. Для цього приготували проби 10% водних розчинів цих реагентів та спостерігали за зміною їх структури протягом певного часу.

Розчин ЕКР через 1 добу почав набухати, збільшуватись поступово у об'ємі. У ньому спостерігали утворення бульбашок та виділення газу з неприємним запахом сірководню, що свідчило про розкладання реагенту під впливом мікрофлори навколишнього середовища.

Розчин ККР зберігав свої властивості без змін протягом 10 діб спостереження.

Отже, у результаті дослідів встановлено, що ЕКР втрачає свою стійкість через 1 добу, а ККР не змінював своїх властивостей протягом 10 діб спостереження, тобто, за своєю ферментативною стійкістю він аналогічний КМЦ.

Аналізуючи результати експериментальних досліджень, можна зробити висновок, що

ККР ефективніший за ЕКР. Це пояснюється тим, що, по-перше, ККР вводимо до бурового розчину у сухому вигляді, по-друге, ефективна концентрація ККР удвічі менша, по-третє, термостійкість ККР на 20-25 °С вища, по-четверте, ККР є більш стійким до дії мікрофлори навколишнього середовища порівняно з ЕКР.

Після проведення серії лабораторних досліджень, пов'язаних із розробкою складу карбоксильного крохмального реагента, зроблено наступні висновки:

1. Розроблено спосіб отримання ККР, який можна описати такими хімічними реакціями:

- мерсеризації;
- етерифікації.

2. Розроблено склад ККР, до якого входять 10 частин ЕКР, 2,5÷3,0 частини КОН та 1,0÷1,5 частини МХОК.

3. Підвищено межу термостійкості ККР до 140°C.

4. Підвищено ферментативну стійкість ККР.

5. ККР значно ефективніший від ЕКР. Отриманий реагент розчинний у воді, ефективна концентрація удвічі нижча в перерахунку на суху речовину; межа термостійкості та ферментативна стійкість ККР вища.

Література

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

2 Рябоконе С.А. Технологические жидкости для заканчивания и ремонта скважин / С.А. Рябоконе. – Краснодар, 2002. – 274 с.

3 Ластухін Ю.О. Органічна хімія / Ю.О. Ластухін, С.А. Воронов. – Львів: Центр Європи, 2006. – 868 с.

4 Патент 28686 Україна, МПК⁵ С 09 К 8/02. Карбоксильний крохмальний реагент / М.І. Оринчак, О.С. Бейзик, М.М. Оринчак – № 200704897; заявл. 03.05.2007; опубл. 25.12.2007. Бюл. № 21. – 5 с.

5 Губський Ю.І. Біоорганічна хімія / Ю.І. Губський. – Київ-Вінниця: Нова книга, 2007. – 432 с.

6 Городнов В.Д. Буровые растворы / В.Д. Городнов. – М.: Недра. – 1985. – 206 с.

Стаття надійшла до редакційної колегії

17.05.12

*Рекомендована до друку професором
Коцкуличем Я.С.*